

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Alcide JOUNIAUX**

Préparateur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lille

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTIONS DES HYDRACIDES HALOGÉNÉS SUR L'ARGENT ET RÉACTIONS INVERSES.

**2<sup>me</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

*Soutenues le     Juillet 1901, devant la Commission d'Examen.*

---

MM. WILLM . . . *Président*

DAMIEN . . . }  
PÉLABON . . . } *Examineurs*

---

LILLE

LE BIGOT FRÈRES, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

68, rue Nationale, et rue Nicolas-Leblanc, 25.

1901

# UNIVERSITÉ DE LILLE

---

## FACULTÉ DES SCIENCES

---

MM.

<i>Doyen</i> . . . . .	GOSSELET . . . . .	Géologie et Minéralogie.
<i>Assesseur</i> . . . . .	DAMIEN . . . . .	Physique générale.
<i>Doyen honoraire</i> . . . . .	DEMARTRES . . . . .	Calcul différentiel et intégral.
<i>Professeur honoraire</i> . . . . .	HANRIOT . . . . .	
<i>Professeurs</i> . . . . .	WILLM . . . . .	Chimie générale.
	BERTRAND . . . . .	Botanique.
	HALLEZ . . . . .	Zoologie.
	PETOT . . . . .	Mécanique rationnelle et appliquée.
	BUISINE . . . . .	Chimie appliquée.
<i>Professeur-adjoint</i> . . . . .	PICART . . . . .	Astronomie.
	BARROIS . . . . .	Géologie.
<i>Maîtres de Conférences</i> . . . . .	QUEVA . . . . .	Botanique.
	SWYNGEDAUV. . . . .	Physique générale et physique industrielle.
	PADÉ . . . . .	Mathématiques.
	PÉLABON . . . . .	Chimie générale.
	MALAQVIN . . . . .	Zoologie.
	BLAISE . . . . .	Chimie générale.
<i>Secrétaire</i> . . . . .	BOULANGER . . . . .	Mécanique rationnelle et appliquée.
	SAGNAC . . . . .	Physique générale.
	ROCHETTE	

---

A

**Monsieur Ed. WILLM**

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

A

**Monsieur H. PÉLABON**

MAÎTRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

# PREMIÈRE THÈSE

---

## ACTIONS DES HYDRACIDES HALOGÉNÉS SUR L'ARGENT et Réactions inverses

---

### INTRODUCTION

Les métaux peuvent, dans des conditions de température déterminées, réagir sur les acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique : un dérivé halogéné prend naissance et il y a dégagement concomitant de gaz hydrogène.

Si on fait ces réactions dans un espace clos dont tous les points sont à la même température, on observe qu'en général elles ne sont pas totales. L'hydrogène qui, en bien des circonstances, joue le rôle d'un véritable métal, peut en effet réduire certains fluorures, chlorures, bromures et iodures : il y a formation de l'hydracide correspondant et le métal, chassé de sa combinaison, est mis en liberté.

L'argent, par exemple, est attaqué, aux températures élevées, par l'acide fluorhydrique gazeux ainsi que l'a démontré Gore. Ce savant a également observé la réduction du fluorure d'argent par l'hydrogène déjà au rouge naissant (1). Il est impossible d'attribuer cette réduction à une dissociation par-

(1) Gore. — Sur le fluorure d'argent. — Bulletin de la Société chimique de Paris. — Tome 14, p. 39, année 1870.

tielle du fluorure en expérience, Frémy ayant démontré que ce sel est indécomposable par la chaleur seule (1).

L'acide chlorhydrique attaque, lui aussi, l'argent : ce fait a été mis en évidence en 1833 par Boussingault (2) qui, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur une lame d'argent roulée en spirale dans l'intérieur d'un tube en porcelaine disposé sur un fourneau, constata, lorsque le métal eut été porté au rouge, un dégagement d'hydrogène. En examinant la lame d'argent, il reconnut que sa surface était enduite d'un vernis de chlorure.

Boussingault montra encore l'action de l'acide chlorhydrique sur l'argent de la manière suivante : « Une lame de » ce métal pesant 13 gr. 3 laminée très mince, fut mise dans » une coupelle. Pendant une heure, on fit arriver sous le » moufle du fourneau dans lequel elle était placée, un cou- » rant de gaz acide. Tout le temps que dura l'expérience, il » s'élevait au-dessus de la coupelle une légère vapeur blanche. » Après l'opération, la lame d'argent ne pesait plus que 9 gr. 5, » sa surface était du plus beau mat ; on n'apercevait aucune » trace de chlorure sur la coupelle ; ainsi, le chlorure, à » mesure qu'il se formait à la surface du métal, se trouvait » entraîné par le courant de gaz acide qui traversait cons- » tamment le moufle du fourneau. »

L'expérience de Boussingault a été reprise par M. Berthelot (3) qui opérait vers 500-550°, alors que la dissociation de l'acide chlorhydrique ne pouvait plus influencer sur la marche du phénomène.

Mais réciproquement, le chlorure d'argent, chauffé dans une atmosphère d'hydrogène, est réduit par ce gaz : il y a

(1) Frémy. — Recherches sur les fluorures. Annales de Physique et de Chimie. — 3<sup>e</sup> série, tome 47, p. 15.

(2) Boussingault. — Mémoire sur l'action du gaz acide hydrochlorique sur l'argent à une haute température. Annales de Physique et de Chimie. — 2<sup>e</sup> série, tome 54, p. 233.

(3) M. Berthelot. — Sur la décomposition des hydracides par les métaux. Annales de Physique et de Chimie. — 5<sup>e</sup> série, tome 16, p. 438.

formation d'argent métallique et d'acide chlorhydrique. Cette réduction a été observée pour la première fois, croyons-nous, par Thénard (1) qui décrit son expérience dans les termes suivants : « Que l'on mette du chlorure d'argent dans un tube » en porcelaine qui traverse un fourneau ; que l'on fasse » ensuite passer un courant de gaz hydrogène dans ce tube et » que l'on chauffe peu à peu ce même tube ; bientôt, il se » produira d'abondantes vapeurs d'acide hydrochlorique et » l'argent sera mis en liberté ».

L'argent détruit également l'acide bromhydrique. M. Berthelot (2) a vérifié en effet que, à la température ordinaire, l'acide bromhydrique sec est décomposé lentement et en totalité par ce métal. Il a de plus observé que le bromure d'argent est attaqué par l'hydrogène à 550°.

Enfin, H. Sainte-Claire Deville (3) a remarqué que l'acide iodhydrique dissous dans l'eau attaque l'argent avec dégagement d'hydrogène. A la température ordinaire, la réaction est totale, que l'acide soit anhydre ou dissous.

Inversement, l'iodure d'argent est décomposé au rouge par l'hydrogène. Cependant, en opérant en tubes scellés de façon à maintenir constamment en présence les produits de la réaction, M. Berthelot a constaté que l'iodure résiste totalement ou à peu près à l'action réductrice. C'est d'ailleurs à cette même conclusion que nous sommes arrivé dans le cours de cette étude, conclusion qu'il faut mettre sans doute sur le compte de la dissociation de l'acide iodhydrique si bien étudiée par M. Lemoine.

Nous nous trouvons donc en présence d'un certain nombre de réactions inverses qu'il nous a paru intéressant d'étudier.

(1) L.-J. Thénard. — Traité de Chimie élémentaire théorique et pratique. — 4<sup>me</sup> édition, tome I, p. 537, année 1824.

(2) M. Berthelot. — Sur la décomposition des hydracides par les métaux. Annales de Physique et Chimie. — 5<sup>o</sup> série, tome 16, p. 442.

(3) H. Sainte-Claire Deville. — Action de l'acide iodhydrique sur l'argent. Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences. — Tome 42, p. 895.

Cette étude nous a permis d'apporter quelques vérifications expérimentales à la Théorie des phénomènes de double décomposition de MM. Hortsmann et Gibbs, théorie reposant et sur les principes fondamentaux de la Thermodynamique et sur les propriétés des gaz parfaits.

Remarquons que si on effectue l'attaque de l'argent par les acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique dans des tubes scellés dont tous les points sont maintenus à la même température, la pression interne diminue graduellement jusqu'à une certaine limite : elle ne serait plus, toutes choses égales d'ailleurs, que la moitié de la pression initiale si la réaction pouvait être intégrale. Dans les mêmes conditions expérimentales, les réductions par l'hydrogène des combinaisons argentiques des métalloïdes de la première famille sont caractérisées par ce fait que la pression du mélange gazeux augmente à telle enseigne, qu'elle atteindrait le double de sa valeur primitive, en admettant bien entendu, que cette réduction puisse être complète, si l'un des gaz en présence n'était constamment renouvelé.

Il faut donc nous attendre à trouver des résultats différents de ceux auxquels conduit, par exemple, l'étude de la réduction des sulfures, sélénieux... par l'hydrogène et l'action inverse des acides sulhydrique, sélénhydrique... sur les métaux, réactions qui, à volume constant, s'effectuent sous une pression invariable, le volume gazeux du composé étant à chaque instant égal au volume gazeux du composant. C'est la raison qui nous a déterminé à entreprendre ce travail, une théorie étant d'autant mieux assise que ses vérifications expérimentales sont plus nombreuses et plus complètes dans les différents cas particuliers que peuvent nous présenter les réactions chimiques.

Le plan adopté est le suivant :

Nous étudions d'abord l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent, et la réduction inverse du chlorure d'argent par l'hydrogène.



Après avoir décrit la méthode expérimentale suivie, nous indiquons les résultats obtenus. L'importance que présentait la détermination précise de l'allure générale des deux réactions précédentes avec la température nous a conduit à étudier, au préalable, les phénomènes secondaires qui auraient pu se greffer sur la réaction principale et modifier sa marche. C'est dans ce but que nous avons fait varier successivement, toutes choses égales d'ailleurs, le temps de chauffe, la masse de chlorure d'argent, la nature physique de l'argent mis en œuvre et la pression initiale du gaz hydrogène.

Dans un 3<sup>e</sup> chapitre, nous avons appliqué la théorie thermodynamique des phénomènes de double décomposition au cas particulier en question et nous avons donné des vérifications expérimentales de cette théorie.

Les résultats obtenus nous conduisent ensuite à parler des faux équilibres chimiques observés.

Après avoir passé en revue l'action de la chaleur sur le système : argent-acide chlorhydrique et sur le système inverse : chlorure d'argent-hydrogène, il était naturel de faire l'étude comparative de l'action de la lumière solaire sur ces mêmes systèmes : c'est à cette étude qu'est consacré le chapitre V.

Nous abordons ensuite successivement :

1<sup>o</sup> L'action de l'acide bromhydrique sur l'argent et la réduction inverse du bromure d'argent par l'hydrogène.

2<sup>o</sup> L'action de l'acide iodhydrique sur l'argent et la réduction inverse de l'iodure d'argent par l'hydrogène.

Dans un dernier paragraphe, consacré aux conclusions, nous avons enfin essayé de montrer que ces trois actions peuvent être considérées comme des cas particuliers d'un même cas général.

Nous aurions voulu, pour compléter cette comparaison, étudier l'action de l'acide fluorhydrique sur l'argent et la réduction inverse du fluorure d'argent par l'hydrogène. Malheureusement, la violente énergie avec laquelle l'acide

fluorhydrique attaque le verre, particulièrement aux températures élevées, ne nous a pas permis de tenter cette étude.

Ce travail a été poursuivi au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Avant d'entrer dans l'exposé des résultats auxquels je suis arrivé, il m'est très agréable de profiter du droit que me donne la tradition pour adresser ici mes remerciements à ceux qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ces recherches.

Je prie M. Willm de vouloir bien accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir mis à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire et pour la constante bienveillance qu'il m'a témoignée.

Que M. Damien me permette de lui offrir l'hommage de mon entière gratitude pour son obligeance à me confier les appareils de l'Institut de Physique qui m'étaient nécessaires.

M. Duhem s'est intéressé à mes recherches et m'a fait l'honneur de ses encouragements et de ses conseils ; je lui envoie l'expression de mes respectueux remerciements.

Dans le cours de ce travail, fait près de M. Pélabon, j'ai dû bien souvent recourir à son expérience ; la sympathie qu'il a mise dans nos rapports, l'intérêt qu'il n'a cessé de me porter, m'ont fait contracter envers lui une dette d'affectueuse reconnaissance que je ne saurais oublier.

---

# Action de l'Argent sur l'Acide chlorhydrique et réaction inverse

---

## CHAPITRE PREMIER

---

### Méthode expérimentale

La méthode expérimentale adoptée pendant tout le cours de cette étude a été en principe la suivante :

Des tubes scellés renfermant soit du chlorure d'argent fondu et de l'hydrogène pur, soit de l'argent métallique et de l'acide chlorhydrique sec, sont chauffés, pendant un temps suffisamment long, à des températures fixes. On les refroidit alors brusquement, on les ouvre sur la cuve à mercure et on fait passer leur contenu dans une éprouvette graduée pleine de mercure : on mesure le volume  $V$  du mélange des gaz. On absorbe l'hydracide par de l'eau distillée récemment bouillie et on lit le volume  $v$  de l'hydrogène. Le rapport :

$$\rho = \frac{(V - v) 100}{V}$$

donne en centièmes la proportion d'acide chlorhydrique contenu dans les tubes scellés. On fait naturellement subir à  $V$  et à  $v$  les corrections relatives à la pression et à la tension maxima de la vapeur d'eau à la température de l'analyse.

Nous aurons donc à passer rapidement en revue :

1° La préparation des corps qui entrent en réaction et la fabrication des tubes scellés ;

2° Le chauffage de ces tubes et leur refroidissement ultérieur ;

3° L'analyse du mélange gazeux qu'ils contiennent, et les corrections à imposer aux résultats qu'elle fournit.

*Préparation du chlorure d'argent.* — Le chlorure d'argent a été préparé en versant, par petites portions et en agitant chaque fois, une solution au 1/30 de nitrate d'argent dans la quantité à peu près équimoléculaire d'acide chlorhydrique pur à 22° Baumé étendu de 2 à 3 fois son poids d'eau. On agite ensuite vivement le chlorure avec le liquide pour rassembler le précipité qu'on lave par décantation avec un peu d'eau distillée. Recueilli sur une toile, ce précipité est abandonné à la dessiccation spontanée à la température ordinaire. Complètement séché, il a été finement pulvérisé dans un mortier et mis en digestion pendant 24 heures avec de l'eau régale. Stas (1) a en effet remarqué que le chlorure d'argent caillebotté retient emprisonnée, comme l'albumine coagulée, une partie des substances qui sont en dissolution au sein du liquide dans lequel il s'est formé. Ce chlorure, desséché à froid et pulvérisé, cède au contraire très facilement à l'eau régale les métaux étrangers, tels que le cuivre et le fer, qu'il pourrait contenir.

Le précipité a ensuite été lavé par décantation avec de l'eau distillée froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne rougissent plus le papier de tournesol. Recueilli sur une toile, il a enfin été séché à l'étuve puis fondu dans un creuset en porcelaine.

Pour éviter la décomposition si prompte du chlorure d'argent à la lumière, même diffuse, nous avons exécuté toutes ces opérations longues et pénibles dans une chambre noire,

(1) Stas. — OEuvres complètes. — Tome I, p. 325 et 449.

éclairée seulement, quand cela était nécessaire, par une bougie.

Des poids connus de ce chlorure d'argent fondu ont été introduits dans des tubes de verre à analyses, nettoyés d'abord avec un tampon de coton, puis lavés successivement à l'eau régale, l'eau distillée, l'alcool et l'éther, et enfin effilés à l'une de leurs extrémités de façon à y préparer un téton, séparé du reste du tube par une partie très étranglée. On façonne au chalumeau l'autre extrémité de la même manière et on remplit d'hydrogène.

*Préparation de l'hydrogène.* — L'hydrogène a été préparé dans un appareil continu de Sainte-Claire Deville, par l'action de l'acide chlorhydrique pur, étendu de son volume d'eau, sur le zinc distillé pur du commerce. Au sortir de l'appareil, le gaz a été purifié en passant dans deux flacons laveurs de Lionet contenant une solution au 1/10 de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique, puis dans un petit laveur à acide sulfurique concentré et enfin dans une longue colonne de 1 mètre de longueur renfermant des fragments de potasse caustique.

Les dernières traces d'humidité que l'hydrogène peut encore renfermer ont été enlevées par deux longues colonnes, semblables à la première renfermant, l'une de la ponce sulfurique, l'autre de l'anhydride phosphorique mélangé de verre pilé dans le but de rendre le passage du gaz plus facile. L'extrémité de l'appareil se continue enfin par un caoutchouc à vide fermé par un bouchon de verre.

Tous les raccords de l'appareil ont été soigneusement recouverts d'un mastic fusible pour empêcher l'hydrogène de se diffuser à travers les joints.

Les tubes de verre étaient entourés de papier noir, portés à l'étuve et abandonnés au refroidissement dans une grande éprouvette à pied dont le fond était recouvert de chlorure de calcium. On les fixait ensuite, par un de leurs tétons, au

caoutchouc à vide qui termine l'appareil à hydrogène, l'autre extrémité effilée plongeant dans un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. On fait passer le courant gazeux pendant plusieurs heures et on ferme le tube en coupant au chalumeau les extrémités étranglées.

