



Thèse

1897

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Effets thermiques produits par les mélanges de liquide organiques ; Sur
une formule de M. Bertrand : $\rho = G [(T \text{ moins } \gamma \text{ sur } T) \text{ puissance } n]$

Dutoit, Paul

How to cite

DUTOIT, Paul. Effets thermiques produits par les mélanges de liquide organiques ; Sur une formule de M. Bertrand : $\rho = G [(T \text{ moins } \gamma \text{ sur } T) \text{ puissance } n]$. Doctoral Thesis, 1897. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27233

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27233>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27233](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27233)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAUL DUTOIT

1^{re} THÈSE: EFFETS THERMIQUES PRODUITS PAR LES MÉLANGES DE
LIQUIDES ORGANIQUES.

2^{me} THÈSE: SUR UNE FORMULE DE M. BERTRAND: $p = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^n$

LAUSANNE

IMPRIMERIE CH. VIRET-GENTON

—
1897

La Faculté des Sciences autorise l'impression des présentes thèses, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Pour le Doyen :
Prof. D^r R. CHODAT,
secrétaire.

Genève, le 18 février 1897.



A

Monsieur Philippe-A. Guye,

Professeur de chimie à l'Université de Genève.

Hommage de reconnaissance.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, sous la direction de M. le professeur Ph.-A. Guye.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le professeur Ph.-A. Guye ma sincère reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me donner et pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoigné pendant le cours de ce travail.

PREMIÈRE THÈSE

EFFETS THERMIQUES

PRODUITS PAR LES

MÉLANGES DE LIQUIDES ORGANIQUES

On sait que les propriétés physiques des mélanges de liquides organiques ne suivent jamais exactement la loi de Wœstyn. La densité, les tensions de vapeur, la réfraction moléculaire, la capillarité, le pouvoir rotatoire, la compressibilité, etc., etc., ont des valeurs légèrement supérieures ou inférieures à celles calculées par la règle des mélanges, sans que l'on puisse prévoir le sens ni la grandeur de ces différences.

Il est vrai que les observations que l'on possède sur les dissolutions de liquides organiques, ne réagissant pas entre eux, sont peu nombreuses. Les mélanges étudiés principalement sont ceux contenant des corps usuels (eau, alcools, acide acétique) qui, à cause de leurs fonctions hydroxylées, peuvent donner lieu à plusieurs phénomènes chimiques tels que la formation d'hydrates, la dissociation, la polymérisation ou la dépolymérisation.

La dissolution d'un liquide dans un autre produit presque toujours un dégagement ou une absorption de chaleur.

La connaissance de ces effets thermiques et des changements de volume qui les accompagnent, constitue le seul moyen d'apprécier les variations d'énergie produites par le mélange des deux liquides. Cependant, dans cet ordre de recherches encore, les observations sont très peu nombreuses ; elles ont conduit à considérer l'effet thermique produit par un mélange comme la somme de deux effets différents : 1^o une absorption de chaleur due au phénomène physique de la dissolution ; 2^o un dégagement de chaleur dû à l'affinité chimique exercée entre les corps.

En raison de l'insuffisance des données expérimentales à l'appui de cette double conclusion, que divers faits semblent du reste contredire, j'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à déterminer les chaleurs de dissolution de liquides organiques, et que ces nouvelles observations pourraient contribuer à éclaircir la question, encore si peu avancée, des propriétés physiques des mélanges.

CHAPITRE I

HISTORIQUE

Abaschew¹ paraît être le premier qui ait remarqué que les mélanges de liquides organiques sont accompagnés d'un changement de température. Il a trouvé ces change-

¹ *Abaschew*. Sur la dissolution des liquides. Moscou 1857.

ments négatifs pour les mélanges de térébenthène avec l'acétate d'éthyle, le benzène et le chloroforme, d'acétate d'éthyle avec l'alcool et le benzène; positifs pour les mélanges de chloroforme avec l'acétate d'éthyle, l'acide acétique et le benzène; nuls pour les mélanges d'alcool et de chloroforme.

La précision de ces mesures, dont je n'ai du reste eu connaissance que par un extrait¹, paraît avoir été dépassée par des recherches ultérieures.

Favre et du Queylar² puis Favre³ seul ont déterminé, au moyen du calorimètre à mercure, les effets thermiques négatifs dus aux mélanges d'alcools de la série grasse entre eux, d'alcool et d'acide acétique, d'acide acétique et d'eau; et les effets positifs de mélanges d'eau avec l'alcool éthylique et la glycérine.

MM. Bussy et Buignet⁴ ont mesuré les changements de température produits par la dissolution d'alcool dans l'eau, le sulfure de carbone, l'éther et le chloroforme, et de sulfure de carbone dans le chloroforme et l'éther.

M. Berthelot⁵ a donné les chaleurs de dissolution dans un grand excès d'eau, de plusieurs acides, alcools et éthers de la série grasse; ces valeurs sont toutes positives, cependant M. Berthelot mentionne que « les effets thermiques dus au mélange de deux liquides varient de grandeur, et parfois même de signe, suivant les proportions relatives et la température. »

M. Alexejew⁶ a étudié les mélanges d'eau et d'alcools de

¹ Jahrs. Liebig et Kopp. 1858.

² Favre et du Queylar (C. R. 50, 1152).

³ Favre (C. R. 51, 316; 59, 783).

⁴ Bussy et Buignet (Ann. ch. ph. 4^e série t. 4, p. 5).

⁵ Berthelot, Mécanique chimique, Paris 1879, Tome I, p. 515.

⁶ Alexejew (Wied. Ann. 28, 305-338).

la série grasse qui offrent cette particularité de donner une absorption ou un dégagement de chaleur suivant que l'alcool ou l'eau est en excès.

L'auteur explique ce phénomène par la formation d'hydrates, stables seulement en présence d'un grand excès d'eau. Ce fait, et quelques observations sur des mélanges d'eau et de triéthylamine, d'aniline et de benzène, de benzène et de toluène, d'eau et d'aniline, le conduisent à expliquer les changements de température en admettant « 1° que la formation d'une combinaison chimique entre les liquides est accompagnée d'un effet thermique positif et 2° que le phénomène de la dissolution est accompagné d'un effet négatif ».

Ces conclusions sont aussi celles que Favre, puis Bussy et Buignet avaient déduites de leurs expériences.

M. Guthrie¹ a cru remarquer que les mélanges de liquides qui donnent lieu à une contraction sont accompagnés d'une élévation de température, et réciproquement; mais, comme M. Linebarger l'a montré, cette généralisation s'appuie sur un trop petit nombre d'expériences et est en contradiction avec les faits.

Dernièrement M. C.-E. Linebarger², dont le mémoire paru en mai de cette année ne m'est malheureusement parvenu qu'au moment où j'achevais ce travail, a publié le résultat de quelques mesures d'effets thermiques effectuées au moyen d'un calorimètre à glace Bunsen.

Les mélanges étudiés sont toluène avec benzène bromé, benzène chloré, éther éthylique, iodure d'éthyle, sulfure de carbone, chloroforme, tétrachlorure de carbone; chloro-

¹ Guthrie, (Phil. Mag. (5) f. 18, 495) 1884.

² Linebarger Phys. Review (III, 418) 1896.

forme avec tétrachlorure de carbone et iodure d'éthyle avec éther éthylique.

M. Linebarger ne conclut pas sur la cause générale qui provoque les changements de température au moment du mélange, mais admet que l'absorption de chaleur considérable qui accompagne la dissolution du toluène dans le sulfure de carbone est due à la dépolymérisation de ce dernier.

Dans un mémoire précédent sur les tensions de vapeur de mélanges de liquides organiques¹, M. Linebarger avait déjà montré que les mélanges qui sont accompagnés d'un effet thermique très faible sont aussi ceux dont les tensions de vapeur sont indépendantes de la température, c'est à dire dont le rapport $p' : p$ conserve la même valeur aux différentes températures (p' = tension de vapeur de la solution ; p = tension de vapeur du dissolvant).

Pour compléter cet exposé historique, il conviendrait de mentionner les travaux de S^{te} Claire Deville, Jamin, Margnac, Hess, Thomsen, Graham, Dupré, Mendéléef, Pickering, etc., portant sur des mélanges d'eau avec l'acide sulfurique ou l'alcool.

Nous n'insistons pas autrement sur ces mélanges, dans lesquels la chaleur dégagée par une réaction chimique évidente masque entièrement le phénomène de la dissolution.

¹ *Linebarger*, Journ. of Am. Ch. Soc. t. XVII, p. 49, 1895.

CHAPITRE II

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Deux méthodes permettent de déterminer les effets thermiques produits en mélangeant des liquides. La plus simple est la méthode calorimétrique qui donne directement des valeurs en calories, mais a l'inconvénient d'être peu sensible pour les petits effets thermiques. L'autre est basée sur la mesure des changements de température au moment du mélange et doit être complétée par la mesure de la chaleur spécifique du mélange. J'ai employé cette dernière méthode en utilisant un dispositif analogue à celui de M. Ostwald pour la mesure des chaleurs de neutralisations ; voici d'ailleurs la description de l'appareil :

Dans l'éprouvette A, dont la partie supérieure est en verre renforcé et la partie inférieure en verre soufflé très mince, sont retenus, au moyen d'un bouchon de liège fermant hermétiquement, un thermomètre au $\frac{1}{10}$ et l'éprouvette B fermée également par un bouchon de liège ; une tige de verre traverse ce dernier. Le liquide le moins dense est pesé dans l'éprouvette A, l'autre dans l'éprouvette B ; puis tout l'appareil est entouré d'une double enveloppe protectrice.

Quand les deux liquides sont à la même température et que le thermomètre reste stationnaire quelques minutes, ce qui arrive généralement après $1\frac{1}{2}$ -2 heures, on casse le fond de l'éprouvette B en appuyant sur la tige et l'on

agite rapidement l'appareil en même temps que l'on suit la marche du thermomètre.

Il est nécessaire que le fond de l'éprouvette B soit excessivement mince et qu'il cède au plus petit choc. Je me suis assuré en mélangeant de l'eau avec de l'eau que le choc ne produit pas d'élévation de température appréciable.

Deux appareils de grandeur différente ont été employés, l'un contenant environ 60 cm³ de liquide, l'autre 10-15 cm³. En répétant plusieurs fois la même mesure, les observations différaient entr'elles de 0°01-0°02 avec le grand appareil et de 0°03 - 0°05 avec le petit.

Les changements de température observés devraient être corrigés en tenant compte du rayonnement et du poids de verre en contact avec le liquide.

La correction due au rayonnement est probablement très faible, la lecture du thermomètre se faisant quelques secondes après le mélange, il est du reste difficile de l'évaluer un peu exactement.

L'autre correction est plus importante. Si l'on appelle P le poids total du mélange, *c* sa chaleur spécifique, *p* le poids en eau de la partie immergée du thermomètre et du verre en contact avec le liquide, *a'* le changement de température lu au thermomètre et *a* le changement réel, celui-ci sera :

$$a = \frac{(P_c + p) a'}{P_c}$$

La valeur de cette correction dépend de l'exactitude avec laquelle est déterminé le terme *p* ; je l'ai évalué à 1.3 gr. pour le grand appareil et à 0.4 gr. pour le petit. Cette correction est cependant très incertaine, en ce sens qu'elle dépend de la vitesse avec laquelle s'effectue le mélange. Si

l'on agite le flacon de manière à produire le mélange dans le temps le plus court possible, le liquide vient mouiller les éprouvettes de verre au-dessus de la zone à laquelle il affleure au repos, la correction p est alors trop petite. Si pour éviter cet écueil on supprime toute agitation brusque, on peut bien obtenir une valeur de p qui sera plus exacte, mais cette exactitude est illusoire, car, le mélange s'effectuant beaucoup plus lentement, la correction due au rayonnement n'est plus négligeable. On pourrait évidemment l'estimer par la méthode des observations successives employée en calorimétrie, mais comme il importait avant tout d'obtenir un grand nombre d'observations de façon à pouvoir s'orienter dans le sujet, on a préféré faire abstraction complète de ces deux corrections en cherchant à opérer dans des conditions qui les réduisent au minimum. On y parvient 1° en agitant vivement le mélange de suite après avoir cassé l'éprouvette intérieure et 2° en employant un thermomètre à réservoir très petit et des appareils en verre très mince, notamment dans les parties qui sont mouillées par les liquides en expérience.

Néanmoins toutes les observations faites dans ces conditions donneront des effets thermiques trop petits en valeur absolue (d'environ $1/20$ d'après les conditions générales des expériences).

Dans le but de contrôler la précision du procédé rapide employé, un certain nombre de mesures ont été effectuées dans un calorimètre en suivant exactement les prescriptions recommandées par M. Berthelot; les changements de température ont été évalués à 0°001 près et toutes les corrections faites; mais la méthode a l'inconvénient d'exiger une grande quantité de liquide et de n'être pas applicable aux corps volatils.

Les mesures faites dans ces conditions sur l'aniline et le nitrobenzène ont donné des résultats qui concordent bien avec ceux obtenus au moyen du dispositif décrit plus haut ; ce dernier peut donc être considéré comme suffisamment exact pour le but qu'on se proposait.

L'étude des effets thermiques produits par le mélange de deux liquides a été complétée par la détermination des changements de volume qui les accompagnent.

Les densités ont été prises dans deux ballons à col étroit (2^{mm}), d'une contenance de 40^{cm}³ et 25^{cm}³, dont le volume a été vérifié quelquefois pendant le cours des expériences. La température du bain était maintenue constante à 0°05° près.

Les densités des liquides purs sont la moyenne de deux observations, différant entre elles en moyenne de 1-2 unités de la 5^{me} décimale ; elles sont rapportées à l'eau à 4°.

Les plus grands soins ont été donnés à la préparation des mélanges, le corps le plus volatil étant pesé en dernier lieu aussi rapidement que possible ; malgré ces précautions les erreurs sur la densité des mélanges sont de plusieurs unités de la 5^{me} décimale ; la 4^{me} décimale peut cependant être regardée comme exacte.

Les pesées ont été ramenées au vide et à la température de 0°.

Les 7 corps qui ont été mélangés entre eux en diverses proportions étaient d'un degré de pureté variable, comme on peut s'en rendre compte par le tableau suivant :

Benzène (du commerce, sans thiophène, cristallisé jusqu'à point de fusion constant).

Toluène (redistillé sur du sodium).

Aniline (» » »).

Nitrobenzène, cristallisé jusqu'à point de fusion constant.

Diméthylaniline, du commerce.

O. Tolidine »

Bromure d'éthylène, purifié par cristallisation et séché.

Tandis que des traces d'impuretés dans les composants n'ont presque aucune influence sur les changements de volume du mélange, elles en ont une relativement plus considérable sur les effets thermiques. Cette influence est particulièrement sensible dans le cas de l'aniline, de l'o. toluidine et de la diméthylaniline, qui absorbent facilement de l'eau. Les mesures faites immédiatement après la distillation ont toujours donné des valeurs plus faibles que celles faites après un certain temps.

Je me propose de rechercher ultérieurement dans quelles limites les impuretés qui pouvaient exister dans ces trois derniers corps ont influé sur les effets thermiques produits par leurs mélanges.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Chaque série de mélanges comporte deux tables, l'une pour les changements de volume, l'autre pour les effets thermiques.

La première table contient :

1° La composition centésimale en poids du mélange.

2° La composition centésimale moléculaire.

3° La densité calculée en admettant que le volume du mélange soit la somme des volumes des composants et qui est donnée par la formule

$$D = \frac{(p + p') dd'}{pd' + p'd}$$

où p, p' sont les poids et d, d' les densités des deux liquides composants.

4° Les densités observées.

5° Les différences entre les densités calculées et observées.

La deuxième table contient :

1° et 2° La composition centésimale et moléculaire des mélanges.

3° Les changements de température observés (sans corrections).

4° Les chaleurs spécifiques calculées¹.

5° Les effets thermiques, en petites calories, produits par la formation de 100 gr. de mélange.

¹ Les chaleurs spécifiques ont été calculées par la règle des mélanges, en supposant que chaque liquide exerce une influence proportionnelle à sa quantité.

Les travaux de Schüller¹, Alexejew², et Perrot³, montrent que c'est bien ce qui se passe dans le cas de corps ne réagissant pas entre eux.

Les chaleurs spécifiques du benzène, du toluène, de l'aniline, de l'o. toluidine et de la diméthylaniline sont empruntées aux travaux de Schiff⁴; elles concordent avec celles qui ont été déterminées par MM. van Reis et Perrot.

Les valeurs de la chaleur spécifique du nitrobenzène étant moins concordantes, j'ai fait un certain nombre de déterminations au moyen d'un calorimètre à eau de Marignac. Les mesures ont été effectuées en suivant les modifications proposées par M. Perrot⁵ et ont conduit au chiffre de 0.351 pour la chaleur spécifique du nitrobenzène à 25°, chiffre très voisin de celui trouvé par Regnault.

¹ Schüller, (Pogg. Ann. p. 210), 1874.

² Alexejew, (Wied. Ann. 28, 322).

³ Perrot, (Arch. sn. ph. nat. 32, p. 337).

⁴ Schiff, (Zeit. phys. ch. 1, 376).

⁵ Perrot, loc. cit. p. 145.

TABLE I

Densités de mélanges d'aniline et de o. toluidine.

Température : 20°.

Compos. centésimale C ^o H ⁷ N		Compos. moléculaire C ⁷ H ⁷ N		Densités calculées	Densités observées	Différences
0.000	100.000	0.00	100.00			
33.826	66.174	37.03	62.97	1.0070	1.0067	+ 0.0003
49.200	50.800	52.73	47.27	1.0103	1.0099	+ 0.0004
64.307	35.693	67.46	32.54	1.0137	1.0134	+ 0.0003
80.292	19.708	82.41	17.59	1.0172	1.0170	+ 0.0002
100.000	0.000	100.00	0.00	—	1.02159	—

TABLE II

Effets thermiques produits par des mélanges d'aniline et d'o. toluidine.

Température : 14°. Poids de mélange : 15 gr. env.

Composition centésimale C ^o H ⁷ N		Composition moléculaire C ⁷ H ⁷ N		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermi- ques
0.0	100.0	0.0	100.0			
28.6	71.4	31.5	68.5	— 0.06	0.480	— 2.5
35.4	64.6	38.7	61.3	— 0.08	0.480	— 3.8
57.3	42.7	60.7	39.3	— 0.11	0.480	— 5.3
80.3	19.7	82.4	17.6	— 0.04	0.480	— 1.9
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.480	—

TABLE III

Densités de mélanges d'aniline et de toluène.

Température : 20°.

Composit. centésimale C ^o H ⁷ N		Composit. molécul. C ⁷ H ⁸		Dens. calc.	Dens. obs.	Différences
0.000	100.000	0.00	100.00			
14.384	85.616	14.25	85.75	0.8852	0.8856	— 0.0004
19.876	80.124	19.70	80.30	0.8928	0.8934	— 0.0006
40.006	59.994	39.75	60.25	0.9220	0.9231	— 0.0011
40.722	59.278	40.46	59.54	0.9231	0.9243	— 0.0012
60.174	39.826	59.91	40.09	0.9532	0.9549	— 0.0017
60.254	39.746	60.00	40.00	0.9534	0.9550	— 0.0016
69.106	30.894	68.87	31.13	0.9678	0.9691	— 0.0013
77.558	22.442	77.37	22.63	0.9819	0.9832	— 0.0013
80.062	19.938	79.89	20.11	0.9862	0.9872	— 0.0010
100.000	0.000	100.00	0.00	—	1.02159	—

TABLE IV

Effets thermiques produits par des mélanges d'aniline et de toluène.