*Préparation de l'argent pur.* — La méthode qui, d'après Stas (1), donne l'argent dans le plus grand état de pureté, consiste à réduire le nitrate d'argent ammoniacal par le sulfite cuivreux ammoniacal. C'est celle que nous avons employée. Voici le mode opératoire suivi :

Une solution de nitrate d'argent à 2 %, environ d'argent métallique a été additionnée d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur soit redevenue limpide.

D'autre part, une solution aqueuse concentrée de sulfate de cuivre a été, elle aussi, additionnée d'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité d'abord formé. Par le refroidissement, une petite quantité de sulfate de cuivre ammoniacal cristallise et les cristaux entraînent avec eux, d'après Stas, tout l'hydrate ferrique qui était suspendu. On filtre à travers un tampon de coton de verre et on fait passer simultanément dans le filtrat un courant de gaz ammoniac pur et un courant d'anhydride sulfureux lavé, jusqu'à décoloration complète du liquide : le sulfite d'ammonium formé a réduit alors tout le sulfate de cuivre ammoniacal à l'état de sulfite cuivreux ammoniacal.

On mélange ensuite les deux liqueurs d'azotate d'argent ammoniacal et de sulfite cuivreux ammoniacal dans un flacon en verre bien bouché qu'on porte au bain marie vers 60°-70°. Dans ces conditions, surtout si on a eu soin de maintenir constamment le sulfite d'ammonium en excès, la réduction est complète et il se précipite une pluie d'argent cristallisé, blanc-grisâtre, brillant. L'argent ainsi obtenu a été lavé et traité par de l'eau légèrement ammoniacale jusqu'à ce que

(1) Stas. — Œuvres complètes. — Tome I, p. 451, et tome II, p. 19.

la liqueur surnageante ne se colore plus en bleu à l'air, même après 8 jours de contact. On abandonne le métal pulvérulent pendant quelque temps avec de l'ammoniaque concentrée et on lave à l'eau pure aussi longtemps que les eaux de lavage sont encore alcalines. On fait ensuite bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré et pur de façon à agglomérer le précipité et à rendre son maniement plus facile, on lave à l'eau distillée bouillante renouvelée jusqu'à ce que le tournesol ne présente plus la réaction acide et on sèche soigneusement à l'étuve.

Cet argent spongieux a été introduit dans des tubes de verre dont l'une des extrémités était effilée en tétou comme il a été indiqué précédemment. Un 2<sup>e</sup> tétou semblable fut préparé au chalumeau à l'autre extrémité et le tube ainsi prêt a été desséché, puis rempli d'acide chlorhydrique gazeux sec et pur.

*Préparation de l'acide chlorhydrique gazeux pur.* — L'acide chlorhydrique a été préparé par la réaction classique de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium fondu. Le gaz qui prend naissance venait barbotter dans de l'acide chlorhydrique concentré et se desséchait en passant d'abord dans de l'acide sulfurique concentré et pur, puis à travers une longue colonne de ponce sulfurique, au sortir de laquelle il était dirigé dans les tubes à remplir. Il venait enfin se condenser dans un col droit contenant un peu d'eau. Les tubes en expérience étaient disposés en série, les uns à la suite des autres; ils étaient scellés à la lampe lorsque les gaz, arrivant dans le col droit terminal, étaient complètement absorbables par l'eau. Ajoutons d'ailleurs que, par mesure de précaution, un tube vide d'argent était interposé dans cette série. Son analyse, faite immédiatement après la fermeture, vérifiait que son contenu était entièrement soluble dans l'eau. Un robinet à trois voies, disposé entre les laveurs à acides chlorhydrique et sulfurique, permettait d'interrompre le courant gazeux

lorsque l'air était complètement chassé de l'appareil : on évitait ainsi de fermer les tubes sous une trop forte pression, ce qui aurait entraîné la formation d'ampoules minces et fragiles et même leur rupture.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque fortement le caoutchouc. Il se forme sans doute, dans cette réaction, de l'hydrogène sulfuré, car l'argent en contact avec le gaz noircit déjà à la température ordinaire. Aussi, avons-nous été obligé de proscrire l'emploi de cette substance dans l'appareil : tous les raccords ont été lutés avec du mastic Golaz.

Les tubes scellés renfermant, soit du chlorure d'argent et de l'hydrogène, soit de l'argent et de l'acide chlorhydrique sec, ont été chauffés à des températures fixes. Nous devons donc ici indiquer brièvement les dispositifs utilisés pour réaliser ces températures invariables pendant le cours d'une opération.

Une température constamment égale à 200° a été donnée par un bain d'huile vertical, dont le couvercle, percé de trous, est traversé par des tubes de fer fermés à leur partie inférieure. Les tubes scellés sont introduits dans ces étuis dont on bouche alors l'extrémité supérieure avec un tampon d'amiante. Le bain d'huile était chauffé par une couronne circulaire de becs Bunsen alimentés par du gaz d'éclairage qui passait d'abord dans un régulateur de pression du système Moitessier, puis dans un régulateur de température de Raulin.

A 250°, nous avons employé un bain de mercure formé d'une bouteille en fer dont le couvercle avait été enlevé et remplacé par une plaque de tôle livrant passage à des étuis métalliques verticaux renfermant les tubes en expérience. L'appareil était entouré d'une chemise en tôle percée latéralement de trous à la partie supérieure. Les gaz du foyer devaient donc circuler autour du bain avant de s'échapper dans l'atmosphère. Pour arriver au bec Berzélius qui chauffait le mercure, le gaz d'éclairage devait d'abord passer dans un



régulateur de pression de Cavallé-Coll, puis dans un régulateur de température de Bunsen. A vrai dire, ce régulateur ne donne pas ici des résultats bien constants. C'est qu'en effet, à 250°, la tension de vapeur du mercure est très notable, ce liquide vaporisé est entraîné par le gaz qui circule sans cesse dans l'appareil, son niveau baisse à l'intérieur du régulateur et la température a constamment une tendance à s'élever. Mais on remédie facilement à cet inconvénient en agissant sur la vis du régulateur. Grâce à une attention soutenue la température indiquée par un thermomètre n'a jamais varié de plus de 5°.

Les températures de 360° et de 448° nous ont été fournies facilement par du mercure et du soufre, portés à l'ébullition dans des bains de Friedel. Le fonctionnement de ces bains ne laisse rien à désirer, surtout si on prend la précaution de les surmonter d'un manchon en tôle s'engageant à frottement, doux dans la partie supérieure de l'appareil : de cette façon les vapeurs du corps bouillant sont complètement condensées et retombent sans cesse au fond de la marmite. On réglait simplement par un régulateur Moitessier la pression du gaz de l'éclairage qui subit de si fortes variations. Les tubes en expérience étaient comme d'habitude introduits dans des étuis en fer dont le fond complètement fermé reposait dans le bain ; l'extrémité ouverte, bouchée par un tampon d'amiante, laissait passer un fil de fer auquel ces tubes étaient attachés.

Enfin, à toutes les températures supérieures à 450°, nous avons fait usage d'un cylindre en fonte très épais, utilisé par M. Pélabon (1). La grande épaisseur de ce cylindre en faisait une sorte de volant de température. Il était maintenu horizontalement au dessus d'une rampe de Bunsen et était entouré d'un manchon en terre réfractaire percé de deux fentes longitudinales : l'une livrant passage aux becs de gaz, l'autre

(1) M. Pélabon. — Thèse de Doctorat. — Page 102.

permettant aux gaz chauds de s'échapper par la partie supérieure. Deux couronnes, également en terre réfractaire, fermaient ce manchon aux extrémités ouvertes. Tout l'appareil était disposé dans un massif de maçonnerie.

La température de ce fourneau fut déterminée avec une pince thermo-électrique de M. Le Châtelier. On sait que cette pince thermo-électrique se compose de deux fils : l'un de platine pur, l'autre de platine rhodié, réunis, par l'une de leurs extrémités, au moyen d'une soudure autogène. Ces fils de platine passaient dans deux tubes creux en terre de pipe, disposés côte à côte, et étaient mis en communication avec les bornes d'un galvanomètre Dépriez-d'Arsonval par l'intermédiaire de fils de cuivre recouverts d'une enveloppe isolante. Les deux soudures froides se trouvaient noyées dans un bain de paraffine que contenait un manchon en terre poreuse. Elles étaient maintenues à une température très sensiblement constante grâce à un serpentin en plomb enroulé autour de ce manchon et traversé constamment par un courant d'eau froide.

Les points fixes ont été déterminés de la façon suivante : La soudure de la pince étant plongée dans la glace fondante, on règle le galvanomètre de façon que l'image du réticule coïncide avec le zéro de l'échelle. On plonge ensuite successivement cette soudure dans les vapeurs d'eau bouillante, de mercure bouillant et de soufre en ébullition, en notant chaque fois la division occupée par l'index lumineux.

Voici, par exemple, les résultats d'une série d'expériences :

La soudure de la pince était plongée dans :	Un thermomètre dont le réservoir était placé à l'endroit occupé par la soudure marquait :	Déviati on observée de l'index lumineux du galvanomètre :
La glace fondante.....	0	0
L'eau bouillante.....	100°	5,0
Le mercure bouillant..	348°	22,3
Le soufre bouillant.....	440°	30.5

Enfin, le point de fusion du sel marin (770°), nous a servi de repère pour une température beaucoup plus élevée. Du

chlorure de sodium chimiquement pur pulvérisé est placé dans un grand creuset de porcelaine chauffé, au moyen d'un four Forquignon et Leclerc, de manière à dépasser sensiblement le point de fusion de ce corps. On laisse alors refroidir lentement et si on observe la marche de l'index lumineux, on remarque qu'il retourne graduellement vers le zéro, s'arrête pendant tout le temps que dure la solidification du chlorure de sodium (à la division 59.0 dans la série d'expériences précédentes), puis continue sa route vers l'origine.

Les points ainsi déterminés permettent aisément de construire la courbe donnant les déviations de l'index lumineux du galvanomètre en fonction de la température ; la tangente à cette courbe se confond très sensiblement avec elle, au moins entre 300° et 800° : fait annoncé par M. Le Châtelier. Il est dès lors facile, soit par l'équation de la droite, soit par un tracé graphique, de déterminer, pour une déviation observée, quelle est la température correspondante.

Nous avons comparé à plusieurs reprises les indications données par la pince thermo-électrique avec celles fournies par un thermomètre à air : les divergences n'ont jamais été que de quelques degrés centigrades.

Quand un tube a été maintenu, pendant un certain temps, à une température fixe, il faut le refroidir aussi rapidement que possible, de manière à saisir, en quelque sorte, la composition du système à la température de l'expérience. Nous y sommes arrivé facilement en sortant brusquement du fourneau où ils ont été chauffés et tournant rapidement en fronde, les tubes scellés, au moyen du fil de fer auquel ils sont attachés : c'est la méthode qu'avait employée M. Pélabon (1). Elle est très simple à exécuter ; sa précision ne laisse rien à désirer, du moins aux basses températures, car le refroidis-

(1) M. Pélabon. — Thèse de Doctorat. — Page 40.

sement ne dure jamais que quelques minutes. Malheureusement, aux températures élevées, la vitesse de la réaction est tellement grande, qu'elle est comparable à la durée du refroidissement brusque ; la méthode en question n'est plus utilisable, car les résultats qu'elle donne deviennent indépendants de la température : nous reviendrons d'ailleurs sur ce point.

Enfin, il nous reste à déterminer la composition du mélange gazeux dans les tubes ainsi refroidis.

Une éprouvette Baudin, graduée en dixièmes de centimètres cubes, préalablement lavée et séchée soigneusement à l'étuve, est remplie de mercure pur et chaud, en évitant, avec le plus grand soin, l'introduction de bulles d'air ; on enlève d'ailleurs celles qui auraient pu rester adhérentes aux parois, soit avec un fil de fer légèrement recourbé, soit en les balayant par une grosse bulle gazeuse qu'on fait circuler dans le liquide. L'éprouvette, retournée sur le mercure, est fixée à un support ; on introduit à son orifice la douille d'un entonnoir bien séché préalablement ; on brise la pointe du tube scellé sous cet entonnoir avec une pince nickelée. Il est alors facile de transvaser le gaz que ce tube renferme. On transporte la cloche sur une cuvette profonde, et, lorsqu'on est certain que tout le système a pris la température ambiante, on l'enfonce verticalement, de manière que les niveaux intérieur et extérieur du mercure soient dans le même plan horizontal, on note la pression atmosphérique du moment, la température du laboratoire et le volume  $V$  du mélange des gaz, en faisant la lecture à l'affleurement supérieur du ménisque mercuriel.

L'éprouvette graduée est transportée à nouveau sur la cuve à mercure ; avec une pipette courbe, on y fait passer un peu d'eau distillée récemment bouillie et refroidie : l'acide chlorhydrique gazeux est rapidement absorbé. On la remet sur la cuvette profonde ; quand l'acide est complètement dissous, tout le système ayant pris la température du laboratoire, on

lit le volume  $v$  du gaz non absorbé en amenant comme précédemment les niveaux intérieur et extérieur sur un même plan horizontal ; pour faire cette dernière lecture, on observe la partie inférieure du ménisque aqueux. On note encore la température ambiante et la pression barométrique.

Si  $v$  représente le volume de l'hydrogène que contenait le tube analysé,  $V - v$  sera le volume occupé par l'acide chlorhydrique dans le mélange gazeux. L'expression :

$$\rho = \frac{(V - v) 100}{V}$$

donne en centièmes la proportion d'acide chlorhydrique dans ce mélange. Si on veut que les résultats offrent quelque précision, il est indispensable de faire subir à  $V$  et à  $v$  les habituelles corrections relatives à la pression, la température, la tension maxima de la vapeur d'eau, etc... Ces corrections peuvent, particulièrement lorsque  $\rho$  est très faible, atteindre plus de 1 % : elles n'étaient donc pas négligeables.

Soient :  $V_0$  le volume du mélange gazeux d'hydrogène et d'acide chlorhydrique secs, supposé mesuré à la température de 0° et sous la pression de 760<sup>mm</sup> de mercure et  $V$  le volume que cette même masse gazeuse occupe à la température  $t$  et sous la pression  $H$ , on a :

$$V_0 = V \frac{H}{760} \frac{1}{1 + \alpha t} \quad (1)$$

De même, si on désigne par  $v_0$  le volume qu'occuperait l'hydrogène supposé sec et mesuré dans la glace fondante sous la pression normale et par  $v$  le volume, lu sur l'éprouvette graduée, de ce gaz saturé d'humidité à la température  $t$  du laboratoire lors de la seconde lecture et sous la pression barométrique du moment  $H'$ , on aura :

$$v_0 = v \frac{H' - F}{760} \frac{1}{1 + \alpha t'} \quad (2)$$

$F$  étant la tension de vapeur de la solution d'acide chlorhydrique à  $t'$ °. Cette tension de vapeur n'étant pas donnée par

des tables suffisamment étendues, nous l'avons confondue avec la tension maxima de la vapeur d'eau à  $t^{\circ}$ . L'erreur commise de ce chef est d'ailleurs parfaitement négligeable.

Remarquons que le temps nécessaire pour faire toutes les observations ne dépasse guère 1/2 heure. Pendant cet intervalle si court, la température du laboratoire et la pression atmosphérique ne varient pas sensiblement et on peut écrire :

$$\frac{(V_0 - v_0) 100}{V_0} = \frac{[V H - v (H - F)] 100}{V H}$$

Nous désignerons toujours par  $\rho_0$  la valeur de cette expression.

Nous verrons par la suite qu'il nous faudra calculer, non pas la proportion en centièmes d'acide chlorhydrique que renferme le mélange gazeux, mais la valeur du rapport :

$$\frac{v_0 (V_0 + v_0)}{(V_0 - v_0)^2}$$

$V_0$  et  $v_0$  étant donnés par les relations (1) et (2), ce calcul ne présente pas plus de difficultés que le précédent.

*Remarque.* — Le mode opératoire que nous venons de décrire présente un inconvénient : aux températures de nos expériences, l'acide chlorhydrique gazeux et sec attaque le verre. Théoriquement, cette attaque engendre la formation de chlorures et d'eau par conséquent. Si cette eau prend naissance en quantité notable, elle va dissoudre, surtout pendant la période finale du refroidissement brusque, une assez grande quantité d'hydracide et l'analyse volumétrique sera entachée d'une cause d'erreur des plus graves.

Nous avons, dès le début, cherché à éviter cet inconvénient en argentant les tubes scellés sur leur surface interne. Cette argenture se fait aisément par le procédé Martin qui consiste à réduire une solution de nitrate d'argent, mélangée de nitrate d'ammoniaque, par une solution de sucre interverti à l'acide tartrique, puis additionnée de potasse caustique,

L'opération terminée, on lavait soigneusement les tubes à l'eau distillée, l'alcool et l'éther, et on les faisait sécher d'abord à l'air libre, puis à l'étuve.

Malheureusement, cet artifice n'est pas applicable aux températures élevées, parce qu'alors l'argenture est détruite. Même à 360°, et au bout d'un temps de chauffe prolongé, la légère couche d'argent disparaît, et ne peut plus jouer de rôle protecteur.

Nous avons été conduit à atténuer la cause d'erreur signalée en employant des verres aussi peu attaquables que possible par l'acide chlorhydrique. Celui qui nous a donné les meilleurs résultats est un verre bleuté très peu fusible, connu dans le commerce sous le nom de *verre d'Iéna*.

Il est essentiel d'ailleurs de remarquer que si l'on chauffe à une température élevée des tubes scellés en verre d'Iéna, renfermant de l'acide chlorhydrique pur et sec, le gaz renfermé dans ces tubes est, après refroidissement, entièrement absorbable par l'eau. Ainsi deux tubes renfermant de l'acide chlorhydrique sec ont été chauffés, l'un à 520 pendant 4 heures 1/2, l'autre vers 550° pendant 64 heures, c'est-à-dire avec des durées de chauffe bien supérieures à celles qu'il nous a été nécessaire d'employer à ces températures. Refroidis, ils ont été ouverts sur le mercure : aucune absorption n'a été observée. Si donc il s'est formé de l'eau, lors de l'attaque du verre par l'hydracide en présence, c'est à l'état de traces tellement faibles que la quantité d'acide chlorhydrique dissoute est insignifiante. Le contenu gazeux de ces tubes a été transvasé dans une éprouvette pleine de mercure et renversée sur la cuve à mercure. Dès qu'on y a fait passer un peu d'eau bouillie, le liquide est monté instantanément jusqu'en haut en faisant entendre un bruit sec : il n'y a donc pas, dans l'attaque du verre par l'acide chlorhydrique, production de gaz dont la présence aurait faussé les résultats.

Au reste, lorsqu'on chauffe *au rouge* des tubes scellés en verre d'Iéna renfermant initialement soit du chlorure d'ar-

gent et de l'hydrogène, soit de l'argent et de l'acide chlorhydrique sec, on trouve pour  $\rho_0$ , lorsque l'équilibre est atteint, une valeur qui est la même dans les deux cas ; les divergences observées dans les limites des deux réactions inverses sont de l'ordre des erreurs expérimentales : c'est un fait qui sera mis en évidence à plusieurs reprises dans le chapitre suivant.

---



## CHAPITRE II

---

### Résultats expérimentaux

Lorsqu'on étudie quantitativement l'allure générale d'une réaction chimique avec la température, il importe de déterminer au préalable les perturbations que des phénomènes secondaires peuvent introduire dans sa marche. C'est dans cet esprit que nous avons été conduit à étudier :

1° L'influence que peuvent avoir sur la formation de l'acide chlorhydrique et la pression qui s'exerce dans l'intérieur des tubes scellés et la masse de chlorure d'argent mise en présence d'un volume d'hydrogène sensiblement constant.

2° Les différences d'action sur l'hydracide résultant de la nature moléculaire de l'argent mis en œuvre.

#### 1° INFLUENCE DE LA PRESSION

Pour remplir les tubes scellés d'hydrogène sous des pressions réduites, le dispositif suivant a été utilisé : un robinet à 3 voies est mis en communication : 1° par la branche *a* avec l'appareil à hydrogène ; 2° par la branche *b* avec une trompe à mercure, par l'intermédiaire d'un manomètre *M* fixé sur une règle divisée ; 3° par la branche *c* avec le tube scellé qu'il s'agit de remplir et dans lequel on avait au préalable introduit un poids invariable (0 gr. 50) de chlorure d'argent. On fait d'abord le vide dans le tube puis, par la manœuvre du robinet, on y fait arriver de l'hydrogène : cette opération est

répétée à plusieurs reprises. On laisse enfin rentrer le gaz à la pression voulue qu'on note sur l'échelle et on ferme le tube. Voici les résultats obtenus :

*Expériences vers 540°*

Temps de chauffe	Valeurs de $\rho_0$ pour des pressions, évaluées en millimètres de mercure, de l'hydrogène introduit, égales à environ :			
	380	260	160	60
5 minutes..	α	46.36	54.07	54.43
10 minutes..	69.50	74.71	80.57	82.35
15 minutes..	84.74	82.08	86.42	82.07
1/2 heure...	89.19	90.92	92.57	94.60
1 heure.....	91.55	91.66	93.79	94.61
2 heures....	91.75	92.41	94.18	94.68
6 heures....	91.84	92.31	94.12	95.00

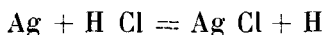
*Expériences à 640°*

Temps de chauffe	Valeurs de $\rho_0$ pour des pressions, évaluées en millimètres de mercure de l'hydrogène introduit, égales à environ :			
	380	260	160	60
5 minutes..	79.91	86.31	87.75	91.55
10 minutes..	92.28	93.29	95.18	97.05
15 minutes..	93.43	94.51	95.83	97.36
1/2 heure....	94.12	94.61	95.87	97.62
1 heure....	93.91	94.95	95.68	97.06
2 heures.....	94.11	94.55	95.66	97.53

Ces résultats montrent nettement que la proportion d'acide chlorhydrique formé est d'autant plus forte que la pression est plus faible dans l'intérieur des tubes. C'est là un fait très important, car il vérifie la loi du déplacement de l'équilibre par variations de pression : nous reviendrons d'ailleurs sur ce point.

Pour le moment, une autre conclusion s'impose. Lorsqu'on chauffe en tubes scellés du chlorure d'argent et de l'hydrogène sous une pression déterminée, il se forme de l'acide chlorhydrique gazeux ; la pression initiale aug-

mente donc graduellement. Inversement, lorsqu'on chauffe en tubes scellés de l'argent et de l'acide chlorhydrique, il y a mise en liberté d'hydrogène, le chlore étant fixé par le métal ; il en résulte que la pression initiale diminue. Si donc on veut comparer les résultats obtenus en prenant pour état initial le système : chlorure d'argent-hydrogène, avec les résultats obtenus en prenant pour état initial le système : argent-acide chlorhydrique, il faut que l'on puisse regarder ces deux états comme se transformant l'un en l'autre par la réaction :



accomplie sous volume constant. Pour cela, il faut que la pression initiale de l'acide chlorhydrique soit double de la pression initiale de l'hydrogène. Aussi, dans l'étude méthodique de l'influence de la température, avons-nous chauffé des tubes dans lesquels l'acide chlorhydrique était introduit sous une pression peu différente de celle indiquée par le baromètre, alors que l'hydrogène n'était admis que sous une pression voisine de 380 millimètres de mercure.

Enfin, remarquons que la réduction paraît d'autant plus rapide que la pression initiale est plus faible.

## 2. INFLUENCE DE LA MASSE

Aux températures inférieures à 450°, alors que le chlorure d'argent se présente encore à l'état solide, il se recouvre d'un enduit blanc, brillant d'argent métallique. Il était naturel de se demander si cette couche d'argent métallique ne protégeait pas le chlorure de l'action ultérieure de l'hydrogène, si elle ne limitait pas la réduction. Nous avons été ainsi conduit à faire varier, dans de larges limites, la surface du chlorure d'argent introduit dans nos tubes.

D'autre part, il semble résulter d'une expérience de M. Berthelot (1) que, à la température ordinaire, le chlorure

(1) M. Berthelot. — Action des hydracides sur les sels renfermant les mêmes éléments halogènes. *Annales de Physique et Chimie*. — 3<sup>e</sup> série, tome 23, p. 94.

d'argent sec absorbe l'acide chlorhydrique pur et sec ; ainsi, au bout de 1/2 heure de contact, il avait absorbé environ 12 fois son volume d'hydracide, le terme final de l'absorption n'étant d'ailleurs pas atteint. Nous devons donc nous poser la question suivante : aux températures supérieures à 450°, alors que le chlorure d'argent est fondu, ne dissoudrait-il pas l'acide chlorhydrique gazeux, dissolution qui serait à rapprocher de celles des acides sulfhydrique et sélénhydrique dans le soufre et le sélénium fondus observées par M. Pélabon (1) ? Si ce phénomène se produit, en chauffant en tubes scellés de l'hydrogène avec des masses variables de chlorure d'argent, on doit, lorsque l'équilibre est atteint, trouver dans le mélange gazeux une proportion d'acide chlorhydrique d'autant plus faible que le chlorure d'argent est en quantité plus considérable. Pour répondre à cette question, il fallait encore faire varier la masse du chlorure d'argent, tout en maintenant le volume de l'hydrogène sensiblement constant, ce gaz étant introduit dans les tubes scellés sous une pression toujours la même et égale, dans les expériences suivantes, à environ 380<sup>mm</sup> de mercure. Ces expériences ont été faites aux températures de 448°, 540° et 600°.

Voici les résultats observés :

*Expériences à 448°*

Temps de chauffe	Valeurs de $\rho_0$ pour des poids de chlorure d'argent égaux à :			
	0 gr. 20	0 gr. 50	1 gr.	5 gr.
70 heures ..	86.59	86.77	88.66	89.42
408 heures ..	88.11	88.78	88.88	89.51
504 heures ..	88 22	88.67	88.42	89 09

(1) M. Pélabon. — Sur l'absorption de l'hydrogène sélénié par le sélénium liquide à haute température. Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. — Tome 116, p. 1292 — et Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide. Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. — Tome 124, p. 35.

*Expériences à 540°*

Valeurs de  $\rho_0$  pour des poids de chlorure d'argent égaux à :

Temps de chauffe	0 gr. 20	0 gr. 50	2 gr.	5 gr.
1/4 d'heure .	70.52	84.74	86.06	91.15
1/2 heure . . .	85.18	89.19	91.39	91.51
1 heure . . .	88.33	91.55	91.45	91.73
2 heures . . .	90.16	91.75	91.41	91.69
5 heures . . .	91.78	91.84	91.38	91.78
15 heures . . .	91.74	91.78	91.38	91.69

*Expériences vers 600°*

Valeurs de  $\rho_0$  pour des poids de chlorure d'argent égaux à :

Temps de chauffe	0 gr. 20	0 gr. 50	1 gr.	2 gr.	5 gr.
1/4 d'heure . .	81.69	91.22	92.08	92.36	92.80
1/2 heure . . .	88.54	91.98	92.56	92.67	92.76
1 heure . . .	92.54	92.52	92.80	92.87	92.85
2 heures . . .	92.67	92.78	92.84	92.84	92.83
5 heures . . .	93.50	92.81	92.86	93.25	92.78
12 heures . . .	92.92	92.65	92.93	93.06	92.44

La conclusion à tirer de ces tableaux est que l'équilibre est sensiblement indépendant de la surface du chlorure d'argent en contact avec l'hydrogène. Ajoutons que, lorsque le point de fusion de ce sel est dépassé, la limite a été trouvée (et ici les résultats sont encore plus nets) absolument indépendante de la masse du liquide en expérience. Seul, le temps de chauffe, nécessaire pour atteindre l'équilibre, a été en général d'autant plus réduit que le chlorure était en proportion plus considérable. Il est donc indifférent d'introduire dans les tubes scellés telle masse de chlorure d'argent que l'on voudra : nous en avons toutefois employé des masses suffisantes pour que, à la température de l'expérience, il en reste un excès dans le tube.

3° INFLUENCE DE LA NATURE MOLÉCULAIRE DE L'ARGENT  
EN EXPÉRIENCE

Nous avons fait usage dans cette étude de 5 variétés d'argent métallique :

1° D'argent pulvérulent, préparé en réduisant le nitrate d'argent ammoniacal par le sulfite cuivreux ammoniacal. C'est la méthode préconisée par Stas pour obtenir de l'argent chimiquement pur titrant 100 pour cent. Nous avons déjà eu l'occasion de la décrire rapidement, nous n'y reviendrons donc pas.

2° D'argent en mousse obtenu par la réduction à froid du chlorure d'argent précipité, par du zinc chimiquement pur distillé. Lorsque l'opération est terminée, on lave par décantation et à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. On laisse digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement d'hydrogène. On fait ensuite bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré et pur. On lave enfin avec de l'eau distillée froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne rougissent plus le papier bleu de tournesol et on sèche à l'étuve.

3° D'argent spongieux préparé par voie sèche en réduisant, par de l'hydrogène pur et sec, du chlorure d'argent pur placé dans des nacelles en porcelaine qu'on disposait dans un tube de verre. Ce tube était chauffé au rouge sombre sur une grille à analyses. L'opération a été continuée jusqu'à ce que les gaz sortant de l'appareil ne donnent plus de fumées blanches avec l'ammoniaque. Elle est assez longue, car les dernières traces d'acide chlorhydrique sont très pénibles à enlever. D'ailleurs, l'argent obtenu n'est pas absolument pur : M. Lieben s'est en effet assuré que des traces de chlorure échappent toujours à l'action réductrice.

4° D'argent pur du commerce en feuilles.

5° D'argent fin en grenailles.

Ces variétés d'argent ont été enfermées avec de l'acide chlorhydrique gazeux pur et sec, dans des tubes scellés,

qui étaient ensuite portés aux températures de 448°, 530° et 600°. Les résultats des analyses montrent que la valeur de la limite est, lorsque l'équilibre est atteint, sensiblement indépendante de la nature physique de l'argent en expérience.

#### INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

##### *Expériences à 200°*

A cette température, le chlorure d'argent est si faiblement réduit par l'hydrogène que, même après 3 mois de chauffe, l'analyse n'accuse la formation que de traces d'acide chlorhydrique non mesurables.

##### *Expériences à 250°*

Temps de chauffe	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes
15 jours	2,75
1 mois	4,38
1 mois	4,20
1 mois	5,03
2 mois	4,26
2 mois	4,51
2 mois	3,97
4 mois	4,78

A 250°, il faut, au minimum, 1 mois de chauffe pour que l'équilibre soit atteint. La réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène est très faible : la valeur de  $\rho_0$  atteint à peine 5 centièmes.

Dans les mêmes conditions de température, l'argent n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux.

*Expériences à 350°*

1° Avec le chlorure d'argent et l'hydrogène.

Temps de chauffe	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes
4 jours	36,03
8 jours	53,89
15 jours	69,17
5 semaines	75,85
6 semaines	75,87
8 semaines	75,88

2° Avec l'argent et l'acide chlorhydrique.

Temps de chauffe	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes
4 jours	98,72
8 jours	96,12
3 semaines	95,05
4 semaines	94,99
6 semaines	95,07
8 semaines	95,12

L'équilibre est sensiblement atteint au bout de 3 semaines de chauffe. L'hydrogène attaque fortement le chlorure d'argent : la valeur de  $\rho_0$  correspondante à l'équilibre est de 75,87.

Réciproquement, l'acide chlorhydrique est attaqué par l'argent, mais cette action est très incomplète : il reste toujours au moins 95 centièmes d'acide chlorhydrique non détruit.

Remarquons que les deux limites sont bien différentes, suivant le système d'où l'on est parti. Les deux réactions inverses sont limitées, mais non l'une par l'autre.



*Expériences à 448°*

1° Avec le chlorure d'argent et l'hydrogène.

Temps de chauffe :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
7 heures	71,09
24 heures	82,57
36 heures	82,46
70 heures	88,66
408 heures	88,88
504 heures	88,42

2° Avec l'argent et l'acide chlorhydrique.

Temps de chauffe :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
8 heures	95,98
24 heures	93,92
36 heures	92,92
70 heures	91,58
408 heures	91,67
504 heures	91,55

Il ne faut déjà plus que 60 heures de chauffe pour atteindre l'équilibre. Avec le chlorure d'argent et l'hydrogène,  $\rho_0$  atteint 88,88 centièmes, tandis qu'avec le système : argent - acide chlorhydrique, il ne dépasse guère 91,60. Les deux réactions inverses ne sont pas encore limitées l'une par l'autre.

*Expériences à 490°*

1° Avec le chlorure d'argent et l'hydrogène.

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes	488°	18,17
10 minutes	488°	47,45
15 minutes	490°	67,38
1 heure	490°	90,43
12 heures 1/2	490°	90,44
24 heures	492°	90,36

## 2° Avec l'argent et l'acide chlorhydrique.

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes .	492°	94,18
10 minutes .	492°	93,31
15 minutes .	492°	91,66
1 heure ...	492°	90,97
3 heures...	492°	90,67
25 heures...	492°	90,76
48 heures...	490°	90,94

Les limites des deux réactions inverses se confondent presque : l'écart n'étant que de 1/2 centième. L'équilibre est atteint rapidement.

### *Expériences à 540° et à 600°*

Les résultats des expériences faites à 540° et à 600°, avec le chlorure d'argent et l'hydrogène, ont déjà été indiqués à propos de l'étude de l'influence de la masse du chlorure d'argent sur la formation de l'acide chlorhydrique ; à ces températures, ils conduisent à adopter pour  $\rho_0$  les valeurs moyennes respectives : 91,75 et 92,80. On arrive à une limite sensiblement identique par l'étude quantitative de l'action de l'argent sur l'acide chlorhydrique ainsi que le montrent les chiffres suivants :

#### 1° *Expériences vers 540°*

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
1/4 d'heure..	535°	93.81
1/2 heure ..	537°	93.44
1 heure .....	535°	92.36
5 heures .....	530°	91.46
13 heures 1/2	540°	91.54

#### 2° *Expériences vers 600°*

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
1/4 d'heure..	605°	93.11
1/2 heure ...	605°	92.82
1 heure .....	600°	94.74
2 heures 1/4.	595°	92.78
14 heures ...	595°	92.79

*Expériences vers 650°*

1° Avec le chlorure d'argent et l'hydrogène.