Température : 18°. Poids de mélange : 40 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ^o H ^o N	C ^o H ^o	C ^o H ^o N	C ^o H ^o			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.402	—
5.2	94.8	5.1	94.9	— 1.27	0.406	— 51.6
9.4	90.6	9.3	90.7	— 2.10	0.409	— 85.9
19.9	80.1	19.7	80.3	— 3.65	0.418	— 152.6
20.3	79.7	20.1	79.9	— 3.69	0.418	— 154.2
40.0	60.0	39.7	60.3	— 4.64	0.434	— 201.4
40.7	59.3	40.5	59.5	— 4.62	0.435	— 201.0
60.2	39.8	59.9	40.1	— 4.18	0.451	— 188.5
60.3	39.7	60.0	40.0	— 4.17	0.451	— 188.1
68.4	31.6	68.2	31.8	— 3.68	0.457	— 168.2
69.1	30.9	68.9	31.1	— 3.66	0.458	— 167.6
80.1	19.9	79.9	20.1	— 2.58	0.467	— 120.5
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.483	—

TABLE V

Densités de mélanges de toluène et de nitrobenzène.

Température : 15°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densités calculées	Densités observées	Différences
C ^o H ^o	C ^o H ^o NO ²	C ^o H ^o	C ^o H ^o NO ²			
0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.20807	—
17.144	82.856	21.67	78.33	1.1327	1.1344	— 0.0017
45.179	54.821	52.42	47.58	1.0279	1.0307	— 0.0028
49.049	50.981	56.25	43.75	1.0150	1.0178	— 0.0028
68.447	31.553	74.36	25.64	0.9545	0.9569	— 0.0024
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.87034	—

Des densités de mélanges de toluène et de nitrobenzène à 25/25 ont été prises par M. Linebarger¹; elles sont consignées dans le tableau suivant :

0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.20200	—
15.400	84.600	19.57	80.43	1.1333	1.1352	— 0.0019
37.410	62.590	44.41	51.59	1.0479	1.0508	— 0.0029
70.957	29.043	76.55	23.45	0.9399	0.9424	— 0.0025
87.796	12.204	90.58	9.42	0.8937	0.8948	— 0.0011
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.86288	—

¹ Linebarger (*Am. ch. I. 7. 18, 444*).

TABLE VI

Effets thermiques produits par des mélanges de toluène et de nitrobenzène.

Température : 15°. Poids de mélange : 30 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁶	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ⁶ H ⁶	C ⁶ H ⁵ NO ²			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.349	—
22.7	77.3	28.2	71.8	— 0.96	0.361	— 34.7
36.2	63.8	43.1	56.9	— 1.11	0.367	— 40.7
41.6	58.4	48.8	51.2	— 1.13	0.370	— 41.8
46.8	53.2	54.0	46.0	— 1.15	0.373	— 42.9
54.4	45.6	61.5	38.5	— 1.06	0.377	— 40.0
63.6	36.4	70.0	30.0	— 0.97	0.381	— 37.0
77.1	22.9	81.8	18.2	— 0.69	0.388	— 26.8
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.400	—

TABLE VII

Densités de mélanges de benzène et de nitrobenzène.

Température : 15°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densités calculées	Densités observées	Différences
C ⁶ H ⁶	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ⁶ H ⁶	C ⁶ H ⁵ NO ²			
0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.20807	—
28.340	71.660	38.41	61.59	1.0944	1.0952	— 0.0008
43.515	56.485	54.85	45.15	1.0419	1.0430	— 0.0011
58.691	41.309	69.14	30.86	0.9942	0.9952	— 0.0010
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.88400	—

Des densités de mélanges de benzène et de nitrobenzène à 25/25 ont été prises par M. Linebarger¹; elles sont consignées dans le tableau suivant :

0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.20200	—
14.394	85.606	20.96	79.04	1.14105	1.14200	— 0.00095
37.610	62.390	48.74	51.26	1.0548	1.0562	— 0.0014
80.053	19.947	86.36	13.64	0.9266	0.9276	— 0.0010
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.87661	—

¹ Loc. cit.

TABLE VIII

Effets thermiques produits par des mélanges de benzène et de nitrobenzène.

Température : 15°5. Poids de mélange : 15 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁶	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ⁶ H ⁶	C ⁶ H ⁵ NO ²			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.349	—
12.1	87.9	17.8	82.2	— 0.77	0.355	— 27.3
30.4	69.6	40.8	59.2	— 1.48	0.365	— 54.0
41.9	58.1	53.2	46.8	— 1.58	0.370	— 58.5
54.2	45.8	65.1	34.9	— 1.45	0.377	— 54.7
77.5	22.5	84.5	15.5	— 0.82	0.388	— 31.8
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.400	—

TABLE IX

Densités de mélanges de benzène et d'o. toluidine.

Température : 15°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densités calculées	Densités observées	Différences
C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁷ N	C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁷ N			
0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.00314	—
38.936	61.064	46.66	53.34	0.9530	0.9540	— 0.0010
49.287	50.713	57.14	42.86	0.9405	0.9418	— 0.0013
58.891	41.109	66.27	33.73	0.9293	0.9304	— 0.0011
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.88380	—

TABLE X

Effets thermiques produits par des mélanges de benzène et d'o. toluidine.

Température : 18°5 Poids de mélange : 15 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁷ N	C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁷ N			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.484	—
25.7	74.3	32.2	67.8	— 2.00	0.463	— 93
40.8	59.2	48.6	51.4	— 2.74	0.451	— 124
46.0	54.0	53.9	46.1	— 3.02	0.447	— 135
51.7	48.3	59.5	40.5	— 3.16	0.442	— 140
67.9	32.1	74.4	25.6	— 2.86	0.429	— 123
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.403	—

TABLE XI

Densités de mélanges de toluène et d'o. toluidine.

Température : 22°.

Composit. centésimale C ⁷ H ⁸		Composit. molécul. C ⁷ H ⁸ N		Densités calculées	Densités observées	Différences
0.000	100.000	0.00	100.00	—	0.99743	
25.198	74.802	28.15	71.85	0.9600	0.9608	— 0.0008
60.262	39.738	63.82	36.18	0.9124	0.9131	— 0.0007
74.887	25.113	77.62	22.92	0.8939	0.8946	— 0.0007
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.86387	—

TABLE XII

Effets thermiques produits par des mélanges de toluène et d'o. toluidine ¹.

Température : 16°. Poids de mélange : 15 gr. env.

Composition centésimale C ⁷ H ⁸		Composition moléculaire C ⁷ H ⁸ N		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermi- ques
0.0	100.0	0.0	100.0			
33.3	66.7	36.7	63.3	— 2.81	0.455	— 128
40.4	59.6	44.1	55.9	— 3.18	0.449	— 143
46.0	54.0	49.8	50.2	— 3.47	0.444	— 154
58.5	41.5	62.1	37.9	— 3.43	0.434	— 149
68.3	31.7	71.5	28.5	— 3.30	0.426	— 141
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.400	—

Température : 14°. Poids de mélange : 15 gr. env.

46.0	54.0	49.8	50.2	— 3.30	0.444	— 147
58.5	41.5	62.1	37.9	— 3.23	0.434	— 140
68.3	31.7	71.5	28.5	— 3.08	0.426	— 131

TABLE XIII

Densités de mélanges d'aniline et de nitrobenzène.

Température : 20°.

Composit. centésimale C ⁶ H ⁷ N		Composit. molécul. C ⁶ H ⁷ N		Densités calculées	Densités observées	Différences
0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.20340	
25.648	74.352	31.31	68.69	1.1510	1.1480	+ 0.0030
51.441	48.559	58.35	41.65	1.1024	1.0993	+ 0.0031
69.102	30.898	74.73	25.27	1.0716	1.0688	+ 0.0028
87.571	12.429	90.31	9.69	1.0412	1.0398	+ 0.0014
100.000	0.000	100.00	0.00	—	1.02159	—

¹ Les mesures à 14° ont été effectuées sur de la toluidine fraîchement préparée et séchée, les mesures à 16° sur la même toluidine, mais trois mois plus tard. La grande différence qu'il y a entre les deux séries de mesures

TABLE XIV

Effets thermiques produits par des mélanges d'aniline et de nitrobenzène.

Température : 19°5. Poids de mélange : 15 gr. environ.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁵ N	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ⁶ H ⁵ N	C ⁶ H ⁵ NO ²			
0.0	100.0	0.0	0.0	—	0.351	—
17.4	82.6	22.0	78.0	— 1.30	0.374	— 48.6
30.5	69.5	36.7	63.3	— 1.79	0.392	— 70.2
52.0	48.0	58.9	41.1	— 2.41	0.421	— 101.5
62.1	37.9	68.4	31.6	— 2.17	0.434	— 94.2
67.4	32.6	73.2	26.8	— 1.88	0.441	— 82.9
88.1	11.9	90.7	9.3	— 1.06	0.461	— 48.9
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.485	—

TABLE XV

Densités de mélanges d'o. toluidine et de nitrobenzène.

Température : 20°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densités calculées	Densités observées	Différences
C ⁶ H ⁵ N	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ⁶ H ⁵ N	C ⁶ H ⁵ NO ²			
0.000	100.000	0.00	100.00	—	1.20340	—
58.140	41.860	61.49	38.51	1.0755	1.0741	+ 0.0014
65.937	34.063	68.99	31.01	1.0604	1.0592	+ 0.0012
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.99915	—

TABLE XVI

Effets thermiques produits par les mélanges d'o. toluidine et de nitrobenzène.

Température : 19°5. Poids de mélange : 15 gr. environ.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁵ N	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ⁶ H ⁵ N	C ⁶ H ⁵ NO ²			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.351	—
19.7	80.3	22.0	78.0	— 0.76	0.377	— 28.6
25.7	74.3	28.6	71.4	— 0.86	0.385	— 33.1
40.5	59.5	43.9	56.1	— 0.93	0.405	— 37.7
51.6	48.4	55.1	44.9	— 0.97	1.421	— 40.8
73.9	26.1	76.5	23.5	— 0.54	0.450	— 24.3
86.1	13.9	87.7	12.3	— 0.31	0.466	— 14.4
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.485	—

provient peut-être d'une cause accidentelle (absorption d'eau par la toluidine); cependant, il est possible qu'elle provienne d'un changement moléculaire de la toluidine.