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes .	655°	87.34
10 minutes .	655°	92.05
1/4 d'heure.	655°	93.13
1/2 heure ..	657°	94.09
1 heure ....	655°	93.91
2 heures ...	648°	93.81

2° Avec l'argent et l'acide chlorhydrique.

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes ..	650°	96.14
10 minutes .	655°	95.08
1/4 d'heure.	650°	94.79
1/2 heure ..	655°	93.81
1 heure ....	650°	93.80
2 heures ...	652°	93.78

La limite observée est sensiblement indépendante du système initial. L'équilibre est atteint en 1/2 heure de chauffe environ.

*Expériences vers 700°*

1° Avec le chlorure d'argent et l'hydrogène.

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes ..	700°	91.46
10 minutes .	705°	93.13
15 minutes .	707°	94.61
1/2 heure ..	698°	94.97
1 heure ....	702°	95.03
2 heures ...	705°	95.14

## 2° Avec l'argent et l'acide chlorhydrique.

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes ..	695°	96.55
10 minutes .	702°	95.64
15 minutes .	702°	95.36
1/2 heure ..	707°	95.06
1 heure ....	705°	95.00
2 heures ...	702°	94.92

L'équilibre est sensiblement atteint en 20 minutes de chauffe. La valeur commune des limites des deux réactions inverses est d'environ 95 centièmes à 705°.

Nous n'avons pu poursuivre ces expériences à des températures plus élevées et cela pour deux raisons :

La première, c'est que le verre d'Iéna, même très épais, commence à se ramollir vers 700° et les tubes se gonflent sous la pression interne des gaz qu'ils renferment.

En second lieu, il est à remarquer que le temps de chauffe, nécessaire pour atteindre la limite correspondant à une température déterminée, est en général d'autant plus long que cette température est plus basse : ainsi, à 250°, il faut environ 1 mois pour atteindre l'équilibre ; à 600°, une heure suffit ; à 700°, le système n'exige plus que 20 minutes. Au delà de cette température, les temps de chauffe sont comparables aux durées du refroidissement brusque et la méthode employée ne permet plus de *saisir* la composition du système à la température de l'expérience ; elle ne peut donner que cette composition à une température moins élevée.

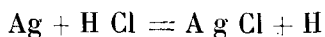
Les résultats de cette étude sont en résumé les suivants :  
 1° Si l'on chauffe, à une température fixe, du chlorure d'argent dans une atmosphère limitée d'hydrogène, pendant des temps progressivement croissants, on remarque que la proportion d'acide chlorhydrique croît d'abord avec le temps, puis tend vers une limite fixe qui dépend de la température de l'expérience. Cette action réductrice de l'hydrogène sur le chlorure

d'argent débute vers 200°. Très faible à 250° (elle atteint à peine 5 centièmes), la valeur de  $\varphi_0$  monte rapidement à 75,87 à 350° pour atteindre successivement 88,88 — 90,40 — 91,75 — 92,80 — 93,80 et 95,00 aux températures de 440°, 490°, 540°, 600°, 650° et 700°.

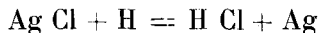
2° L'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent est aussi limitée. Elle commence vers 300°. Lorsque l'équilibre est atteint, on trouve pour  $\varphi_0$  les valeurs 95,10 — 91,60, — 90,95 — 91,75 — 92,80 — 93,80 et 95,00 aux températures de 350°, 440°, 490°, 540°, 600°, 650° et 700°.

Ces résultats montrent que, pour toutes les températures inférieures à 500°, les deux réactions inverses n'ont pas la même limite, la divergence observée étant d'autant plus grande que la température de l'expérience est plus basse. Au delà de 600°, les limites sont les mêmes, quel que soit le système d'où l'on est parti et la proportion d'acide chlorhydrique existant dans le mélange gazeux est d'autant plus forte que la température est plus élevée.

On peut résumer tous ces résultats par deux courbes, construites en portant en abscisses les températures et en ordonnées les valeurs correspondantes de  $\varphi_0$  lorsque l'équilibre est atteint. Ces deux courbes, représentant, en fonction de la température, l'une la marche de la réaction :



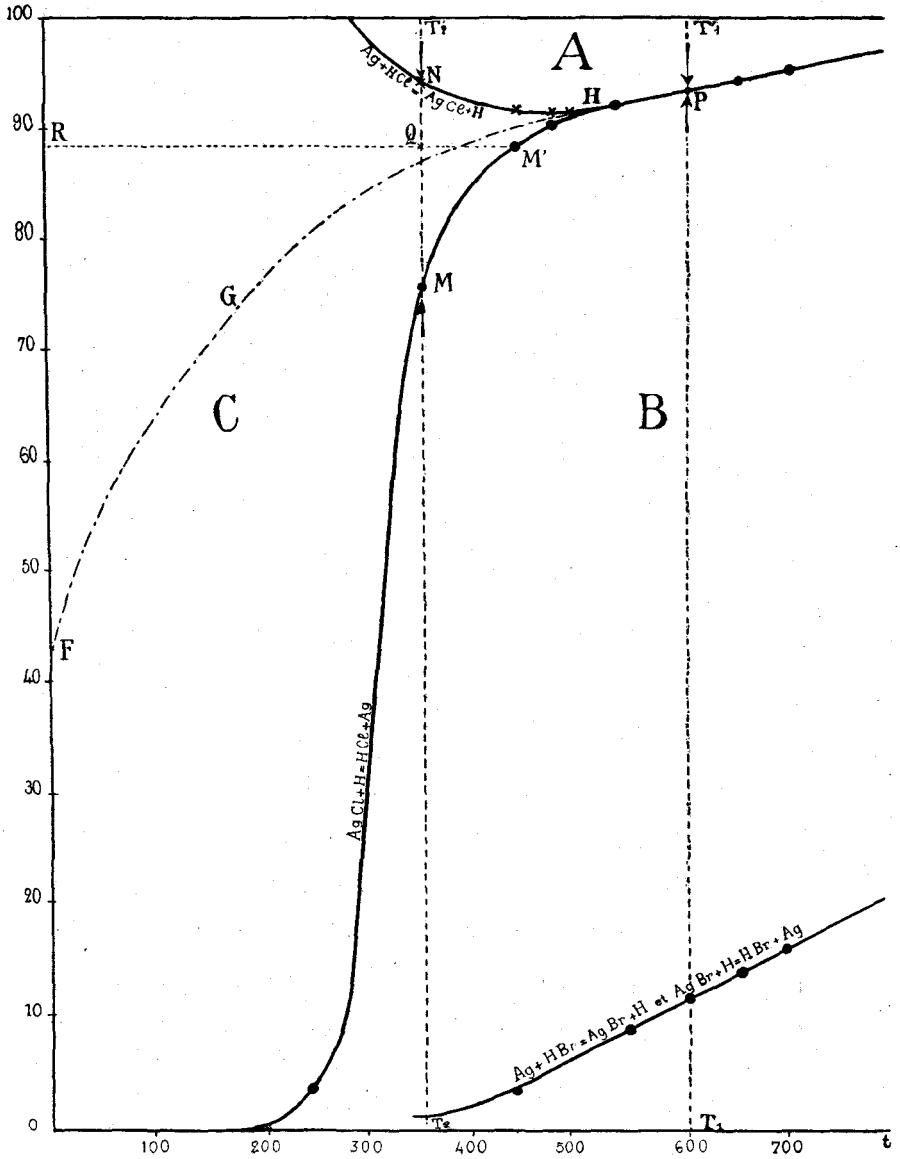
l'autre, l'allure générale de l'action inverse :



limitent d'abord une très large région du plan, puis se rapprochent l'une de l'autre pour se confondre vers 500 — 540°.

---

PL. 1



## CHAPITRE III

---

### Etude théorique.

La considération des principes fondamentaux de la Thermodynamique, établis et maintes fois vérifiés par l'expérience, permet, sans faire appel à aucune hypothèse, de démontrer deux lois très rigoureuses par conséquent et très générales : l'une est connue sous le nom de loi du déplacement de l'équilibre par variations de température, l'autre est la loi du déplacement de l'équilibre par variations de pression (1).

La *loi du déplacement de l'équilibre par variations de température* se trouve tout entière en germe dans le Mémoire sur la Chaleur lu à l'Académie des Sciences en 1783 par Lavoisier et Laplace : « Dans les changements, disent-ils, causés par » la chaleur, à l'état d'un système de corps, il y a toujours » absorption de chaleur, en sorte que l'état qui succède immédiatement à un autre par une addition suffisante de chaleur, » absorbe de cette chaleur sans que le degré de température » du système augmente ».

Un siècle plus tard, J. Moutier (2) l'établit en s'appuyant

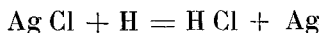
(1) On trouvera la démonstration de ces deux lois dans le Tome I du *Traité élémentaire de Mécanique chimique* fondée sur la Thermodynamique de M. Duhem, qui a établi qu'elles étaient une conséquence de la proposition suivante : Le potentiel thermodynamique d'un système est minimum lorsque ce système est en équilibre stable.

(2) J. Moutier. — Sur les combinaisons chimiques produites avec absorption de chaleur. — Bulletin de la Société Philomathique. 3<sup>e</sup> série, tome I, p. 39 et 96.

sur les principes de la Thermodynamique, mais sa démonstration ne s'étend qu'aux systèmes à tension fixe de dissociation. C'est à M. Van't Hoff (1) que revient l'honneur de lui avoir donné un énoncé très rigoureux et très général que voici : *Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace, par un abaissement de température, vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur.*

Soit un système chimique en équilibre stable à une certaine température : sa composition est parfaitement déterminée. Elevons la température d'une quantité très petite : le système passe à un nouvel état d'équilibre également bien déterminé et correspondant à ce second stade. *La réaction ainsi produite est toujours endothermique.* En d'autres termes, si la modification que nous avons imposée au système se produisait à température constante, elle absorberait de la chaleur.

Considérons en particulier un tube scellé, renfermant du chlorure d'argent en excès et de l'hydrogène. Portons-le à une certaine température, 600° par exemple : le chlorure d'argent se réduira en partie, il y aura formation d'acide chlorhydrique gazeux et production concomitante d'argent métallique ; lorsque l'équilibre sera établi, nous aurons en présence du chlorure d'argent, de l'argent réduit, de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène. Elevons la température d'une petite quantité. D'après la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de température, il va se produire dans le système une réaction qui absorbe de la chaleur. Or la réaction :



est, d'après les déterminations de M. Berthelot, accompagnée à la température de 15° centigrades, d'une absorption de chaleur égale à 7<sup>Cal-gr.</sup> — Si on admet qu'elle est encore endothermique aux températures de nos expériences, il doit donc

(1) J.-H. Van't Hoff. — Études de Dynamique chimique, page 161.



se former une proportion d'acide chlorhydrique d'autant plus forte que la température est plus élevée. C'est en effet ce que nous avons observé : si on représente la marche du phénomène par une courbe tracée en portant en abscisses les températures et en ordonnées les proportions en centièmes d'acide chlorhydrique formé, on constate que cette courbe monte constamment de gauche à droite.

La seconde loi à laquelle nous avons fait précédemment allusion, c'est-à-dire la *loi du déplacement de l'équilibre par variations de pression*, va maintenant nous indiquer l'influence qu'exerce la pression sur la transformation chimique étudiée.

Les recherches qui ont abouti à l'énoncé de ce principe, sont parallèles à celles qui ont conduit à l'exposé de la loi du déplacement de l'équilibre par variations de température.

Deux ans après que J. Moutier eût déduit cette première loi des principes de la Thermodynamique, du moins pour les systèmes univariants, G. Robin (1) démontrait que le théorème de Moutier peut s'étendre au cas des variations de pression. La démonstration de Robin ne s'applique, elle aussi, qu'au cas des systèmes parfaitement hétérogènes.

En 1884, M. Le Châtelier (2) énonçait la proposition suivante comme généralisation de la loi de Van' t Hoff : *Tout système en équilibre chimique stable, soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume), dans sa totalité ou simplement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.*

Quelques lignes plus bas, M. Le Châtelier ajoute : « Si ces

(1) G. Robin. — Sur les transformations isothermiques non réversibles. Bulletin de la Société Philomathique. — 7<sup>e</sup> série, tome IV, p. 24.

(2) Le Châtelier. — Sur un énoncé général des lois des Équilibres chimiques. Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences. — Tome 99, p. 786.

» modifications sont possibles, elles ne sont pas pour cela  
» nécessaires. Dans les cas où elles ne se produisent pas et  
» où le système reste inaltéré, l'équilibre, de stable qu'il était,  
» devient instable et il ne peut éprouver alors que des modi-  
» fications tendant à le rapprocher des conditions de stabi-  
» lité ». Il y a là une restriction importante sur laquelle nous  
reviendrons au chapitre suivant.

Considérons un système chimique en équilibre stable à une certaine température et sous une certaine pression : la composition de ce système est parfaitement déterminée. Sans changer la température, augmentons un peu la pression : le système va passer à un nouvel état d'équilibre correspondant à cette nouvelle pression. Le théorème de M. Le Châtelier nous apprend que, dans ces conditions, il se produit une réaction telle que, si elle avait lieu sous pression constante, elle entraînerait une diminution de volume. Si, au contraire, nous avons diminué la pression, tout en maintenant la température constante, notre système aurait été le siège d'une réaction telle que, si elle avait été accomplie sous pression constante, elle aurait produit un accroissement de volume.

Appliquons cette loi au cas particulier que nous avons étudié. Soit un tube scellé renfermant initialement du chlorure d'argent et de l'hydrogène ; portons-le à une température fixe, 600° par exemple. Lorsque l'équilibre sera atteint, il renfermera du chlorure d'argent, de l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique et de l'argent réduit. Sans changer la température, diminuons un peu la pression intérieure. D'après le principe du déplacement de l'équilibre par variations de pression, il va prendre naissance une réaction telle que, si elle était produite dans un récipient maintenu à une pression constante, elle en accroîtrait le volume gazeux. Or, la réaction :



montre que si on effectue la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène dans un appareil soumis à une pression inva-

riable, le volume occupé par les gaz augmente. Il atteindrait même le double de sa valeur initiale si la réduction était intégrale. Donc une diminution de pression favorisera cette réduction. En d'autres termes, la proportion en centièmes d'acide chlorhydrique formé devra être d'autant plus forte que la pression dans l'intérieur des tubes est plus faible : c'est en effet ce que nous avons nettement constaté.

Les deux lois que nous venons de passer en revue sont très rigoureuses et très générales ; très rigoureuses, car elles découlent directement des principes fondamentaux de la Thermodynamique à telle enseigne que leur vérification expérimentale n'apporte en somme qu'une confirmation nouvelle de ces principes ; très générales, car leur champ d'action s'étend aussi bien dans le domaine de la Physique que de la Chimie. Mais cette généralité même les empêche de pénétrer bien avant dans le détail des phénomènes. Les conséquences qu'elles entraînent sont qualitatives et non quantitatives. Si on veut serrer le problème de plus près, si on veut essayer de donner des vérifications expérimentales plus minutieuses, il faut, de toute nécessité, faire appel à des hypothèses qui seront les suivantes :

*1<sup>re</sup> hypothèse.*— Nous admettrons que l'hydrogène et l'acide chlorhydrique sont des gaz parfaits, obéissant en toute rigueur aux lois suivantes :

1° A une température donnée, le produit du volume spécifique d'un gaz par la pression qu'il supporte est une quantité constante (loi de Mariotte).

2° Lorsqu'un gaz se détend, la température étant la même au début et à la fin du changement, il n'y a ni absorption ni dégagement de chaleur, pourvu qu'il n'y ait aucun travail extérieur (loi de Joule).

On pourrait déduire de ces lois que les coefficients de dilatation ont une commune valeur  $\alpha$ , indépendante de la température absolue : c'est la loi de Dalton retrouvée par Gay-Lussac.

3° Si on prend pour température la température absolue, la chaleur spécifique d'un gaz, soit sous volume constant, soit sous pression constante, est indépendante de la température (loi de Clausius).

Les expériences si précises et si étendues de Regnault et de Witkowski ont montré que les gaz, qui suivent sensiblement les lois précédentes, obéissent également à la loi de Clausius, dans les mêmes limites d'approximation.

4° Pour tous ces gaz, le produit du poids atomique moyen par la chaleur spécifique sous volume constant, a la même valeur (loi de Delaroché et Bérard).

2° *hypothèse*. — Nous admettons qu'un mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique offre tous les caractères d'un mélange de gaz parfaits, caractères qui sont les suivants :

1° Un mélange de gaz parfaits, de composition donnée, possède toutes les propriétés physiques d'un gaz parfait unique, ce que personne ne songe d'ailleurs à mettre en doute : l'air est cité couramment comme un gaz parfait.

2° La pression qui, à une certaine température, maintient un mélange de gaz parfaits en équilibre sous un certain volume, est la somme des pressions qui, à la même température, maintiendraient en équilibre, sous le même volume, chacun des gaz mélangés (loi du mélange des gaz).