TABLE XVII

Densité d'un mélange d'o. toluidine et de diméthylaniline.

Température : 15°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densités calculées	Densités observées	Différences
C ⁷ H ⁹ N	C ⁸ H ¹¹ N	C ⁷ H ⁹ N	C ⁸ H ¹¹ N			
0.000	100.000	0.00	100.00	—	0.95997	—
51.577	48.423	54.64	45.36	0.9818	0.9814	+ 0.0004
100.000	0.000	100.00	0.00	—	1.00314	—

TABLE XVIII

Effets thermiques produits par des mélanges de o. toluidine et de diméthylaniline.

Température : 19°8. Poids de mélange : 10 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁷ H ⁹ N	C ⁸ H ¹¹ N	C ⁷ H ⁹ N	C ⁸ H ¹¹ N			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.420	—
24.9	75.1	27.3	72.7	- 0.78	0.436	- 34
50.3	49.7	53.7	46.3	- 1.28	0.453	- 58
75.0	25.0	77.2	22.8	- 0.66	0.469	- 31
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.485	—

TABLE XIX

Densités de mélanges de benzène et de toluène.

Température : 20°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densités calculées	Densités observées	Différences
C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁸	C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁸			
0.000	100.000	100.00	100.00	—	0.86574	—
23.451	76.549	26.54	73.46	0.8689	0.8684	+ 0.0005
50.524	49.476	54.64	45.36	0.8726	0.8718	+ 0.0008
78.813	21.187	81.44	18.56	0.8765	0.8761	+ 0.0004
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.87948	—

Des densités de mélanges de benzène et de toluène à 25/25 ont été prises par M. Linebarger ; elles sont consignées dans le tableau suivant :

0.000	100.000	0.00	100.00	—	0.86288	—
10.990	89.010	12.72	87.28	0.8645	0.8643	+ 0.0001
30.558	69.442	34.23	65.77	0.8671	0.8664	+ 0.0007
51.920	48.080	56.02	43.98	0.8700	0.8692	+ 0.0008
66.433	33.567	70.00	30.00	0.8720	0.8714	+ 0.0006
91.556	8.444	92.75	7.25	0.8755	0.8753	+ 0.0002
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.87661	—

TABLE XX

Effets thermiques produits par des mélanges de benzène et de toluène.

Température : 14°. Poids de mélange : 40 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁸	C ⁶ H ⁶	C ⁷ H ⁸			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.397	—
26.8	73.2	30.1	69.9	— 0.29	0.397	— 11.5
30.0	70.0	33.7	66.3	— 0.31	0.397	— 12.3
33.6	66.4	37.3	62.7	— 0.34	0.397	— 13.5
50.5	49.5	54.6	45.4	— 0.36	0.397	— 14.3
51.6	48.4	55.7	44.3	— 0.36	0.397	— 14.3
62.6	37.4	66.4	33.6	— 0.32	0.397	— 12.7
67.4	32.6	71.9	29.1	— 0.27	0.397	— 10.7
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.397	—

TABLE XXI

Densité d'un mélange de benzène et de diméthylaniline.

Température : 15°.

Composit. centésimale		Composit. molécul.		Densité calculée	Densités observées	Différence
C ⁶ H ⁶	C ⁸ H ¹¹ N	C ⁶ H ⁶	C ⁸ H ¹¹ N			
0.000	100.000	0.00	100.00	—	0.95998	—
50.176	49.824	60.97	39.03	0.9202	0.9198	+ 0.0004
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.88379	—

TABLE XXII

Effets thermiques produits par des mélanges de benzène et de diméthylaniline.

Température : 14°. Poids de mélange : 12 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermiques
C ⁶ H ⁶	C ⁸ H ¹¹ N	C ⁶ H ⁶	C ⁸ H ¹¹ N			
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.415	—
28.7	71.3	38.4	61.6	— 0.50	0.410	— 20.5
48.8	51.2	59.7	40.3	— 0.71	0.407	— 28.9
65.3	34.7	74.5	25.5	— 0.40	0.403	— 16.2
100.0	0.0	100.0	0.0	—	0.398	—

TABLE XXIII

Densités de mélanges de toluène et de diméthylaniline.

Température : 20°.

Composit. centésimale C ⁷ H ⁸ C ⁸ H ¹¹ N		Composit. molécul. C ⁷ H ⁸ C ⁸ H ¹¹ N		Densités calculées	Densités observées	Différences
0.000	100.000	0.00	100.00	—	0.95401	—
48.319	51.681	55.15	44.85	0.9082	0.9093	— 0.0011
49.318	50.682	56.14	43.86	0.9073	0.9082	— 0.0009
100.000	0.000	100.00	0.00	—	0.86387	—

TABLE XXIV

Effets thermiques produits par des mélanges de toluène
et de diméthylaniline.

Température : 16°. Poids de mélange : 20 gr. env.

Composition centésimale C ⁷ H ⁸ C ⁸ H ¹¹ N		Composition moléculaire C ⁷ H ⁸ C ⁸ H ¹¹ N		Changements de température	Chaleurs spécifiques	Effets thermi- ques
0.0	100.0	0.0	100.0	—	0.420	—
22.4	77.6	27.5	72.5	— 0.33	0.416	— 13.7
52.5	47.5	59.2	40.8	— 0.39	0.412	— 16.1
73.3	26.7	78.2	21.7	— 0.34	0.408	— 13.9
100.0	0.0	100.0	0.8	—	0.404	—

TABLE XXV

Mélanges d'aniline et de bromure d'éthylène.¹

Température : 20°. Poids de mélange : 20 gr. env.

Composition centésimale C ⁶ H ⁷ N C ⁶ H ⁴ Br ²		Composition moléculaire C ⁶ H ⁷ N C ⁶ H ⁴ Br ²		Changements de température
7.1	92.9	13.4	86.6	— 2.045
28.1	71.9	44.1	55.9	— 4.08
32.9	67.1	49.8	50.2	— 4.16
37.8	62.2	55.1	44.9	— 4.10
72.0	28.0	83.9	16.1	— 1.70

¹ On sait que Hoffmann¹, en faisant agir le bromure d'éthylène sur l'aniline, a obtenu du bromhydrate d'aniline et trois bases, dont une, l'éthylène diphenyldiamine, se forme en plus grande quantité.

M. Gretilat² a constaté que l'o. toluidine se comportait comme l'aniline : « Si l'on prend 4 molécules de toluidine et qu'on les mélange avec

¹ Hoffmann, *Jahresb.*, 1858, p. 352; 1859, p. 388.

² Gretilat. *Thèse* (Zurich 1873). *Jahresb.* 1873.

TABLE XXVI

Mélanges d'o. toluidine et de bromure d'éthylène.

Température: 20°. Poids de mélange: 20 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température
C ⁷ H ⁹ N	C ² H ⁴ Br ²	C ⁷ H ⁹ N	C ² H ⁴ Br ²	
15.4	84.6	24.2	75.8	— 2°30
22.2	77.8	33.4	66.6	— 2.53
32.0	68.0	45.3	54.7	— 2.46
37.1	62.9	50.9	49.1	— 2.32
48.5	51.5	62.3	37.7	— 1.86
71.1	28.9	81.2	18.8	— 0.84

TABLE XXVII

Mélanges de nitrobenzène et de bromure d'éthylène.

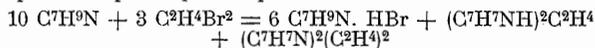
Température: 15°. Poids de mélange: 25 gr. env.

Composition centésimale		Composition moléculaire		Changements de température
C ⁶ H ⁵ NO	C ² H ⁴ Br ²	C ⁶ H ⁵ NO ²	C ² H ⁴ Br ²	
40.5	59.5	50.0	50.0	— 2°22
47.5	52.5	58.0	42.0	— 2.20
57.4	42.6	67.3	32.7	— 1.76
68.5	31.5	76.9	23.1	— 1.51
72.2	27.8	79.9	20.1	— 1.23

Il semble au premier abord que la réaction entre l'aniline ou la toluidine et le bromure d'éthylène se produise avec absorption de chaleur, mais la mesure des changements

une molécule de bromure d'éthylène, on n'observe pas de réaction à la température ordinaire; mais dès qu'on chauffe le mélange vers 150°, la toluidine se décompose avec une telle vivacité que le ballon qui renferme les deux substances vole en éclats s'il n'est pas suffisamment grand ».

La réaction, qui est accompagnée d'un « énorme dégagement de chaleur », a été représentée par l'équation probable



Il se forme en outre une petite quantité de triéthylène-tritoluyltriamine.

J'ai constaté, contrairement à l'observation de M. Gretillat, que la toluidine et le bromure d'éthylène réagissent déjà à froid; un mélange à volumes égaux de ces deux liquides se prend, au bout de 5 à 6 jours, en une masse cristalline formée de longues aiguilles enchevêtrées.

Je me propose de vérifier ultérieurement si la réaction qui se passe à froid est la même qu'à chaud; les points de fusion et les solubilités des corps obtenus semblent indiquer le contraire.

de volume montre que tel n'est pas le cas, et qu'en réalité il s'agit seulement d'une réaction lente commençant après quelques heures. Le mélange d'aniline et de bromure d'éthylène est en effet immédiatement accompagné d'une dilatation de 0,002 environ, puis la densité augmente peu à peu, et, au bout de quelques jours, indique déjà une forte contraction.