3° Si on met en communication deux récipients renfermant deux gaz différents, à la même température, ces deux gaz ne demeurent pas en équilibre ; ils se diffusent l'un dans l'autre, jusqu'à former un mélange homogène. Ce caractère est conforme à toutes les observations expérimentales.

4° Cette diffusion, accomplie en vase clos et à température constante, ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

M. Duhem (1) a montré que ces quatre caractères étaient équivalents aux deux propositions suivantes :

(1) M. Duhem. — Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. — Tome II, p. 265.

1<sup>o</sup> L'énergie interne d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des énergies internes qu'auraient, à la même température, les diverses masses gazeuses mélangées, si on les considérait isolément.

2<sup>o</sup> L'entropie d'un mélange gazeux, est la somme des entropies qu'auraient, les diverses masses gazeuses mélangées, si chacune d'elles occupait isolément, à la même température, le volume entier du mélange.

L'entropie n'est ainsi déterminée qu'à une certaine fonction près des masses respectives des gaz en présence, mais la loi du mélange des gaz et des vapeurs montre que cette fonction est égale à 0.

La première de ces propositions, qui d'ailleurs découle directement de ce fait que la diffusion de deux gaz, accomplie en vase clos et à température constante, ne met en jeu aucune quantité de chaleur, a été, pour la première fois, émise par Kirchhoff.

La seconde a été énoncée à peu d'années d'intervalle par Horstmann (1), lord Rayleigh (2) et Willard Gibbs (3).

Ces deux hypothèses reviennent en somme à admettre que l'hydrogène et l'acide chlorhydrique possèdent toutes les propriétés des gaz parfaits.

*3<sup>me</sup> hypothèse.* — Les volumes spécifiques des corps solides ou liquides sont négligeables devant les volumes spécifiques des gaz. En d'autres termes, étant donné un système renfermant des corps solides ou liquides et des gaz, par exemple du chlorure d'argent, de l'argent, de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique, nous admettrons que les variations de volume subies par ces corps solides ou liquides sont

(1) Horstmann. — Theorie der dissociation. — Liebig's annalen der Chemie und Pharmacie. — Tome 170, page 192, année 1873.

(2) Lord Rayleigh. — Philosophical Magazine. — 4<sup>e</sup> série, tome 49, p. 311, année 1875.

(3) Willard Gibbs. — Sur l'équilibre des substances hétérogènes. Transactions of Connecticut Academy. — Tome 3, p. 210, année 1876.

négligeables devant les variations de volume des gaz (1). On pourra dès lors confondre le volume du mélange gazeux avec le volume occupé par le système tout entier.

Il est bien évident que les conséquences déduites de ces hypothèses se ressentiront forcément des approximations qu'elles ont introduites, il leur manquera cette rigueur mathématique absolue que nous avons rencontrée jusqu'ici. Mais il faut bien observer que l'expérience, destinée à leur apporter une vérification numérique, présente des causes d'erreur plus graves peut-être encore que les résultats analytiques n'en comportent.

D'après le *principe de l'équivalence*, lorsqu'un système passe d'un état 1, défini par sa température et son volume, fixés une fois pour toutes, à un état 2 variable, défini par sa température  $T$  et son volume  $V$  à l'instant considéré, la quantité :  $E Q - \mathcal{E}_r$ , relative à la transformation, est une certaine fonction  $U$  des coordonnées  $T$  et  $V$  du point représentatif de ce système :

$$E Q - \mathcal{E}_r = U$$

Cette fonction  $U$  a reçu le nom d'*Energie interne* du système. Différentions cette équation, il vient :

$$E d Q - d \mathcal{E}_r = d U$$

Le travail extérieur  $d \mathcal{E}_r$ , lorsqu'un corps change de volume, est, par définition, le travail total des forces qui agissent sur ce corps, pris avec un signe contraire. Dans toutes nos expériences, les forces extérieures consistent toujours en une pression uniforme, s'exerçant sur toute l'étendue de la surface et partout normale à cette surface. Dans ces conditions :

$$d \mathcal{E}_r = p d V$$

et on a :

$$E d Q - p d V = d U$$

(1) Le calcul montre que la réduction, sous pression constante, du chlorure d'argent par l'hydrogène entraîne une variation du volume gazeux 707 fois plus grande que les variations de volume des corps solides ou liquides, toutes les mesures étant ramenées à 0° et à la pression de 760<sup>mm</sup> de mercure. Cette hypothèse n'entraîne donc avec elle qu'une cause d'erreur de l'ordre des millièmes.

- Désignons l'hydrogène par l'indice . . . 1  
 — le chlorure d'argent . . . . . 2  
 — l'acide chlorhydrique . . . . . 3  
 — l'argent . . . . . 4

Soient  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  et  $m_4$  les masses respectives des 4 corps en présence.

Proposons-nous de calculer l'énergie interne d'une masse  $m_2$  de chlorure d'argent et l'énergie interne d'une masse  $m_4$  d'argent.

On sait que, si l'on prend pour variables T et V et si T et V varient simultanément, on a :

$$dQ = cd T + l dV$$

$c$  étant une fonction de T et de V qu'on appelle la *chaleur spécifique* du corps sous volume constant ;  $l$  étant une autre fonction de T et de V qu'on appelle la *chaleur latente de dilatation* de ce corps. Donc :

$$\begin{aligned} dU &= E (c dT + l dV) - p dV \\ &= E c dT + (E l - p) dV \end{aligned}$$

D'après la 3<sup>e</sup> hypothèse,  $dV$  est nul pour les corps considérés et on peut écrire :

$$dU = E c dT$$

Or, d'après la loi de Clausius,  $c$  est indépendant de la température. On peut donc intégrer cette relation, ce qui donne :

$$U = E (c T + \alpha)$$

$\alpha$  étant une constante d'intégration. L'énergie interne d'une masse  $m$  d'un corps solide ou liquide sera évidemment :

$$m U = E (m c T + m \alpha)$$

En particulier, l'énergie interne de la masse  $m_2$  de chlorure d'argent, sera :

$$E (m_2 c_2 T + m_2 \alpha_2)$$

L'énergie interne de la masse  $m_4$  d'argent métallique sera de même :

$$E (m_4 c_4 T + m_4 \alpha_4)$$

Calculons maintenant l'énergie interne de la masse  $m_1$  d'hydrogène et l'énergie interne de la masse  $m_3$  d'acide chlorhydrique.

Toutes les modifications du système étant accomplies en tubes scellés, le volume gazeux est constant ; le travail extérieur est donc nul,  $d \mathcal{E}_r = 0$ , et on a :

$$E dQ = dU$$

Calculons  $dQ$ . On sait que si on prend pour variables T et V et si T varie seul, on a :

$$dQ = c dT$$

Donc :  $dU = E c dT$

Et :  $U = E (c T + \alpha)$

L'énergie interne d'une masse  $m$  d'un corps gazeux, sera évidemment :

$$m U = E (m c T + m \alpha)$$

En particulier, l'énergie interne d'une masse  $m_1$  d'hydrogène sera :

$$E (m_1 c_1 T + m_1 \alpha_1)$$

De même, l'énergie interne d'une masse  $m_3$  d'acide chlorhydrique sera :

$$E (m_3 c_3 T + m_3 \alpha_3)$$

Si on observe : 1° Que l'argent ne se dissout pas dans le chlorure d'argent et que, inversement, le chlorure d'argent ne se dissout pas dans l'argent ;

2° Que ni l'hydrogène, ni l'acide chlorhydrique ne sont solubles, ni dans l'argent, ni dans le chlorure d'argent ;

3° Que l'hydrogène et l'acide chlorhydrique sont sans action chimique l'un sur l'autre ;

On pourra écrire que l'énergie interne du système tout entier a pour valeur :

$$U = E [(m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3 + m_4 c_4) T + m_1 \alpha_1 + m_2 \alpha_2 + m_3 \alpha_3 + m_4 \alpha_4] \quad (1)$$

Le système étant supposé en équilibre, imaginons qu'à la température considérée T, sous le volume constant V, une réaction infiniment petite se produise dans le système. Les masses  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  et  $m_4$ , varieront de  $dm_1$ ,  $dm_2$ ,  $dm_3$  et  $dm_4$ , mais ces variations ne sont pas indépendantes les unes des autres. Soient :



$\varpi_1$ , le poids moléculaire de l'hydrogène.  
 $\varpi_2$ , — du chlorure d'argent.  
 $\varpi_3$ , — de l'acide chlorhydrique.  
 $\varpi_4$ , — de l'argent.

Et :  $n_1$ , le nombre de molécules d'hydrogène.  
 $n_2$ , — de chlorure d'argent.  
 $n_3$ , — d'acide chlorhydrique.  
 $n_4$ , — d'argent.

qui réagissent dans la modification considérée.

On aura évidemment :

$$\frac{dm_1}{n_1 \varpi_1} = \frac{dm_2}{n_2 \varpi_2} = - \frac{dm_3}{n_3 \varpi_3} = - \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4}$$

D'où :

$$\left. \begin{aligned} dm_1 &= - n_1 \varpi_1 \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4} \\ dm_2 &= - n_2 \varpi_2 \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4} \\ dm_3 &= n_3 \varpi_3 \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4} \end{aligned} \right\} (2)$$

L'énergie interne éprouvera, pendant cette modification, une variation  $dU$  dont la valeur sera donnée par la différenciation de l'équation (1), dans laquelle nous considérerons  $T$  comme une constante, ce qui donne :

$$dU = E [ T (c_1 dm_1 + c_2 dm_2 + c_3 dm_3 + c_4 dm_4) + \alpha_1 dm_1 + \alpha_2 dm_2 + \alpha_3 dm_3 + \alpha_4 dm_4 ]$$

Remplaçons  $dm_1$ ,  $dm_2$  et  $dm_3$  par leurs valeurs (2) :

$$dU = E [ T ( - n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2 + n_3 \varpi_3 c_3 + n_4 \varpi_4 c_4 ) - ( n_1 \varpi_1 \alpha_1 + n_2 \varpi_2 \alpha_2 - n_3 \varpi_3 \alpha_3 - n_4 \varpi_4 \alpha_4 ) ] \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4}$$

Les quantités entre parenthèses étant constantes, posons :

$$N = + \frac{E}{R} (n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2 - n_3 \varpi_3 c_3 - n_4 \varpi_4 c_4)$$

$$M = + \frac{E}{R} ( - n_1 \varpi_1 \alpha_1 - n_2 \varpi_2 \alpha_2 + n_3 \varpi_3 \alpha_3 + n_4 \varpi_4 \alpha_4 )$$

On aura dès lors :

$$dU = R ( M - N T ) \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4} \quad (3)$$

Telle est l'expression très simple de l'énergie interne du système, expression à laquelle nous conduit directement le principe de l'équivalence, sous la réserve des hypothèses faites.

D'après le *principe de Carnot*, lorsqu'un système passe d'un état 1, défini par sa température et son volume, fixés une fois pour toutes, à un état 2 variable, défini par sa température T et son volume V à l'instant considéré, la quantité  $\int \frac{dQ}{T}$ , relative à la transformation, est une certaine fonction S de T et de V :

$$\int \frac{dQ}{T} = S$$

Cette fonction S a reçu le nom d'*Entropie* du système. Cette équation donne par différenciation :

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

or :

$$dQ = c dT + l dV$$

$$\text{Donc :} \quad dS = c \frac{dT}{T} + l \frac{dV}{T} \quad (4)$$

Nous avons vu que les variations de volume de l'argent et du chlorure d'argent, pendant la transformation considérée, étaient négligeables. On a donc, pour les corps solides ou liquides :

$$dS = c \frac{dT}{T}$$

D'où :

$$S = c \text{ Log } T + \beta$$

$\beta$  étant une constante d'intégration.

L'entropie d'une masse  $m_2$  de chlorure d'argent sera :

$$m_2 c_2 \text{ Log } T + m_2 \beta_2$$

Et l'entropie d'une masse  $m_1$  d'argent sera de même :

$$m_1 c_1 \text{ Log } T + m_1 \beta_1$$

Calculons maintenant l'entropie d'une masse  $m_1$  d'hydrogène et l'entropie d'une masse  $m_3$  d'acide chlorhydrique.

Pour intégrer la relation (4), il nous faut exprimer  $l \frac{dV}{T}$

en fonction de  $V$ . Dans le cas d'un gaz, on a, d'après la loi de Joule :

$$l = \frac{p}{E}$$

D'autre part, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$p v = R \sigma T$$

$v$  étant le volume spécifique, c'est-à-dire le volume de l'unité de masse du gaz, à la pression  $p$  et à la température  $T$  et  $\sigma$  étant le volume spécifique à 0° centigrade et sous la pression normale de 760<sup>mm</sup> de mercure. Donc :

$$\begin{aligned} \frac{l}{T} dv &= \frac{1}{E} \frac{p}{T} dv \\ &= \frac{R \sigma}{E} \frac{dv}{v} \end{aligned}$$

Il nous faut calculer l'entropie des masses gazeuses qui entrent dans la composition du mélange, si chacune d'elles occupait isolément, à la même température, le volume entier  $V$  de ce mélange. En d'autres termes, il nous faut prendre pour valeur de  $v$  le volume spécifique du gaz occupant le volume total  $V$  du mélange à la température  $T$ . D'une façon générale, le volume de l'unité de masse d'un gaz étant  $v$ , une masse  $m$  de ce gaz occupera un volume  $v m$ . On aura donc :

$$V = m v$$

ou :

$$v = \frac{V}{m}$$

Alors :

$$\frac{l}{T} dV = \frac{R \sigma}{E} \frac{d \frac{V}{m}}{\frac{V}{m}}$$

Et nous pourrons écrire :

$$dS = c \frac{dT}{T} + \frac{R \sigma}{E} \frac{d \frac{V}{m}}{\frac{V}{m}}$$

D'où :

$$S = c \text{ Log } T + \frac{R \sigma}{E} \text{ Log } \frac{V}{m} + \beta.$$

L'entropie de la masse  $m$  du gaz considéré est par conséquent :

$$m c \text{ Log } T + m \frac{R \sigma}{E} \text{ Log } \frac{V}{m} + m \beta.$$

En particulier, l'entropie d'une masse  $m_1$  d'hydrogène sera :

$$m_1 c_1 \text{ Log } T + \frac{m_1 R \sigma_1}{E} \text{ Log } \frac{V}{m_1} + m_1 \beta_1$$

De même, l'entropie d'une masse  $m_3$  d'acide chlorhydrique sera :

$$m_3 c_3 \text{ Log } T + \frac{m_3 R \sigma_3}{E} \text{ Log } \frac{V}{m_3} + m_3 \beta_3$$

On aura dès lors, pour valeur de l'entropie du système tout entier :

$$\begin{aligned} S = & (m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3 + m_4 c_4) \text{ Log } T \\ & + \frac{R}{E} (m_1 \sigma_1 \text{ Log } \frac{V}{m_1} + m_3 \sigma_3 \text{ Log } \frac{V}{m_3}) \\ & + m_1 \beta_1 + m_2 \beta_2 + m_3 \beta_3 + m_4 \beta_4 \end{aligned} \quad (5)$$

Le système étant supposé en équilibre, imaginons encore qu'à la température  $T$ , sous le volume constant  $V$ , une réaction infiniment petite se produise dans le système. Les masses  $m_1, m_2, m_3$  et  $m_4$  varieront de  $dm_1, dm_2, dm_3$ , et  $dm_4$ . L'entropie éprouvera une variation  $dS$  donnée par la différenciation de l'équation (5), dans laquelle nous regarderons  $T$  et  $V$  comme des constantes :

$$\begin{aligned} dS = & (c_1 dm_1 + c_2 dm_2 + c_3 dm_3 + c_4 dm_4) \text{ Log } T \\ & + \beta_1 dm_1 + \beta_2 dm_2 + \beta_3 dm_3 + \beta_4 dm_4 \\ & + \frac{R}{E} (\sigma_1 dm_1 \text{ Log } \frac{V}{m_1} - \sigma_1 dm_1 + \sigma_3 dm_3 \text{ Log } \frac{V}{m_3} - \sigma_3 dm_3) \end{aligned}$$

Remplaçons  $dm_1, dm_2$  et  $dm_3$  par leurs valeurs données en (2), nous aurons :

$$\begin{aligned} dS = & [(-n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2 + n_3 \varpi_3 c_3 + n_4 \varpi_4 c_4) \text{ Log } T \\ & - n_1 \varpi_1 \beta_1 - n_2 \varpi_2 \beta_2 + n_3 \varpi_3 \beta_3 + n_4 \varpi_4 \beta_4 \\ & + \frac{R}{E} (-n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{ Log } \frac{V}{m_1} + n_3 \varpi_3 \sigma_3 \text{ Log } \frac{V}{m_3}) \\ & + \frac{R}{E} (n_1 \varpi_1 \sigma_1 - n_3 \varpi_3 \sigma_3)] \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4} \end{aligned}$$

Cette expression peut se transformer. Nous avons vu que :

$$v_1 = \frac{V}{m_1}$$

D'autre part :

$$p_1 v_1 = R T \sigma_1$$

Ou :

$$v_1 = \frac{R T \sigma_1}{p_1}$$

Donc :

$$\frac{V}{m_1} = \frac{R T \sigma_1}{p_1}$$

Et :

$$\text{Log } \frac{V}{m_1} = \text{Log } R \sigma_1 + \text{Log } T - \text{Log } p_1$$

De même :

$$\text{Log } \frac{V}{m_3} = \text{Log } R \sigma_3 + \text{Log } T - \text{Log } p_3$$

Remplaçons  $\text{Log } \frac{V}{m_1}$  et  $\text{Log } \frac{V}{m_3}$  par ces valeurs dans l'expression précédente de  $dS$ .