Si, au lieu d'effectuer les mélanges d'aniline ou de toluidine avec le bromure d'éthylène à la température de 20° on les effectuait entre 100 et 150°, ils produiraient un dégagement de chaleur considérable qui masquerait complètement l'absorption de chaleur. Il est probable qu'à une température intermédiaire on observerait un changement de signe analogue à ceux qui ont été observés pour les mélanges de toluène avec le chloroforme, et d'alcools avec l'eau.

CHAPITRE IV

REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS

En ce qui concerne les changements de volume, les résultats qui ont été consignés dans les tables précédentes confirment d'une manière générale les conclusions déduites d'observations antérieures. On peut en effet constater que les courbes obtenues en portant les changements de volume en ordonnées et la composition du mélange en abscisses ne présentent pas de points d'inflexion, et atteignent généralement leur maximum pour des volumes égaux

des deux composants. On constate en outre qu'il n'y a pas de proportionnalité entre l'effet thermique et le changement de volume produits par le mélange de deux liquides. En général, il semble que les petits effets thermiques sont accompagnés de faibles changements de volume, sans que, du reste, la réciproque soit vraie.

Si l'on passe maintenant aux effets thermiques, il y a lieu de faire diverses remarques :

1° Les courbes obtenues en portant les changements de température en ordonnées et la composition du mélange en abscisses n'ont jamais montré de points d'inflexion, elles peuvent être représentées, dans la limite de précision des expériences, par une équation hyperbolique de la forme

$$a = \frac{nn'}{b + pn}$$

dans laquelle n et n' sont les proportions centésimales en poids des deux liquides, a le changement de température, b et p des constantes.

2° Si, au lieu d'exprimer, comme cela a été fait dans les tables précédentes, l'effet thermique produit par la dissolution d'un liquide dans un autre, en calories pour 100 gr. de mélange, on l'exprime en calories Q produites par la dissolution d'une moléculegramme d'un corps dans n moléculegrammes de l'autre, on obtient des valeurs de Q croissant avec n et tendant vers une limite pour $n = \infty$; la formule de Thomsen

$$\pm Q = \frac{n}{n + x} K$$

dans laquelle x et K sont deux constantes, représente avec une précision remarquable les courbes expérimentales.

On sait que que la formule empirique de Thomsen¹ a été employée pour calculer les chaleurs de neutralisation de bases, ainsi que pour les chaleurs de dissolution de sulfates dans l'acide sulfurique et d'acide sulfurique dans l'eau.² En l'appliquant aux mélanges de liquides organiques, dans lesquels l'un ou l'autre corps peut être pris indifféremment comme dissolvant, on doit avoir

$$Q = \pm \frac{n}{n+x} K$$

pour la dissolution du liquide A dans le liquide B, et

$$Q' = \pm \frac{n}{n+x'} K'$$

pour la dissolution du liquide B dans le liquide A. Les relations

$$K = \frac{K'}{x'} \quad x = \frac{1}{x'}$$

existant entre les constantes.

Les tables suivantes sont établies pour les mélanges qui ont été étudiés avec le plus de précision, pour lesquels les mesures de changements de température peuvent être considérées comme exactes à 0°01 à 0°02 près.

¹ *Ostwald. Lehrbuch II*, p. 190.

² *Pfaundler. Sitz. ber. der. K. akad. Wien.*, t. 71, p. 172.

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. d'aniline dans n mol. gr. de toluène.

$$K = 980 \quad x = 1.55$$

n	Q (calc.)	Q (obs.)	Diff.
18.6	905 cal.	922 cal.	— 17
9.75	846	850	— 4
4.08	709	713	— 4
3.97	706	707	— 1
1.52	485	468	+ 17
1.47	476	459	+ 17
0.669	296	291	+ 5
0.667	295	290	+ 5
0.466	226	229	— 3
0.451	221	225	— 4
0.252	137	140	— 3

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de toluène dans n mol. gr. d'aniline.

$$K' = \frac{K}{x} = 632 \quad x' = \frac{1}{x} = 0.645$$

n	Q (calc.)	Q (obs.)	Diff.
3.97	544	557	— 13
2.21	490	499	— 9
2.15	486	490	— 4
1.50	442	436	+ 6
1.49	442	436	+ 6
0.681	325	312	+ 13
0.658	319	309	+ 10
0.252	178	178	0
0.245	174	175	— 1
0.102	86	87	— 1
0.054	49	50	— 1

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de nitrobenzène dans n mol. gr. de toluène.

$$K = 167 \quad x = 0.82$$

n	Q (calc.)	Q (obs.)	Différ.
4.49	141.2	143.8	— 2.6
2.33	123.6	124.9	— 1.3
1.60	110.4	107.7	+ 2.7
1.17	98.2	99.4	— 1.2
0.953	89.8	88.1	+ 1.7
0.757	80.2	78.5	+ 1.7
0.393	54.1	55.1	— 1.0

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de toluène dans n mol. gr. de nitrobenzène.

$$K' = \frac{K}{x} = 204 \quad x' = \frac{1}{x} = 1.22$$

n	Q (calc.)	Q (obs.)	Différ.
2.55	138.0	140.5	— 2.5
1.32	106.0	103.6	+ 2.4
1.05	94.4	92.5	+ 1.9
0.852	83.9	84.4	— 0.5
0.626	69.2	67.6	+ 1.6
0.429	53.1	53.4	— 0.3
0.222	31.4	31.9	— 0.5

On voit que, pour ces mélanges, les écarts entre les effets thermiques observés et calculés au moyen de la formule de Thomsen sont très faibles et ne dépassent guère les erreurs d'observation.

Pour les corps dont on a mesuré les changements de température sur 10 à 20 gr. de mélange, la formule de Thomsen ne concorde généralement pas aussi bien, car, pour les valeurs extrêmes de n , une erreur de 0°03 à 0°04 dans la détermination des changements de température a une très grande influence sur les valeurs de Q . Néanmoins, la précision est encore assez satisfaisante, ainsi que cela résulte des données des tableaux suivants :

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. d'aniline dans n mol. gr. de nitrobenzène.

K = 295		$x = 0.5$	
n	Q (calc.)	Q (obs.)	Différ.
3.55	259	260.0	— 1.0
1.72	229	214.0	+ 15.0
0.698	172	181.0	— 9.0
0.462	142	141.0	+ 1.0
0.367	125	115.0	+ 10.0
0.102	50.2	51.6	— 1.4

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de nitrobenzène dans n mol. gr. d'aniline.

K' = 590		$x' = 2$	
n	Q (calc.)	Q (obs.)	Différ.
9.75	490.0	505.0	— 15.0
2.73	341.0	313.0	+ 28.0
2.16	307.0	306.0	+ 1.0
1.43	246.0	260.0	— 14.0
0.579	133.0	124.0	+ 9.0
0.282	72.9	72.4	+ 0.5

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de benzène dans n mol. gr. de o. toluidine.

K = 347		$x = 0.45$	
n	Q (calc.)	Q (obs.)	Diff.
2.10	286	281	+ 5
1.06	242	236	+ 6
0.855	227	229	— 2
0.681	209	211	— 2
0.344	150	141	+ 9

Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de o. toluidine dans n mol. gr. de benzène.

K' = 771		$x' = 2.22$	
n	Q (calc.)	Q (obs.)	Diff.
2.91	437	409	+ 28
1.47	307	309	— 2
1.17	266	267	— 1
0.945	230	223	+ 7
0.475	136	133	+ 3

<i>Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de toluidine dans n mol. gr. de nitrobenzène.</i>				<i>Effets thermiques produits par la dissolution d'une mol. gr. de nitrobenzène dans n mol. gr. de toluidine.</i>			
K = 224		x = 1.6		K' = 140		x' = 0.63	
n	Q (calc.)	Q (obs.)	Différ.	n	Q (calc.)	Q (obs.)	Différ.
3.55	154.0	155.0	— 1.0	7.13	129.0	128.0	+ 1.0
2.50	136.0	138.0	— 2.0	3.26	117.0	114.0	+ 3.0
1.28	99.4	99.6	— 0.2	1.23	92.4	103.7	— 11.3
0.815	75.6	84.6	— 9.0	0.782	77.6	77.9	— 0.3
0.307	36.1	35.2	+ 0.9	0.401	54.4	54.8	— 0.4
0.140	18.1	18.0	+ 0.1	0.282	43.3	43.8	— 0.5

D'une manière générale, on peut donc conclure en formulant la loi suivante :

Les effets thermiques produits par les mélanges de deux liquides organiques ne réagissant apparemment pas entre eux suivent la règle empirique de Thomsen, établie pour les chaleurs de neutralisations et les chaleurs de dissolutions de sels dans les acides.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Avant de chercher à tirer une conclusion générale des observations qui précèdent, il convient de résumer les résultats obtenus par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de la question.

On trouvera, classés dans le tableau suivant, les principaux mélanges étudiés jusqu'ici.

Le 1^{er} groupe contient les mélanges qui s'effectuent sans changement de température appréciable, ou avec une absorption de chaleur très faible.

Le 2^{me} groupe contient les mélanges qui sont accompagnés d'un effet thermique négatif, quelles que soient les proportions relatives de chaque corps.

Le 3^{me} groupe contient les mélanges qui sont accompagnés d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur suivant les proportions de chaque corps; ils sont classés de manière que la dissolution du 1^{er} dans un excès du second soit celle qui produit une élévation de température.

Dans le but de donner un terme de comparaison entre la grandeur des effets thermiques, on a ajouté, pour les corps des deux premiers groupes, l'abaissement maximum de température (valeur approximative).