Remarquons en outre que :

$$n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{Log } p_1 - n_3 \varpi_3 \sigma_3 \text{Log } p_3 = \text{Log } \frac{p_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1}}{p_3^{n_3 \varpi_3 \sigma_3}}$$

Enfin posons :

$$Z = \frac{1}{R} \left[ -n_1 \varpi_1 \left( \beta_1 - \frac{R}{E} \sigma_1 \right) - n_2 \varpi_2 \beta_2 + n_3 \varpi_3 \left( \beta_3 - \frac{R}{E} \sigma_3 \right) + n_4 \varpi_4 \beta_4 \right]$$

Nous aurons alors :

$$\begin{aligned} dS = & \left[ \frac{R}{E} \left( -N - n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_3 \varpi_3 \sigma_3 \right) \text{Log } T \right. \\ & \left. + \frac{R}{E} \left( -n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{Log } R \sigma_1 + n_3 \varpi_3 \sigma_3 \text{Log } R \sigma_3 \right) \right. \\ & \left. + RZ + \frac{R}{E} \text{Log } \frac{p_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1}}{p_3^{n_3 \varpi_3 \sigma_3}} \right] \frac{dm_4}{n_4 \varpi_4} \end{aligned}$$

Lorsque deux volumes d'hydrogène réagissent sur le

chlorure d'argent, il se forme 4 volumes d'acide chlorhydrique. Donc :

$$2 n_1 \varpi_1 \sigma_1 = n_3 \varpi_3 \sigma_3$$

ou :

$$\text{Log} \frac{p_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1}}{n_3 \varpi_3 \sigma_3 p_3} = n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{Log} \frac{p_1}{p_3}$$

Posons, pour simplifier les écritures :

$$P = n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{Log} R \sigma_1 - n_3 \varpi_3 \sigma_3 \text{Log} R \sigma_3 - E Z - N$$

$$N' = N + n_1 \varpi_1 \sigma_1 - n_3 \varpi_3 \sigma_3$$

Nous aurons, tout calcul fait :

$$dS = \frac{R}{E} \left( -N' \text{Log} T - P - N + n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{Log} \frac{p_1}{p_3} \right) \frac{dm_k}{n_k \varpi_k} \quad (6)$$

Telle est l'expression de l'Entropie du système considéré.

Il nous est facile maintenant d'établir l'équation de l'équilibre.

Nous avons défini l'énergie interne par la relation :

$$E dQ = dU$$

Et l'entropie par la relation :

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

On a donc :

$$dS = \frac{1}{ET} dU$$

Cette équation fondamentale peut se mettre sous une forme très simple qui nous sera utile par la suite. Remarquons qu'elle peut s'écrire :

$$d(E T S - U) = 0$$

C'est la différentielle d'une certaine fonction  $\mathcal{F}$  que M. Duhem (1) nomme le Potentiel thermodynamique interne

(1) M. Duhem. — Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermo dynamique. — Tome I, p. 88.

du système. Cette fonction  $\mathcal{F}$  dépend du volume  $V$  occupé par le système, de la température absolue  $T$  de l'expérience et d'une variable  $\rho$  qui donne la composition du système. En sorte que si, sous volume constant  $V$ , on porte ce système à une température constante  $T$ , on aura :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(V, \rho, T)}{\partial \rho} = 0$$

Mais, la connaissance de  $dS$  et de  $dU$  permet de donner à l'égalité :

$$dS = \frac{1}{ET} dU$$

une forme plus explicite. Remplaçons-y en effet  $dU$  et  $dS$  par leurs valeurs données par les équations (3) et (6), nous aurons :

$$n_1 \varpi_1 \sigma_1 \text{Log} \frac{p_1}{p_3^2} = \frac{M}{T} + N' \text{Log} T + P$$

Si nous posons enfin :

$$m = \frac{M}{n_1 \varpi_1 \sigma_1}$$

$$n = \frac{N'}{n_1 \varpi_1 \sigma_1}$$

$$p = \frac{P}{n_1 \varpi_1 \sigma_1}$$

Il viendra en dernière analyse :

$$\text{Log} \frac{p_1}{p_3^2} = \frac{m}{T} + n \text{Log} T + p \quad (7)$$

Relation très importante qui nous mène à la conclusion suivante : A une température déterminée, il y a un rapport constant entre la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange gazeux et le carré de la pression partielle de l'acide chlorhydrique formé. Ce rapport ne dépend pas de la pression totale que supporte le système.

Cette équation (7) peut enfin s'écrire sous une forme plus commode au point de vue des applications.

Les volumes  $v_1$  et  $v_3$  de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique, mesurés sous la même pression et à la même température, sont entre eux comme les pressions partielles  $p_1$  et  $p_3$  qu'exercent ces mêmes masses de gaz répandues dans un même espace :

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{p_1}{p_3} \quad (8)$$

D'autre part, au début de l'expérience, le système a été rempli d'hydrogène sous la pression  $\Pi$  à la température absolue  $\Theta$ . Si l'acide chlorhydrique qui, à la température  $T$ , exerce la pression  $p_3$ , était détruit par l'argent, la pression baisserait de  $\frac{p_3}{2}$  et deviendrait :  $p_1 + \frac{p_3}{2}$ ; c'est donc la pression qu'exercerait dans le même volume, à la température  $T$ , la masse d'hydrogène introduite. On pourra donc écrire :

$$\frac{\Pi}{\Theta} = \frac{p_1 + \frac{p_3}{2}}{T}$$

Cette égalité devient en vertu de (8) :

$$\frac{\Pi}{\Theta} = \frac{2 + \frac{p_3}{p_1}}{2 T} p_1 = \frac{2 v_1 + v_3}{2 v_1 T} p_1$$

De même :

$$\frac{\Pi}{\Theta} = \frac{2 \frac{p_1}{p_3} + 1}{2 T} p_3 = \frac{2 v_1 + v_3}{2 v_3 T} p_3$$

On en déduit :

$$p_1 = \frac{2 \Pi}{\Theta} T \frac{v_1}{2 v_1 + v_3}$$

Et :

$$p_3 = \frac{2 \Pi}{\Theta} T \frac{v_3}{2 v_1 + v_3}$$

Donc :

$$\text{Log } \frac{p_1}{p_3} = \text{Log } \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} - \text{Log } 2 - \text{Log } \frac{\Pi}{\Theta} - \text{Log } T$$



Et l'équation (7) devient :

$$\text{Log} \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{m}{T} + (n+1) \text{Log} T + p + \text{Log} 2 + \text{Log} \frac{\Pi}{\Theta} \quad (9)$$

Dans une même série d'expériences,  $\Pi$  et  $\Theta$  sont sensiblement constants. On peut donc poser :

$$p' = p + \text{Log} 2 + \text{Log} \frac{\Pi}{\Theta}$$

et on aura :

$$\text{Log} \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{m}{T} + (n+1) \text{Log} T + p' \quad (10)$$

*Calcul de la chaleur dégagée dans la réaction.* — Lors de la formation d'une masse  $dm_3$  d'acide chlorhydrique, il y a réduction concomitante d'une masse  $dm_2$  de chlorure d'argent ; il se dégage donc pendant cette réduction, une quantité de chaleur :

$$dQ = L_3 dm_3 + L_2 dm_2$$

$L_3$  est ce que l'on nomme la chaleur de formation, sous volume constant, de l'unité de masse d'acide chlorhydrique ;  $L_2$  est la chaleur de formation de l'unité de masse du chlorure d'argent. Or, d'après la définition même de l'énergie interne :

$$E dQ = dU$$

ou :

$$dQ = \frac{1}{E} dU$$

Donc :

$$\frac{1}{E} dU = L_3 dm_3 + L_2 dm_2$$

Remplaçons  $dU$  par sa valeur (3) ;  $dm_2$  et  $dm_3$  par leurs valeurs (2), nous aurons :

$$n_3 \varpi_3 L_3 - n_2 \varpi_2 L_2 = \frac{R}{E} (M - N T)$$

D'après les notations employées précédemment :

$$M = m \times n_1 \varpi_1 \sigma_1 = \frac{1}{2} m \times n_3 \varpi_3 \sigma_3$$

D'une part :

$$N' = n \times n_1 \varpi_1 \sigma_1 = \frac{1}{2} n \times n_3 \varpi_3 \sigma_3$$

D'autre part :

$$N' = N + n_1 \varpi_1 \sigma_1 - n_3 \varpi_3 \sigma_3 = N - \frac{1}{2} n_3 \varpi_3 \sigma_3$$

On déduit de ces deux égalités :

$$N = \frac{1}{2} n_3 \varpi_3 \sigma_3 (n + 1)$$

La relation précédente peut donc s'écrire :

$$\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2 = \frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} [m - (n + 1) T]$$

Cette expression montre entre autres que la quantité :  $\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2$  dépend de la température dont elle est une fonction linéaire.

En résumé, les résultats de cette étude, dans laquelle nous n'avons fait usage en somme que des principes de la Thermodynamique et des équations de l'état parfait, sont les suivants :

1° Si on représente l'allure générale de la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène et de la réaction inverse de l'argent sur l'acide chlorhydrique, par une courbe obtenue en portant en abscisses les températures absolues et en ordonnées les valeurs correspondantes du rapport :  $\frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2}$

l'équation de la courbe ainsi tracée est :

$$\text{Log} \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{a}{T} + b \text{Log } T + c \quad (11)$$

$v_1$  et  $v_3$  étant les volumes respectifs occupés par l'hydrogène et l'acide chlorhydrique dans un système porté à la température absolue  $T$  ; le symbole  $\text{Log}$  désignant un logarithme népérien ;  $a$ ,  $b$  et  $c$  étant trois constantes.

2° La chaleur dégagée dans la réaction étudiée, ou dans tout autre réaction du même type, est donnée par la formule :

$$\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2 = \frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - b T) \quad (12)$$

De nombreuses déterminations expérimentales faites à 3 températures différentes permettent de fixer, avec une certaine précision, les valeurs du rapport :  $\frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2}$

c'est-à-dire, toutes corrections faites, de l'expression :  $\frac{v_o (V_o + v_o)}{(V_o - v_o)^2}$  aux températures choisies. Par exemple :

à 526° centigrades ou 799° absolu,  $v_o = 91,09$  ou :

$$\frac{v_o (V_o + v_o)}{(V_o - v_o)^2} = 0,1164.$$

à 605° centigrades ou 878° absolu,  $v_o = 92,82$  ou :

$$\frac{v_o (V_o + v_o)}{(V_o - v_o)^2} = 0,08912.$$

à 705° centigrades ou 978° absolu,  $v_o = 95,00$  ou :

$$\frac{v_o (V_o + v_o)}{(V_o - v_o)^2} = 0,05728.$$

En reportant en (11) ces résultats, on aura 3 équations analogues, d'où il sera facile de déduire numériquement les trois constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$ . On trouve ainsi :

$$a = - 10998,33$$

$$b = - 14,4783$$

$$c = + 108,076$$

D'autre part,  $\frac{\sigma_3 \sigma_3 R}{2 E}$  est une constante qu'il nous est facile de déterminer une fois pour toutes.

Prenons pour unité de masse le kilogramme. La relation bien connue :

$$p v = R \sigma T$$

donne à 0° centigrade et sous la pression normale :

$$p_o v_o = R \sigma_3 T$$

D'où :

$$R \sigma_3 = \frac{p_o v_o}{T}$$

Dans cette expression,  $T = 273^\circ$  et  $p_o = 10.333^{\text{kg}}$  36 kgr. 5 d'acide chlorhydrique à 0° centigrade et sous la pression normale occupent 22 m<sup>3</sup> 32. Donc :

$$v_0 = \frac{22,32}{36,5}$$

Et :  $R \sigma_3 = \frac{10\,333 \times 22,32}{36,5 \times 273}$

D'autre part :

$$E = 425 \text{ kilogrammètres.} \quad \varpi_3 = 36,5.$$

Donc :

$$\frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} = \frac{10\,333 \times 22,32}{2 \times 425 \times 273} = 0,99389.$$

L'expression :  $\frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - b T)$  dans laquelle tout est dès lors connu, pourra donc se calculer à une température absolue déterminée T. C'est ainsi qu'à 15° centigrades, on aura :

$$\frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - b T) = 0,99389 (-10998,33 + 14,4783 \times 288) \\ = -6800 \text{ Calories-kilogr.}$$

Telle est la valeur de la chaleur dégagée dans la réaction étudiée, à laquelle nous conduit la théorie thermodynamique des phénomènes de double décomposition.

Or, d'après les déterminations de M. Berthelot (1), à la température de 15° centigrades :

la chaleur de formation  $\varpi_3 L_3$  de l'acide chlorhydrique gazeux est de : + 22000 Cal-Kgr.

la chaleur de formation  $\varpi_2 L_2$  du chlorure d'argent amorphe ou cristallisé est de : + 29.000 Cal-Kgr.

On a donc :

$$\varpi^3 L^3 - \varpi^2 L^2 = -7000 \text{ Calories-kilogr.}$$

La concordance entre ces deux valeurs est aussi complète que possible. Cette concordance est d'autant plus digne de remarque que nous avons calculé, à 15° centigrades, la valeur de la chaleur dégagée dans la réaction, à l'aide de résultats expérimentaux obtenus entre 525° et 700°.

La théorie thermodynamique est en complet accord avec l'expérience.

(1) M. Berthelot — Thermochimie — Tome 2. Pages 16 et 368.

## CHAPITRE IV

---

### Faux équilibres.

Nous avons vu, dans le précédent chapitre, que la condition d'équilibre du système étudié pouvait se mettre sous la forme suivante :

$$\text{Log } \frac{v_1 (2v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{a}{T} + b \text{ Log } T + c$$

équation dans laquelle  $v_3$  et  $v_1$  désignent les volumes respectifs occupés par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène dans un système porté à la température absolue  $T$ ;  $a$ ,  $b$  et  $c$ , sont trois constantes que l'expérience nous a permis de déterminer numériquement; le symbole  $\text{Log}$  désigne un logarithme népérien.

La discussion de cette égalité montre, entre autres, que, à une température donnée et sous une pression donnée, il existe toujours un et un seul état d'équilibre.

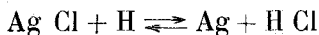
Pour toutes les températures supérieures à  $500^{\circ}$ - $540^{\circ}$ , cette conséquence de la théorie est vérifiée par l'expérience: les résultats cités montrent nettement l'existence d'une limite commune, que l'on considère soit le système initial: chlorure d'argent-hydrogène, soit le système initial inverse: argent-acide chlorhydrique.

Mais, pour toutes les températures inférieures à  $500^{\circ}$ , les limites des deux réactions contraires sont bien différentes suivant le système d'où l'on est parti: c'est un fait qu'il est d'ailleurs facile de mettre en évidence par un tracé gra-

phique. Portons en abscisses les temps de chauffe et en ordonnées les valeurs de  $\varphi_0$  correspondantes ; on observe que, pour les actions étudiées, les courbes obtenues se rapprochent d'abord l'une de l'autre, puis, lorsque l'équilibre est atteint, restent sensiblement parallèles ; ce parallélisme n'est pas détruit lorsqu'on prolonge la durée de chauffe, même dans des proportions considérables, résultat nettement indiqué par les figures 1 et 2 de la planche II. L'écart observé est d'autant plus grand que la température considérée est plus basse.

Au contraire, pour toutes les températures supérieures à 500°, les deux courbes se rencontrent à un moment donné, à partir duquel elles restent confondues sur toute leur longueur ; c'est ce que montrent les figures 3 et 4 construites avec les résultats des expériences faites à 540° et à 700°.

En d'autres termes, si on représente l'allure générale des deux réactions :



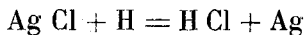
par des courbes, construites en portant en abscisses les températures et en ordonnées les proportions centésimales d'acide chlorhydrique existant dans le système (planche I), ces deux courbes limitent, à basse température, une très large région du plan, se rapprochent constamment l'une de l'autre jusqu'à se confondre vers 500° ; au delà de cette température, elles cheminent ensemble : la méthode expérimentale suivie ne permet pas de les discerner l'une de l'autre. Le plan de la figure se trouve ainsi partagé en trois zones :

Dans la zone A, seule la réaction :



peut se produire.

Dans la zone B, seule la réaction :



peut se produire.

Dans la zone C, aucune de ces réactions ne peut avoir lieu.

Soit un tube scellé renfermant initialement du chlorure d'argent et de l'hydrogène. Chauffons-le à une température déterminée :  $600^{\circ}$ , par exemple ; au fur et à mesure que croît le temps de chauffe, le point figuratif du système, s'élève constamment sur l'ordonnée  $T_1 P$  et vient occuper définitivement le point P au moment où l'équilibre est atteint.

Prenons, en second lieu, un tube scellé contenant initialement de l'argent métallique et de l'acide chlorhydrique gazeux pur et sec. Portons-le à la même température :  $600^{\circ}$ . Au début de l'expérience, le point représentatif du système est en  $T'_1$  ; la durée de chauffe augmentant sans cesse, ce point représentatif descend sur l'ordonnée  $T'_1 P$  et, au moment où l'équilibre est obtenu, se fixe encore en P. A la température considérée, il y a donc un et un seul état d'équilibre limite indépendant du système initial choisi.

Ce raisonnement s'étend évidemment à toutes les températures comprises entre  $500^{\circ}$  et  $700^{\circ}$  : la théorie est d'accord avec les faits.

Mais l'expérience montre qu'aux températures inférieures à  $500^{\circ}$ , des phénomènes du même genre ne se présentent plus.

Au lieu de chauffer nos deux tubes à  $600^{\circ}$ , opérons à la température d'ébullition du mercure par exemple. A la période initiale le point représentatif d'un système renfermant du chlorure d'argent et de l'hydrogène est en  $T_2$ . Maintenons ce système dans le bain pendant des temps progressivement croissants : le point figuratif s'élève constamment sur l'ordonnée  $T_2 M$  et vient, lorsqu'il y a équilibre, occuper le point M. Si l'on fait croître le temps de chauffe, même dans des proportions considérables, on observe qu'il ne dépasse jamais cette position.

A la même température, répétons cette expérience avec un tube scellé renfermant de l'argent et de l'acide chlorhydrique. Le point représentatif du système, qui était d'abord

en  $T_2$ , descend, lorsque la durée de chauffe croît, d'abord assez rapidement sur l'ordonnée  $T_2 M$ , puis plus lentement et s'arrête enfin au point N qu'il occupe d'une façon définitive.

Soit enfin un tube scellé renfermant du chlorure d'argent et de l'argent, de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique en proportions telles que, à  $0^\circ$  centigrade, le point représentatif de ce système soit en R. Portons-le à  $360^\circ$ . L'expérience montre que l'équilibre de ce système n'est pas troublé; le point représentatif se déplace simplement sur une parallèle à l'axe des températures jusqu'au point Q correspondant au point d'ébullition du mercure. Des faits du même ordre s'observent entre le point de fusion de la glace et le rouge naissant.

Ainsi donc, pour toutes les températures inférieures à  $500^\circ$ , il existe, non pas seulement un état d'équilibre stable, mais une infinité d'états d'équilibres indifférents répartis dans toute la région C du plan. Le système se trouve être en équilibre dans des conditions où, d'après la théorie thermodynamique, il n'y devrait pas être! M. Duhem a donné le nom de *faux équilibres* à ces états d'équilibres particuliers que la théorie ne prévoit pas et d'*équilibres véritables*, aux états d'équilibre qu'elle annonce à priori.

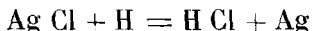
La discussion précédente met donc les résultats de l'expérience en contradiction avec les conclusions de la théorie. Faut-il en chercher la cause dans l'application illégitime des hypothèses fondamentales sur les gaz parfaits et les mélanges de gaz parfaits?

Mais la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de température, loi qui découle directement des principes de la Thermodynamique, est elle-même contredite par l'expérience aux températures inférieures au rouge naissant.

Chauffons en effet à  $360^\circ$  un tube scellé renfermant du chlorure d'argent et de l'hydrogène. Lorsque l'équilibre est atteint, le point figuratif du système est en M. Transpor-



tons ce tube dans un bain de soufre bouillant. La réaction



étant endothermique, la proportion d'acide chlorhydrique doit augmenter d'après la loi de Van't Hoff. C'est en effet ce que l'expérience constate : le point figuratif vient de M en M'.

Mais, si on fait l'opération inverse, si on porte à 360', un système dont le point figuratif est en M', la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de température annonce que la proportion d'acide chlorhydrique, dans le mélange gazeux, va diminuer, le point figuratif doit se déplacer de M' vers M sur la branche de courbe. Rien de semblable ne s'observe : le système reste en équilibre. Le point figuratif se meut simplement sur une parallèle à l'axe des abscisses et vient en Q. Les principes fondamentaux de la Thermodynamique sont en opposition avec l'observation des faits.

Où faut-il chercher la cause de ces désaccords ? Pourquoi la théorie thermodynamique ne cadre-t-elle pas dans son entière généralité avec les phénomènes observés ?

La réponse a été donnée par Gibbs en 1876 : « C'est que, dit » Gibbs (1), pour appliquer à un système les conditions » d'équilibre, il faut connaître les résistances passives qui » s'opposent aux changements, au moins quand elles sont » capables d'empêcher complètement ces changements. » Comme exemple de forces passives, on peut citer le frotte- » ment qui empêche le glissement de deux surfaces solides » pressées l'une contre l'autre ; la cohésion qui empêche les » différentes parties d'un solide, parfois même d'un fluide, de » prendre des mouvements différents l'un de l'autre ; la résis- » tance d'ordre chimique qui empêche deux formes d'une » même substance (simple ou composée) de se transformer

(1) W. Gibbs. — Equilibre des systèmes chimiques. Traduction française de M. Le Châtelier. — Pages 6 et 7.

» l'une dans l'autre ; la résistance qui s'oppose aux changements de forme des corps plastiques.

» La caractéristique de ces résistances passives est d'empêcher certaines espèces de mouvements ou de changements, bien que l'état initial du système puisse être modifié et qu'il tende à l'être par l'action extérieure des forces qui le sollicitent.

» On peut communiquer des variations finies, au moins dans certaines limites, aux grandeurs qui définissent l'état initial du système, aux actions mécaniques et chimiques qui l'influencent, sans provoquer le changement en question. L'équilibre dû à de semblables propriétés passives doit être absolument distingué de celui qui résulte de l'équivalence des tendances actives du système. »

Ainsi donc, d'après Gibbs, s'il y a contradiction entre l'expérience et la théorie, ce n'est pas que l'on doive s'inscrire en faux contre les principes sur lesquels elle repose ; il faut chercher la cause de cette contradiction dans ce fait que la théorie thermodynamique n'est pas complète. La représentation que nous avons donnée du système étudié était d'un schéma trop simplifié. En particulier, nous n'avons pas tenu compte des résistances passives dont les actions s'exercent pendant la modification considérée. Il n'est dès lors pas étonnant que l'étendue de la théorie soit limitée, si les fondements sur lesquels elle repose sont trop étroits.

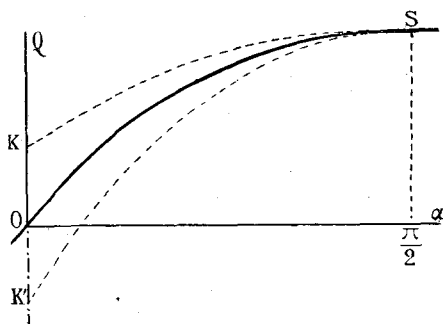
Il faut donc chercher à compléter la théorie thermodynamique, de manière qu'elle rende compte de tous les faits observés. Un des nombreux exemples de cette façon de procéder nous est fourni par la Mécanique. Lorsqu'on étudie les conditions de l'équilibre ou du mouvement des systèmes matériels, on arrive à des conclusions théoriques qui, si on les appliquait d'emblée à l'étude des machines utilisées par l'industrie, conduiraient à des résultats en opposition avec ceux qu'enseigne la pratique. C'est qu'en effet, dans les machines, s'exercent des résistances passives de tout ordre ;

en particulier, les pistons frottent sur les cylindres, les cordes sur les poulies, les tourillons sur les coussinets, etc. On est alors conduit à introduire, dans les équations de la statique ou de la dynamique, des termes nouveaux relatifs à ces frottements.

Prenons un exemple simple. Considérons un corps C susceptible de se mouvoir sur un plan incliné AB d'inclinaison variable  $\alpha$ . Supposons le mobile soumis à 2 forces : l'une, son poids P exercée en vertu de l'action de la pesanteur; l'autre, une force Q parallèle au plan AB. On sait que, si on fait abstraction du frottement, la condition d'équilibre est :

$$P \sin \alpha = Q$$

Si on fait varier de 0 à 90° l'inclinaison du plan incliné,



cette équation pourra se représenter par une courbe, telle que OS, obtenue en prenant pour abscisses les valeurs de  $\alpha$  et pour ordonnées les valeurs de Q.

$$\text{Si } \alpha = 0, \text{ Sin } \alpha = 0.$$

On a le point O, pour lequel  $Q = 0$ .

Si  $\alpha$  augmente,  $\text{Sin } \alpha$  augmente. La force Q augmente en intensité.

Si  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ ,  $\text{Sin } \alpha = 1$ . On a le point S pour lequel  $Q = P$ .

Cette courbe OS est une portion de sinuséide. C'est, si l'on veut, la courbe représentant les équilibres véritables du

corps C sur le plan incliné, lorsqu'on fait varier l'inclinaison de ce plan.

En réalité, le mobile frotte sur AB. Soit F la force de frottement. On sait, depuis Coulomb, que F est proportionnelle à la pression normale, c'est-à-dire, dans l'espèce, à  $P \cos \alpha$ , le coefficient de proportionnalité f étant ce qu'on appelle le coefficient de frottement, coefficient qui dépend de la nature des surfaces en contact. On a donc :

$$F = f P \cos \alpha$$

Ceci posé, le système étant en équilibre, appliquons au corps C et dans le sens de la force M, une force :

$$R \leq f P \cos \alpha$$

Le mobile ne bougera évidemment pas. Les états d'équilibre, dans lesquels il se trouve, se produisent en des conditions telles que, d'après la Mécanique, ne tenant pas compte du frottement, il n'y devrait pas être. Quelle sera la courbe représentative des équilibres limites lorsqu'on fera varier l'inclinaison  $\alpha$  de 0 à 90° ?

La force qui sollicite le corps C est, à la limite :

$$Q = P \sin \alpha + f P \cos \alpha$$

Si  $\alpha = 0$ ,  $\sin \alpha = 0$ ,  $\cos \alpha = 1$ ,  $Q = f P$ . On aura le point K.

Si  $\alpha$  augmente,  $\sin \alpha$  augmente,  $\cos \alpha$  diminue, la courbe se rapproche de OS.

Si  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ ,  $\sin \alpha = 1$ ,  $\cos \alpha = 0$ ,  $Q = P$  On aura le point S.

La courbe des équilibres limites sera donc K S.

Appliquons maintenant au corps C, et dans le sens de la force Q, une force :

$$R \leq f P \cos \alpha$$

Un raisonnement analogue au précédent, montrerait que la courbe représentative des équilibres limites lorsqu'on fait varier  $\alpha$  de 0 à 90°, est K' S.

Les deux courbes K S et K' S seront les courbes des faux équilibres limites du corps C sur le plan incliné AB, lorsque l'angle  $\alpha$  variera de 0 à 90°. A tout point du plan compris

entre ces deux lignes, correspondra un état d'équilibre du mobile qui sera un état d'équilibre indifférent. On saisit immédiatement l'analogie qui existe entre les états d'équilibres indifférents des systèmes chimiques, états d'équilibres que la Thermodynamique classique ne permet pas de prévoir, et les états d'équilibres indifférents des systèmes matériels que toute Mécanique, faisant abstraction du frottement, est impuissante à expliquer.

Quelles seront, en tenant compte du frottement, les conditions de l'équilibre du corps C sur le plan incliné à angle variable ?

Le corps peut monter, descendre, ou être au repos.

Si le corps descend, F est dirigé vers le haut et la force accélératrice est :

$$\begin{aligned} & - P \sin \alpha + F + Q < 0 \\ \text{ou :} & \quad Q - P \sin \alpha \leq - F \quad (1) \end{aligned}$$

Si le corps monte, F est dirigé vers le bas et la force accélératrice est alors :

$$\begin{aligned} & - P \sin \alpha - F + Q > 0 \\ \text{ou :} & \quad Q - P \sin \alpha \geq F \quad (2) \end{aligned}$$

Si le corps reste au repos, c'est que :

$$Q - P \sin \alpha = 0$$

De cette discussion, il résulte que la condition de l'équilibre est :

$$- F \geq Q - P \sin \alpha \geq F$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$F \leq - (Q - P \sin \alpha) \leq - F \quad (3)$$

En résumé, si on fait abstraction du frottement, la condition d'équilibre s'exprime par une égalité. Si on tient compte du frottement, la condition d'équilibre s'exprime, non plus par une égalité, mais par deux inégalités.

L'étude de tout autre exemple conduirait à la même conclusion qui peut être considérée comme générale.

Nous avons vu, dans le Chapitre précédent, que la condi-

tion d'équilibre du système étudié, occupant un volume constant  $V$  et porté à une température absolue constante  $T$ , peut s'exprimer, si on fait abstraction du frottement, par l'égalité :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(V, \rho, T)}{\partial \rho} = 0 \quad (4)$$

La fonction  $\mathcal{F}$  étant le potentiel thermodynamique interne du système. Cette égalité ne permet pas d'expliquer les états de faux équilibres, ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment. Des considérations analogues à celles qui viennent d'être développées ont conduit M. Duhem (1) à représenter les conditions d'équilibre, avec frottement, des systèmes chimiques, par la double inégalité :

$$\gamma(V, \rho, T) \leq - \frac{\partial \mathcal{F}(V, \rho, T)}{\partial \rho} \leq - \gamma(V, \rho, T) \quad (5)$$

la fonction  $\gamma$  étant la limite vers laquelle tend le frottement lorsque  $\frac{d\rho}{dT}$  tend vers 0. On admet par hypothèse :

1° Que cette fonction  $\gamma$  est essentiellement négative.

2° Qu'elle tend vers une limite finie lorsque  $\frac{d\rho}{dT}$  tend vers zéro, c'est-à-dire lorsque  $\rho$  ne varie plus avec le temps.

3° Qu'elle décroît lorsque la température croît, ce qui revient à admettre qu'elle a une très grande valeur à basse température, et tend vers zéro lorsque la température s'élève.

Si le frottement est nul, on aura :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(V, \rho, T)}{\partial \rho} = 0$$

On retombe sur l'égalité (4). C'est donc l'équation de la ligne des équilibres véritables du système. La discussion de cette relation montrerait que, à une température donnée et sous une pression donnée, il ne peut y avoir qu'un seul état

(1) P. Duhem. — Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. — Tome I, p. 201 et suivantes.

d'équilibre et que cet état d'équilibre est soumis aux lois du déplacement de l'équilibre et par variations de température et par variations de pression. C'est d'ailleurs ce que nous avons vérifié. Les inégalités :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} (V. \rho. T) + \gamma (V. \rho. T) = 0$$

et :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho} (V. \rho. T) - \gamma (V. \rho. T) = 0$$

représenteront les deux lignes dites de faux équilibres limites.

La fonction  $\gamma$  étant négative, on voit que ces deux lignes sont situées entièrement, l'une au dessus, l'autre au dessous de la ligne des équilibres véritables. Si en effet, par extrapolation, on trace la ligne des équilibres véritables en dehors des limites où elle est directement accessible à l'expérience, on constate qu'aux températures inférieures à 500° centigrades, cette ligne est entièrement comprise dans la région C du plan.

Cette extrapolation a été faite de la façon suivante : nous avons vu dans le précédent Chapitre que la condition d'équilibre du système étudié était la suivante :

$$\text{Log} \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{10.998,33}{T} - 14,4783 \text{ Log } T + 108,076$$

Cette équation permet donc de calculer les valeurs du rapport  $\frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2}$  à une température absolue quelconque T, comprise par exemple entre 0 et 800°. Mais, de la valeur de  $\frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2}$ , il nous est facile d'en déduire

celle de  $\frac{v_3}{v_1 + v_3}$ . Posons en effet, pour simplifier les écritures :

$$\frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = K \quad (6)$$

et :

$$\frac{v_3}{v_1 + v_3} = x \quad (7)$$

De (7), on tire :

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{x}{1-x}$$

Portant en (6) cette valeur de  $\frac{v_3}{v_1}$  il vient :

$$\frac{2 + \frac{x}{1-x}}{x^2} = K$$
$$\frac{(1-x)^2}{(1-x)^2}$$

D'où :

$$\frac{(2-x)(1-x)}{x^2} = K$$

Equation donnant  $x$  connaissant  $K$ . Il suffit de multiplier  $x$  par 100, pour avoir la valeur de  $\rho_0$  correspondant à une température quelconque déterminée. La courbe F G H, ainsi tracée par points, est entièrement comprise entre les deux lignes de faux équilibres.

Tout système, dont le point représentatif est situé dans la portion du plan comprise entre ces deux lignes, se trouve en équilibre, car en ce point, l'inégalité (5) est satisfaite. Cet état d'équilibre est un état d'équilibre indifférent.

Tout système, dont le point représentatif est situé en dehors de la zone limitée par ces deux lignes, n'est pas en équilibre et subit une transformation qui a toujours pour effet de l'en rapprocher.