Toluène-benzène bromé	0.0	Toluène-iodure d'éthyle	0.0
» éther éthylique	0.0	Benzène-benzène chloré	0.0
» benzène	0.0	» toluène	-0.4
Aniline-toluidine	-0.1	» benzoate d'amyle	-0.4
Toluène-diméthylaniline	-0.4	Iodure d'éthyle-éther éthy-	
» benzène chloré	0.0	lique	-0.4
Benzène-aniline	-4.0	Chloroforme-sulfure de car-	
Toluène-aniline	-4.7	bone	-5.1
Bromure d'éthylène-aniline	-4.2	Ether-sulfure de carbone	-3.6
Nitrobenzène-aniline	-2.5	Toluène-sulfure de carbone	-2.0
Benzène-toluidine	-3.2	Tétrachlorure de carbone-	
Toluène-toluidine	-3.4	chloroforme	-1.4
Bromure d'éthylène-tolui-		Benzène-diméthylaniline	-0.9
dine	-2.6	Toluidine-diméthylaniline	-1.3
Nitrobenzène-toluidine	-1.0	Benzène-bromure d'éthy-	
Benzène-nitrobenzène	-1.7	lène	-1.2
Toluène-nitrobenzène	-1.2	Nitrobenzène-bromure d'é-	
Alcool-sulfure de carbone	-5.9	thylène	-2.3
Alcool-éther	-3.6		

Alcool méthylique-eau.	Acide formique-eau.
» éthylique-eau.	» acétique-eau.
» propylique-eau.	» butyrique-eau.
» isopropylique-eau.	» valérique-eau.
» isobutylique-eau.	» cyanhydrique-eau.
» amylique-eau.	Chloroforme-alcool.
» allylique-eau.	Glycérine-eau.
	Alcool-acide acétique.

Il faudrait probablement ajouter à ce dernier groupe les dissolutions d'acétone, d'aldéhyde, de chloral et d'éthers gras, dans un excès d'eau, qui sont accompagnées d'un dégagement de chaleur (Berthelot); mais il n'existe pas, à ma connaissance, d'observations sur la dissolution de l'eau dans un excès de ce corps.

Les mélanges de benzène et de toluène avec le chloroforme donnent un effet positif à toutes les concentrations (Linebarger) et les mélanges de toluène avec le tétrachlorure de carbone sont négatifs aux concentrations extrêmes et positifs à proportions égales des deux liquides. (id.)

Le point de vue généralement admis jusqu'à présent pour expliquer les changements de température produits par le mélange de deux liquides (voir page 8) peut se résumer ainsi :

La chaleur mise en jeu dans la dissolution est la somme de deux effets : l'un *négatif*, qui a toujours lieu, est produit par le phénomène physique de la dissolution; l'autre *positif* est produit par l'affinité chimique.

A cette interprétation on peut faire l'objection suivante : il n'est pas évident, a priori, que le phénomène de la dissolution d'un liquide dans un autre absorbe toujours de la chaleur. On trouve en effet dans le 1^{er} groupe des mélanges formés de deux liquides de propriétés physiques (cohésion, densité, grandeur moléculaire, etc.) très différentes, comme le toluène et l'iodure d'éthyle par exemple.

Pour comprendre, dans l'hypothèse que nous discutons, que l'effet thermique soit nul ou à peu près négligeable, il faudrait admettre que l'effet négatif soit compensé par l'effet positif dû à une action chimique ; mais on ne concevrait plus alors pourquoi cette compensation se produirait à toutes les concentrations, ainsi qu'on l'a observé. De même pour expliquer les effets thermiques très faibles produits par deux corps chimiquement très voisins, comme l'aniline et la toluidine, ou le benzène et le toluène, il faudrait encore admettre, en opposition avec toutes les probabilités, que ces corps exercent entre eux une action chimique capable de compenser l'absorption de chaleur qui devrait accompagner tout mélange de liquide.

Indépendamment de l'hypothèse que nous venons de discuter, on peut concevoir les effets thermiques produits par les mélanges de liquides sans action chimique apparente les uns sur les autres comme une conséquence des variations des chaleurs spécifiques de ces liquides, considérés seuls ou comme mélanges. Ce point de vue a été développé en particulier par M. Berthelot ¹, il peut se résumer dans la formule suivante :

$$Q_T = Qt + U - V$$

dans laquelle Q_T est la chaleur dégagée par le mélange à la température de T° , Qt la chaleur dégagée à la température de t° , U la quantité de chaleur nécessaire pour porter de t° à T° les corps primitifs, envisagés séparément, V la quantité de chaleur dégagée par les produits de la réaction, lorsque la température s'abaisse de T° à t° .

Selon que l'on a $U \begin{matrix} > \\ \approx \\ < \end{matrix} V$, la quantité de chaleur s'accroît,

¹ Berthelot, Ann. chim. phys. (4) 18, 99.

demeure constante ou diminue lorsque le mélange s'effectue à t° au lieu d'à T° .

La vérification de cette relation est facile à faire lorsque la chaleur spécifique du mélange diffère notablement de la somme des chaleurs spécifiques des composants, mais pour la plupart des mélanges de liquides organiques, et notamment pour ceux étudiés dans ce travail, les différences entre ces deux quantités sont très petites et rentrent dans les limites des erreurs d'observation². Dans ces conditions l'interprétation basée sur les variations de chaleur spécifique n'est plus qu'une conception théorique. Celle-ci ne donne, du reste, qu'une solution incomplète du problème, car on ne peut concevoir pourquoi la chaleur spécifique d'un mélange est tantôt plus forte, tantôt plus faible, que la somme de celle des composants : c'est évidemment là un problème dont il y aurait lieu de rechercher la cause.

Il nous a semblé que l'on pouvait encore invoquer à l'appui des résultats qui précèdent des considérations d'un autre ordre, relatives à la polymérisation et à la dépolymérisation des liquides. On sait que la propriété de se polymériser est beaucoup plus fréquente qu'on ne le croyait autrefois, et sans vouloir expliquer tous les cas par des considérations de cette nature, il nous semble qu'elles ne peuvent être passées sous silence dans un certain nombre de cas que nous allons passer rapidement en revue.

Si l'on considère les mélanges qui figurent au 3^{me} groupe, on constate que dans la grande majorité se trouve un corps hydroxilé, c'est-à-dire précisément une combinaison apte à se polymériser et à se dépolymériser. Or on sait, par des expériences de cryoscopie, que les alcools et les acides se

² Voir les travaux de Schüller, Alexejew, Perrot.

dépolymérisent en se dissolvant dans un excès d'eau ; on sait d'autre part que la dépolymérisation de l'acide acétique gazeux dégage de la chaleur¹. D'où résulte que l'effet thermique positif observé dans le mélange des acides ou des alcools avec un excès d'eau peut avoir pour cause (sinon pour cause unique) la décomposition par l'eau des molécules, primitivement complexes, des acides ou des alcools.

Au fur et à mesure que la proportion d'alcool (ou d'acide) augmente la polymérisation de ce dernier augmente, en même temps qu'un certain nombre de molécules d'eau se dépolymérisent. On se trouve donc en présence de deux phénomènes produisant des effets thermiques inverses. Il est impossible d'évaluer dans quelles proportions ces deux phénomènes ont lieu et de quels effets thermiques ils sont accompagnés, mais on peut concevoir qu'à une certaine concentration l'effet positif compense l'effet négatif, et qu'à des concentrations plus élevées ce dernier l'emporte.²

Si l'on passe maintenant aux mélanges du 1^{er} groupe, caractérisés par des effets thermiques presque nuls, on constate qu'ils sont formés exclusivement de corps peu aptes à se polymériser. l'aniline seule paraît être partiellement polymérisée à l'état liquide (ainsi que nous l'avons constaté au cours de recherches qui seront prochainement publiées) ; si son mélange avec la toluidine rentre néanmoins dans ce 1^{er} groupe, c'est que ces deux corps, chimiquement très voisins, doivent conserver après le mélange à peu près le même degré de polymérisation qu'à l'état de liquides isolés.

¹ Berthelot et Ogier, Ann. chim. phys (5) 30, 400.

² On pourrait aussi admettre que les effets thermiques positifs sont en relation avec la formation d'hydrates, cependant il semble, d'après des recherches récentes, que l'existence de ces derniers est souvent très problématique.

En ce qui concerne les mélanges du 2^{me} groupe, il serait prématuré de chercher à expliquer les effets thermiques qui les caractérisent par des considérations de même nature que celles développées à propos des 1^{er} et 3^{me} groupes. Pour le faire il faudrait en effet savoir : 1° si les liquides de ce groupe se polymérisent ou se dépolymérisent en se mélangeant et 2° si ces phénomènes sont endothermiques ou exothermiques. Rien ne prouve a priori que la dépolymérisation soit toujours exothermique, à l'exemple de l'acide acétique on pourrait en effet opposer les transformations de l'aldéhyde en paraldéhyde, de l'acétylène en benzène, etc. qui constituent autant de cas de polymérisation endothermique. Dans l'ignorance où nous sommes de ces données fondamentales, nous croyons bien faire de nous abstenir de toute discussion au sujet des corps du 2^{me} groupe, sauf à revenir sur cette question lorsqu'elle sera éclairée par de nouvelles recherches expérimentales.

CONCLUSIONS

Résumons brièvement les observations et résultats de ce travail.

1° On a mesuré les changements de volume et de température produits par les mélanges :

Toluène-aniline.	Benzène-toluidine.
» toluidine.	» diméthylaniline.
» diaméthylaniline.	» nitrobenzène.
» nitrobenzène.	Aniline-toluidine.
Aniline-nitrobenzène.	» bromure d'éthylène.
Toluidine-bromure d'éthylène.	Nitrobenzène-bromure d'éthylène.
Toluène-benzène.	Nitrobenzène-toluidine.
Toluidine-diméthylaniline.	

2° Les observations relatives au changement de volume ont confirmé les travaux antérieurs.

3° Au moyen des observations relatives aux changements de température et des chaleurs spécifiques des mélanges, on a calculé les effets thermiques, en petites calories, accompagnant les mélanges des corps cités plus haut.

4° On a constaté que la quantité de chaleur absorbée par la dissolution d'une mol. gr. d'un liquide dans n mol. gr. d'un autre tend vers une limite pour $n = \infty$.

5° La formule de Thomsen

$$-Q = \frac{n}{n+x} K$$

représenté bien le phénomène pour les corps ne réagissant apparemment pas ensemble.

5° On a discuté les diverses interprétations données sur les causes de ces effets thermiques et montré que, indépendamment des considérations développées jusqu'à présent, les phénomènes de polymérisation et de dépolymérisation paraissent fréquemment être une des causes de ces effets thermiques.

DEUXIÈME THÈSE

SUR UNE FORMULE DE M. BERTRAND

$$p = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^n$$

M. Van der Waals¹ a représenté les tensions de vapeur en fonction de la température par la formule empirique

$$\log. \frac{p}{p_c} = f \left(\frac{T_c - T}{T} \right)$$

dans laquelle p_c et T_c sont les constantes critiques et f une même constante pour tous les corps.

M. Ph.-A. Guye² a montré que les valeurs de cette constante f oscillent autour de 3,06 pour les corps non polymérisés, tandis qu'elles dépassent ce nombre pour les corps qui se dissocient ou se dépolymérisent en passant des basses températures à la température critique. De plus, l'allure des variations de f n'est pas la même dans les deux cas.

Dans le premier cas, c'est-à-dire lorsque le corps est formé de molécules gardant la même grandeur aux diffé-

¹ Van der Waals, *Continuité* (Paris 1894), p. 213.

² Ph.-A. Guye, *Arch. phys. nat.*, t. XXXI, p. 164.

rentes températures, f passe par un minimum aux pressions moyennes ; dans le second cas, au contraire, il diminue régulièrement.

Les déterminations de poids moléculaires effectuées par la méthode de MM. Ramsay et Schields, ainsi que celles calculées au point critique par la méthode de M. Guye, ont confirmé l'exactitude de cette manière de voir.

La formule de tensions de vapeur de M. Van der Waals, qui ne représente que grossièrement la marche du phénomène, permet donc cependant de reconnaître les corps qui se dépolymérisent à l'état liquide.

Il était intéressant de rechercher si d'autres formules de tensions de vapeur conduisent aux mêmes résultats.

Parmi le grand nombre de ces expressions une des plus simples est celle de M. Bertrand : ¹

$$p = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^n$$

dans laquelle λ et G sont des constantes particulières pour chaque corps, n une constante unique dont la valeur a été fixée à 50.

Cette relation a été déduite de la formule de Clapeyron, $L = Ap'T(\sigma - \lambda)$ moyennant certaines hypothèses, entre autres en négligeant le volume spécifique σ de la vapeur saturée ce qui, au point de vue théorique, limite son emploi aux cas où le liquide n'est pas dans le voisinage du point critique.

La formule de M. Bertrand concorde remarquablement avec l'expérience dans les limites pour lesquelles elle a été établie ; un grand nombre de vérifications effectuées

¹ Bertrand, *Thermodynamique*, p. 155 ; Poincaré, *Thermodynamique*, p. 195.

au moyen des données expérimentales les plus récentes m'a montré que, jusqu'aux pressions moyennes de 2500 mm., ou mieux de $\frac{1}{10}$ de la pression critique, l'écart entre les valeurs observées et calculées ne dépasse pas $\frac{1}{200}$.

On remarque que, dans la formule

$$p = G \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^{50},$$

la constante λ représente la température d'ébullition vers laquelle tend le liquide quand p décroît indéfiniment ; ce serait même la température d'ébullition sous la pression 0, si tant est que cette notion puisse avoir une signification précise.

La valeur de λ doit donc, d'après le théorème des états correspondants, être pour tous les corps dans un même rapport avec la température critique.

Les vérifications qui suivent montrent qu'en effet le rapport $\frac{\lambda}{T_c}$ est sensiblement constant pour toutes les combinaisons non polymérisées, et que sa valeur oscille autour de 0.122.

Cette propriété intéressante de la constante λ permet de transformer la formule de M. Bertrand et de la ramener à une forme particulière de la fonction de M. Van der Waals.

A la pression critique on a

$$\frac{p_c}{G} = \left(1 - \frac{\lambda}{T_c} \right)^{50}$$

posant $\frac{\lambda}{T_c} = \text{constante} = l$ on obtient

$$\frac{p_c}{p} = \left(\frac{T - lT}{T - lT_c} \right)^{50}$$

équation ne contenant, avec les constantes critiques, qu'une seule constante particulière, et qui est bien une forme de la fonction générale

$$\frac{p}{p_c} = \varphi \left(\frac{T_c}{T} \right).$$

VÉRIFICATIONS NUMÉRIQUES

Pour établir la constance du rapport $\frac{\lambda}{T_c}$, il convenait d'abord de préciser dans quelles limites les quantités λ et G sont indépendantes des observations qui servent à les déterminer. Dans ce but, λ et G ont été déterminés entre les températures d'ébullition sous 760^{mm} et 20^{mm} de pression d'une part, et entre les températures d'ébullition sous 760^{mm} et la pression critique d'autre part.

Les valeurs ont été calculées par la formule

$$\lambda = \frac{TT' \left(\sqrt[50]{p} - \sqrt[50]{p'} \right)}{T' \sqrt[50]{p'} - T \sqrt[50]{p}} \text{ et } G = p \left(\frac{T}{T - \lambda} \right)^{50}$$

au moyen des logarithmes à 7 décimales.

La table I contient les constantes λ et G (déterminées

entre 760^{mm} et la pression critique), la constante λ' (déterminée entre 760 et 20^{mm}) et le rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$ pour les corps non polymérisés dont les tensions de vapeur peuvent être considérées comme les plus exactement connues.

Les données expérimentales pour cette table ont été empruntées aux travaux de MM. Young et Thomas¹, S. Young², Ramsay et Young³, Battelli⁴, dont les observations offrent de grandes garanties d'exactitude, en raison des soins apportés à la purification des corps. Grâce aux progrès de la chimie, on peut regarder ces composés comme beaucoup plus purs que ceux dont on disposait à l'époque où Regnault a fait ses remarquables recherches sur les tensions de vapeur.

La table II contient les constantes λ et G pour un certain nombre de corps moins exactement étudiés.

La table III contient λ , λ' , G et le rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$ pour les combinaisons polymérisées.

¹ Young et Thomas, *Trans.* 1893, p. 1191; 1895, p. 1078.

² S. Young, *Trans.* 1891, p. 911; *Proc. phys. soc.*, 1894, p. 602; *Jour. of chem. soc.*, t. IV, p. 486.

³ Ramsay et Young, *Phil. trans.*, t. 183, p. 107; *Trans.*, t. 178, p. 57.

⁴ *Mém. de l'Acad. de Turin*, t. XLII, p. 1; t. XLIII, p. 1; t. XLIV, p. 1.

TABLE I

(Corps non polymérisés.)

CORPS	λ	G	λ'	$\frac{\lambda'}{\lambda}$
Formiate de méthyle (Y et T.)	56.40	28087	57.03	1.011
Formiate d'éthyle	59.95	24726	61.64	1.028
Formiate de propyle	64.75	24433	66.77	1.031
Acétate de méthyle	61.45	29695	62.42	1.011
Acétate d'éthyle	65.05	29020	66.73	1.025
Acétate de propyle	69.59	29028	71.78	1.031
Propionate de méthyle	65.38	28367	67.04	1.025
Propionate d'éthyle	69.00	28502	71.54	1.037
Butyrate d'éthyle	69.57	27965	71.59	1.029
Isobutyrate d'éthyle	67.11	25575	69.28	1.032
Benzène (Y)	63.02	48421	63.79	1.012
Benzène chloré	72.70	19788	73.60	1.013
Benzène fluoré	64.39	20140	65.22	1.013
Tétrachlorure d'étain	68.89	48011	70.52	1.024
Ether éthylique	53.94	48496	55.75	1.033
Hexane	60.41	16664	60.66	1.004

TABLE II

(Corps non polymérisés.)

Pentane (Landolt et Jahn; R. Altschul.)	52.25	43798
Hexane	60.43	46986
Octane	71.38	20410
Décane	77.68	20929
Benzène	63.33	49432
Toluène	68.60	49312
Ethylbenzène	73.46	20996
O. Xylène	74.86	20310
M. Xylène	74.76	22430
P. Xylène	74.24	21180
Propylbenzène	77.64	21188
Isopropylbenzène	76.24	49147
Mésitylène	79.60	24465
Pseudocumène	81.17	25001

Isobutylbenzène	79.40	20961
Cymène	81.39	22575
Chlorure d'éthyle	51.97	23057
Chlorure d'éthylène	66.09	27798
Méthylamine	51.20	42081
Diméthylamine	53.31	37540
Triméthylamine	48.64	15389
Diéthylamine	61.54	31971
Triéthylamine	66.26	23284
Propylamine	61.57	40607
Cyanogène	48.14	39548
Ammoniaque	45.10	43407
Anhydride sulfureux	50.26	40448
Azote	12.53	5885
Oxygène	15.35	9611
Hydrogène sulfuré	37.41	19197

TABLE III

(Corps polymérisés.)

CORPS	λ	G	λ'	$\frac{\lambda'}{\lambda}$
Alcool méthylique (R. Y.)	71.13	136775	70.47	0.991
Alcool éthylique (R. Y.)	74.61	153060	76.05	1.019
Alcool éthylique (B.)	74.95	164026	75.86	1.012
Alcool propylique (R. Y.)	77.14	117575		
Acide acétique (Y.)	77.37	60716	76.70	0.991
Eau (C. C.)	79.13	150515		
Eau (B.)	78.85	143648	79.02	1.002

Comme on le savait, la constante λ de l'équation de M. Bertrand décroît aux températures élevées. Cette diminution suit la même allure pour tous les corps, en sorte que le rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$ est sensiblement constant quand λ et λ' ont été déterminés entre des températures correspondantes.

Pour établir les valeurs de $\frac{\lambda}{T_c}$ on a choisi les valeurs de

λ calculées entre les températures d'ébullition sous 760^{mm} et sous la pression critique, à cause de la facilité plus grande de trouver ces données dans les mémoires scientifiques.

La table IV contient les valeurs de $\frac{\lambda}{T_c}$ pour les corps non polymérisés, et la table V pour les corps polymérisés.

TABLE IV
(Corps non polymérisés.)

CORPS	$\frac{\lambda}{T_c}$	CORPS	$\frac{\lambda}{T_c}$
Formiate de méthyle . . .	0.1159	Acétate de propyle . . .	0.1267
Formiate d'éthyle . . .	0.1179	Propionate de méthyle . . .	0.1232
Formiate de propyle . . .	0.1204	Propionate d'éthyle . . .	0.1264
Acétate de méthyle . . .	0.1215	Butyrate d'éthyle . . .	0.1255
Acétate d'éthyle . . .	0.1243	Isobutyrate d'éthyle . . .	0.1244
Tétrachlorure de carbone . . .	0.1105	Ether éthylique . . .	0.1176
Tétrachlorure d'étain . . .	0.1164	Hexane . . .	0.1195
Benzène chloré . . .	0.1147	Benzène . . .	0.1122
Benzène fluoré . . .	0.1151		
Pentane . . .	0.1136	M. Xylène . . .	0.1208
Hexane . . .	0.1191	P. Xylène . . .	0.1202
Octane . . .	0.1254	Propylbenzène . . .	0.1216
Décane . . .	0.1273	Isopropylbenzène . . .	0.1199
Benzène . . .	0.1124	Mésitolène . . .	0.1242
Toluène . . .	0.1156	Pseudocumène . . .	0.1241
Ethylbenzène . . .	0.1186	Isobutylbenzène . . .	0.1221
O. Xylène . . .	0.1186	Cymène . . .	0.1249
Chlorure d'éthyle . . .	0.1141	Triéthylamine . . .	0.1246
Chlorure d'éthylène . . .	0.1177	Propylamine . . .	0.1254
Méthylamine . . .	0.1196	Cyanogène . . .	0.1213
Diméthylamine . . .	0.1220	Ammoniaque . . .	0.1120
Triméthylamine . . .	0.1118	Anhydride sulfureux . . .	0.1173
Diéthylamine . . .	0.1253		
Azote . . .	0.099	Hydrogène sulfuré . . .	0.101
Oxygène . . .	0.100		

TABLE V

(Corps polymérisés.)

CORPS	$\frac{\lambda}{T_c}$	CORPS	$\frac{\lambda}{T_c}$
Alcool méthylique (R. Y.)	0.1387	Acide acétique (Y.)	0.1301
Alcool éthylique (R. Y.)	0.1444	Eau (C. C.)	0.1240
Alcool éthylique (B.)	0.1437	Eau (B.)	0.1237
Alcool propylique (R. Y.)	0.1438		

Avant d'établir toute conclusion, il faut remarquer que les constantes critiques de la plupart des corps sont mal connues, puisque même les observations d'expérimentateurs comme MM. Ramsay et Young et M. Battelli diffèrent entr'elles de plusieurs centièmes.

La table suivante montre que les différences dans la valeur du rapport $\frac{\lambda}{T_c}$ atteignent jusqu'à 4 % pour un même composé, suivant les données admises pour les constantes critiques.

Formiate de propyle (Y.T.)	0.1204	Formiate de propyle (Nadeschdine)	0.1247
Triéthylamine (Vincent et Chapuis)	0.1246	Triéthylamine (Pawlewski)	0.1195

L'incertitude est encore de 2 % pour des corps très bien étudiés comme l'éther éthylique et l'alcool éthylique.

Ces réserves faites sur l'exactitude des données expérimentales, on peut constater que :

1° Pour la généralité des corps non polymérisés ou ne se dépolymérisant pas par élévation de température, la valeur du rapport $\frac{\lambda}{T_c}$ oscille autour de 0.122 (valeurs extrêmes 0.111 et 0.127). Les gaz permanents conduisent seuls à des chiffres plus faibles (0.100 environ) ;

2° Pour les corps polymérisés la valeur du rapport $\frac{\lambda}{T_c}$ dépasse 0.130.

Il y a donc analogie absolue entre les propriétés du rapport $\frac{\lambda}{T_c}$ et celles de la constante f dans l'équation de M. Van der Waals. ¹

Dans le but de rechercher avec quelle précision la formule

$$\frac{p_c}{p} = \left(\frac{T(1-l)}{T-lT_c} \right)^{50}$$

représente la courbe des tensions de vapeur en fonction de la température, on s'en est servi pour calculer les points d'ébullition de quelques corps sous la pression de 760^{mm}, en admettant pour l la valeur moyenne 0.122. Comme comparaison, le même calcul a été fait au moyen de la formule de M. Van der Waals en admettant pour f la valeur 3.06.

La table VI donne les températures d'ébullition sous 760^{mm} calculées par ces deux formules et les écarts entre les valeurs observées et calculées. Un calcul analogue a été effectué pour les corps polymérisés ; les résultats sont consignés dans la table VII.

TABLE VII

CORPS	Température critique	Pression critique	Température d'ébullition sous 760 ^{mm}			Différences	
			obs.	calc. form. V. d. W.	calc. form. B.	V. d. W.	B.
Alcool méthylique .	513	78.5	337.7	316.8	320.35	-20.9	-17.35
Alcool éthylique .	516.6	62.76	351.4	325.6	328.7	-25.8	-22.7
Alcool propylique .	536.6	50.16	370.4	344.9	348.0	-25.5	-22.4
Acide acétique .	594.7	57.11	391.35	377.8	381.4	-13.45	-9.95

¹ Guye, *Arch. sc. phys. nat.*, t. XXXI, p. 463.

TABLE VI

CORPS	Température	Pression critique	Température d'ébullition sous 760 ^{mm}				Différences	
			obs.	calc. form. V. d. W.	calc. form. B.	V. d. W.	B.	
Pentane	460.1	33.3	301.0	307.2	309.3	+6.2	+8.3	
Hexane	507.5	30.0	341.4	342.3	344.5	+0.9	+3.1	
Octane	569.4	25.2	396.5	390.5	392.8	-5.95	-3.7	
Décane	603.4	21.3	430.5	420.75	422.8	-9.75	-7.7	
Toluène	593.6	41.6	383	388.2	391.3	+5.2	+8.3	
Ethylbenzène	619.4	38.1	407	408.4	411.5	+1.4	+4.5	
O. Xylène	631.3	36.9	416	417.5	420.6	+1.5	+4.6	
M. Xylène	618.6	35.8	411.75	410.3	413.2	-1.45	-1.45	
P. Xylène	617.4	35	411	410.35	413.3	-0.65	+2.3	
Propylbenzène	638.6	32.3	430	427.7	430.6	-2.3	+0.6	
Isopropylbenzène	635.7	32.2	426	425.8	428.7	-0.2	+2.7	
Mésitylène	640.7	32.2	435	429.2	432.1	-5.8	-2.9	
Pseudocumène	654.2	33.2	442.75	437	440	-5.75	-2.75	
Isobutylbenzène	650.1	31.1	440	436.95	439.8	-3.05	-0.2	
Cymène	651.6	28.6	448	441.5	444.2	-6.5	-3.8	
Formiate de méthyle	487	59.25	304.8	308.4	310.5	+3.6	+5.7	
Formiate d'éthyle	508.3	46.57	327.3	329	331.7	+1.7	+4.4	
Formiate de propyle	537.9	40.6	353.9	353	355.7	-0.9	+1.8	
Acétate de méthyle	506.7	46.29	330.1	328.1	330.9	-2.0	+0.8	
Acétate d'éthyle	523.1	37.95	350.15	345	347.6	-5.15	-2.55	
Acétate de propyle	549.2	31.16	374.6	369.1	371.5	-5.5	-3.1	
Propionate de méthyle	530.5	39.51	352.65	348.6	351.3	-4.05	-1.35	
Propionate d'éthyle	546	33.21	372	364.7	367.2	-7.3	-4.8	
Butyrate de méthyle	554.25	34.21	375.7	369.2	371.8	-6.5	-3.9	
Isobutyrate de méthyle	540.6	33.85	365.3	360.4	362.9	-4.9	-2.4	
Différences moyennes						3.9	3.4	

On voit que la formule transformée de M. Bertrand représente avec une précision plutôt supérieure à celle de la formule de M. Van der Waals, la courbe des tensions de vapeur. Comme on devait le prévoir, les écarts sont considérables pour les corps du tableau VII ; c'est qu'en effet la courbe des tensions de vapeur d'un corps polymérisé, telle qu'elle est donnée par l'expérience, doit être considérée comme une courbe de raccordement entre deux courbes idéales de tensions de vapeur : l'une se rapportant

au corps totalement polymérisé, l'autre au corps totalement dépolymérisé.

En résumé, il résulte des considérations qui viennent d'être développées que, chez les corps non polymérisés, le rapport $\lambda : T_c$ sans être rigoureusement constant se rapproche d'une valeur moyenne 0.122, et que l'équation

$$\frac{p_c}{p} = \left(\frac{0.878 T}{T - 0.122 T_c} \right)^{50}$$

permet de retrouver le point d'ébullition à quelques degrés près, lorsqu'on connaît les éléments critiques.

Au contraire, chez les corps qui se dépolymérisent graduellement sous l'action de la chaleur, le rapport $\lambda : T_c$ s'écarte notablement de la moyenne précédente, et si l'on essaye de calculer le point d'ébullition au moyen des éléments critiques, les valeurs observées diffèrent beaucoup plus des valeurs expérimentales.

Ce résultat était à prévoir, il résulte de la façon de concevoir le phénomène de dépolymérisation.

Si l'on fait abstraction des corps polymérisés, on voit donc que la formule de M. Bertrand, mise sous la forme qui fait l'objet de cette étude, permet de mettre en évidence une des propriétés fondamentales des états correspondants. Il faut reconnaître cependant qu'elle ne donne pas une approximation suffisante pour représenter les courbes expérimentales de tensions de vapeur; son emploi sera limité à la constatation de l'état de polymérisation qui caractérise certains corps liquides.