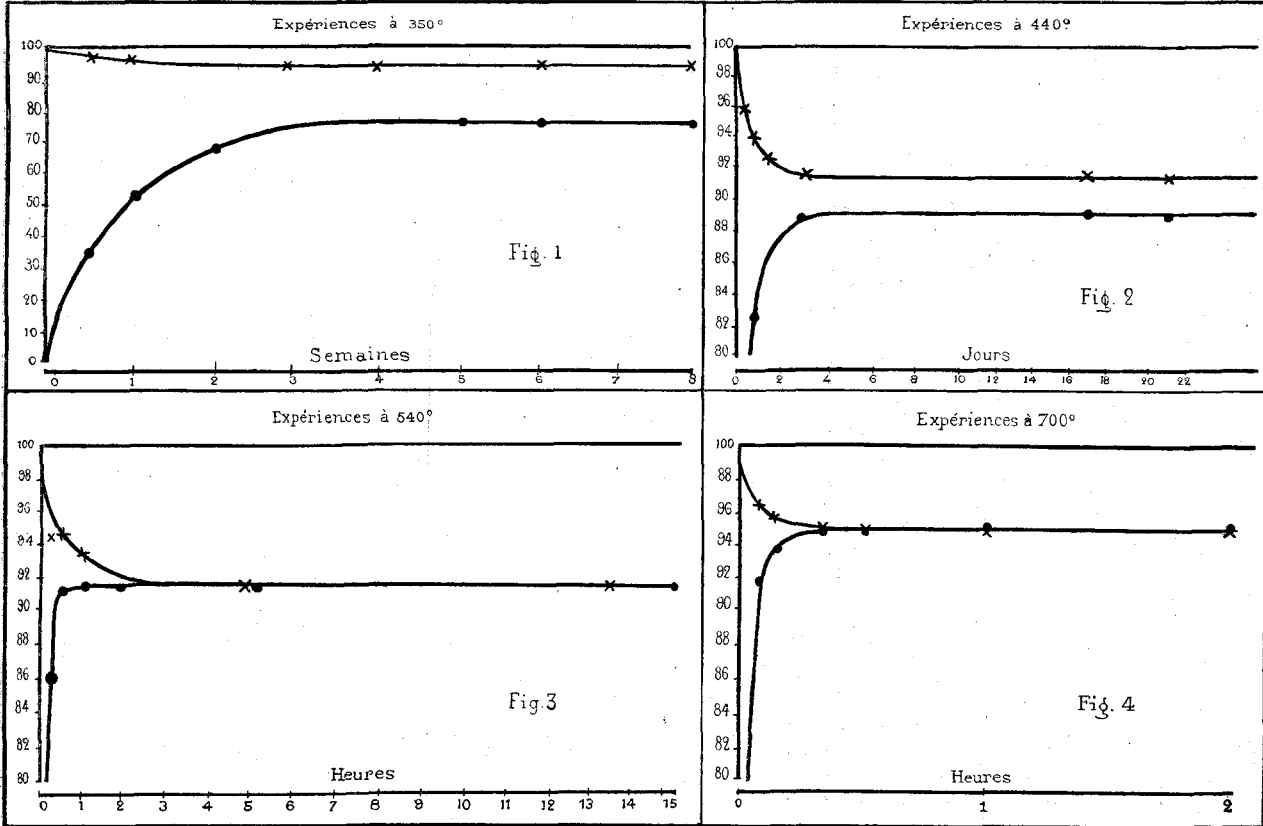
Ajoutons enfin que, d'après la 3<sup>e</sup> hypothèse relative à la fonction  $\gamma$ , la région des faux équilibres, très large aux températures basses, se rétrécit graduellement au fur et à mesure que la température s'élève. En fait, nous avons observé que les deux lignes de faux équilibres, d'abord très éloignées l'une de l'autre, se rapprochent ensuite progressivement pour venir se confondre avec la ligne des équilibres véritables avec laquelle elles se raccordent tangentiellement.



Telle est, esquissée dans ses grandes lignes, la théorie des faux équilibres proposée par M. Duhem. Elle n'exige pas que l'on fasse subir aux principes de la Thermodynamique de modifications essentielles. Elle fait simplement rentrer dans les équations fondamentales des termes nouveaux qu'une théorie trop simplifiée avait négligés en première analyse. Elle introduit en Chimie, une notion nouvelle : la notion de frottement dans les réactions. Les résultats auxquels cette étude nous a conduit, la discussion que nous en avons exposée au début de ce Chapitre, montrent qu'elle cadre avec l'expérience et qu'elle explique simplement les faits observés. C'est à ce titre que nous avons cru devoir en rappeler ici les traits essentiels.

---

PL. II



## CHAPITRE IV

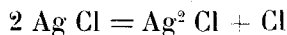
---

### Action de la lumière

Lorsqu'on expose du chlorure d'argent à la lumière solaire, il ne tarde pas à perdre sa couleur blanche primitive pour noircir après avoir passé par une série de teintes intermédiaires. Ce phénomène s'observe dans le vide de Torricelli, dans l'air sec et dans l'air humide, ainsi que l'avait reconnu Sennebier dès 1782. Hunt et Sahler ont remarqué qu'il se produit aussi, quoique d'une façon moins intense, en présence d'azote. Nous avons vérifié qu'il a lieu également dans une atmosphère d'hydrogène pur.

Quelle est la nature de cette action des rayons lumineux ? Que se passe-t-il lors de la transformation du chlorure blanc en un composé violet-noir ? Quelle est en un mot l'équation chimique représentative du phénomène ?

Les savants qui ont essayé de répondre à ces questions sont tellement nombreux que nous serons forcément obligé de ne faire qu'un historique succinct de leurs travaux. Les uns admettent que, sous l'influence des radiations solaires, le chlorure d'argent se scinde en argent métallique et en chlore. Pour d'autres, il se dégagerait à la vérité du chlore, mais la réduction s'arrêterait au sous-chlorure :



Conciliant les deux hypothèses, certains enfin croient que la réaction se passe en deux phases : dans la première, il se

formerait du chlore et du sous-chlorure, qui se décomposerait ensuite, à son tour, en argent et chlore. Nous ne citerons que pour mémoire l'opinion de Soubeiran (1), estimant que ce changement consiste en une simple modification moléculaire, opinion nettement réfutée par Béchamp (2) dès 1853.

Le savant ayant observé, le premier, la transformation du chlorure d'argent à la lumière, est Scheele (3) qui, en 1777, était arrivé à cette conclusion que, surtout à la lumière violette, ce corps se décomposait en chlore et argent métallique : « L'acide marin, dit-il, ne pouvant s'unir à l'argent métallique, il faut qu'il se sépare autant d'acide marin qu'il y a de particules de lune cornée réduite ».

Cette opinion de Scheele a été soutenue par Drapper (4), Spiller (5), Malone (6), Davanne et Girard (7). Ces derniers, entre autres, ont observé que le produit de l'action lumineuse sur le chlorure d'argent est soluble dans l'acide azotique à chaud ; la liqueur ainsi obtenue donnait un précipité avec l'acide chlorhydrique faible. D'autre part, en reprenant le chlorure insolé par l'hyposulfite de soude, de façon à enlever complètement le chlorure d'argent non réduit, ils n'ont pas trouvé trace de chlore dans le résidu. En fait, on pourrait objecter à cette dernière expérience, que l'hyposulfite de soude employé a pu transformer le sous-chlorure d'argent en chlorure, qui s'y serait dissous, et en argent métallique, objection que les auteurs ont été amenés à rejeter par suite de considé-

(1) Soubeiran. — *Traité de Physique*. — Page 372.

(2) Béchamp. — *Thèse de Doctorat*. Faculté des Sciences de Strasbourg.

(3) Scheele. — *Traité de l'air et du feu*. — Pages 134 et 143.

(4) Drapper. — *Philosophical Magazine*. — Année 1842.

(5) Spiller. — *Sur la composition de l'image photographique*. *Philosophical Magazine*. — Année 1860.

(6) Malone. — *Sur la nature de l'image photographique positive*. — *Répertoire de Chimie appliquée*. — Tome 4, p. 5.

(7) Davanne et Girard. — *Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques positives*. *Bulletin de la Société chimique de Paris*. — Tome I, p. 394.

rations d'ordre de l'art photographique, plutôt que d'ordre chimique.

En 1891, Romyn Hitchcock (1) a montré que le chlorure d'argent exposé à la lumière perd de son poids, cette perte de poids atteignant 8,5 % après 100 jours d'insolation. Le résidu, traité par l'acide nitrique dilué, se dissout partiellement, le poids d'argent réduit ainsi enlevé correspondant à la perte de chlore, ce qui conduit à admettre que c'est un mélange de chlorure d'argent et d'argent métallique de formule  $(\text{Ag Cl})^2 \text{A g}$ .

Quelque temps auparavant, Spencer Newbury (2) était arrivé à une conclusion analogue, à savoir que les portions de chlorure décomposé se séparent complètement en chlore et argent métallique.

Parallèlement à cette école, s'en développait une autre qui tendait à démontrer que l'action réductrice des radiations lumineuses s'arrêtait au stade sous-chlorure.

Wetzlar et Wittstein, en 1828, avaient cru remarquer que le chlorure d'argent, exposé au soleil, ne perd jamais plus de la moitié de son poids de chlore et qu'il reste un sous-chlorure coloré en violet. C'est d'ailleurs ce qu'admettent également Hardwich (3) et Von Monckhoven (4). Dans ses « Recherches chimiques sur la photographie », Vogel (5) affirme que, lorsqu'on traite par l'acide azotique le résidu violet de l'action de la lumière, il n'entre aucune trace d'argent en dissolution. Il y aurait donc, pendant l'insolation, transformation du chlorure en chlore et sous-chlorure, et si en traitant le chlorure violet par l'ammoniaque, du chlorure d'argent se dissout et

(1) Romyn Hitchcock. — Action de la lumière sur le chlorure d'argent. Bulletin de la Société chimique de Paris. — 3<sup>e</sup> série, tome 10, p. 1154.

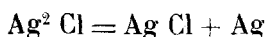
(2) Spencer Newbury. — American Journal. — Tome VI, p. 467.

(3) Hardwich. — Sur la composition chimique des images photographiques. Photogr. Soc. Journ. Tome III. — Année 1856.

(4) Von Monckhoven. — Traité général de photographie.

(5) Vogel. — Bulletin de la Société chimique de Paris. — Tome I, p. 471.

de l'argent métallique reste, c'est par suite de la transformation du sous-chlorure ordinaire et métal :



transformation qui s'est opérée pendant la dissolution.

Douze ans plus tard, De Bibra (1) arrive à des résultats analogues. Il a observé, lui aussi, que l'acide nitrique ne blanchit pas le chlorure violet et ne dissout pas d'argent. L'ammoniaque le dissout en laissant un résidu noir, soluble dans l'acide nitrique. Dans certains cas cependant, la dissolution dans l'ammoniaque a été complète. Enfin, De Bibra n'a pu constater aucune perte de poids du chlorure d'argent pendant son exposition à la lumière.

Toutes ces expériences contradictoires peuvent actuellement s'expliquer. Il est maintenant nettement établi, après ces longues incertitudes, que l'action en question se passe en deux phases. Dans la première, le chlorure d'argent est réduit partiellement au soleil : il se dégage du chlore, et il se forme un sous-chlorure. Ce sous-chlorure, sensible, lui aussi, aux radiations lumineuses, peut se décomposer ultérieurement en chlore et argent métallique, si on laisse à ces radiations le temps d'agir sur lui.

Cette solution avait déjà été énoncée par Becquerel en 1868 :

« Je pense, dit Becquerel (2), qu'il y a d'abord formation  
» d'un sous-chlorure violet et que ce dernier peut être  
» décomposé à son tour par une action suffisamment intense  
» et prolongée. Les observations sur lesquelles on peut se  
» fonder pour soutenir cette opinion sont les suivantes :

« 1° Le chlorure, altéré à la lumière, se dédouble instantané-  
» ment par l'action des dissolvants du chlorure blanc comme  
» l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude, les chlorures alcalins,  
» etc. ; du chlorure blanc se dissout et de l'argent métal-

(1) De Bibra. — Sur l'altération, à la lumière, du chlorure argentique et sur le chlorure argenteux. Bulletin de la Société chimique de Paris. — Tome 25, p. 554.

(2) Becquerel. — La lumière. Ses causes et ses effets. Tome II, p. 61.

» lique reste. Cet argent se dissout ensuite facilement dans  
» l'acide azotique. Or, si l'on traite de suite par l'acide  
» azotique le chlorure altéré à la lumière, ce n'est que très  
» lentement que ce composé éprouve un changement et donne  
» lieu à une dissolution d'argent.

» 2° Quand on a une surface sur laquelle se trouve une  
» couche de chlorure d'argent déjà coloré par la lumière, le  
» spectre solaire donne à cette couche impressionnée des  
» teintes particulières dans le rouge et le bleu du spectre ; ces  
» teintes étant analogues à celles du sous-chlorure, formé  
» directement sans l'intervention lumineuse, il est probable  
» que ce composé existe dans le chlorure impressionné. Si ce  
» dernier était formé d'un mélange d'argent et de chlorure  
» blanc, on n'observerait aucun effet de ce genre.

» On doit observer, ajoute Becquerel, que si la réaction  
» qui a lieu sur le chlorure blanc, sous l'action de la lumière,  
» commence par donner lieu au sous-chlorure  $\text{Ag}^2 \text{Cl}$ , comme  
» ce composé est lui-même altéré par la lumière, il est pro-  
» bable que l'effet final sur le chlorure blanc doit tendre à  
» une réduction complète, à moins qu'il se forme un composé  
» encore moins chloruré que le sous-chlorure  $\text{Ag}^2 \text{Cl}$  ».

Douze ans plus tard, la question a été reprise par Tommasi (1) qui tire, de ses expériences, la conclusion suivante : le chlorure d'argent à la lumière n'est jamais transformé entièrement ni en  $\text{Ag}^2 \text{Cl}$ , ni en argent et chlore. Cette décomposition n'est que partielle : une faible quantité de ce chlorure est transformé en sous-chlorure, qui est susceptible de se dédoubler ultérieurement en argent et en chlore si l'action lumineuse se prolonge, de sorte que le produit de cette réduction contient des quantités, variables avec les conditions de l'expérience, de chlorure et de sous-chlorure d'argent et d'argent métallique.

(1) Tommasi. — Réduction du chlorure d'argent par la lumière. Journal de Pharmacie et de Chimie. — 5<sup>e</sup> série, tome I, p. 224.

Enfin, l'étude des propriétés du sous-chlorure d'argent qu'il a préparé à l'état de pureté en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur le sous-fluorure d'argent, en l'absence de la lumière, a permis à M. Güntz (1) de résoudre, croyons-nous, définitivement la question.

M. Güntz a d'abord démontré que, dans les premiers instants de l'action solaire sur le chlorure d'argent, il se forme du sous-chlorure : 1° De blanche qu'elle était, la couleur passe au rouge-violacé ; 2° En traitant le produit de la réaction, soit par le cyanure de potassium, soit par l'ammoniaque, du chlorure d'argent entre en dissolution et il reste un résidu d'argent métallique ; 3° L'acide azotique étendu n'enlève pas trace d'argent au chlorure insolé. Ces propriétés appartiennent en propre au sous-chlorure d'argent bien défini, que M. Güntz avait préparé antérieurement par la réaction que nous avons rappelée.

Ce sous-chlorure d'argent pur est décomposé, lui aussi, par la lumière. Lorsqu'en effet, il est exposé au soleil, sa couleur, qui est d'un rouge-violacé, passe au gris-noirâtre ; il y a perte de chlore et si on le traite alors par l'acide azotique étendu, de l'argent se dissout : ces faits ont été constatés également par M. Güntz.

Cette propriété du sous-chlorure d'argent d'être décomposé par les radiations solaires explique pourquoi le produit insolé abandonne ou n'abandonne pas d'argent à l'acide nitrique étendu : tout dépend des conditions expérimentales observées. Au début de l'action lumineuse, il ne se forme que du sous-chlorure d'argent et du chlore : aucune trace d'argent n'est mise en liberté. Mais, au bout d'une durée d'insolation suffisamment prolongée, le sous-chlorure est détruit à son tour et il reste de l'argent métallique que l'acide nitrique peut dissoudre.

La quantité de chlorure d'argent décomposé est très

(1) M. Güntz. — Action de la lumière sur le chlorure d'argent. Bulletin de la Société chimique de Paris. — 3<sup>e</sup> série, tome 56, p. 140.



faible et n'est que superficielle. Un morceau de chlorure d'argent, exposé au soleil, se recouvre d'un vernis opaque de sous-chlorure qui arrête les rayons lumineux et préserve le noyau central de l'action réductrice : le corps est mis à l'abri de l'action décomposante des radiations solaires par ses produits de décomposition eux-mêmes. A un moment donné, la réduction s'arrête donc ; une particule de chlorure d'argent sera alors formée de trois zones : une zone externe d'argent métallique qui tapisse une 2<sup>e</sup> zone de sous-chlorure, recouvrant, à son tour, le noyau central formé de chlorure blanc, inaltéré grâce à l'opacité de la double enveloppe.

Nous avons eu l'occasion de vérifier que le chlorure d'argent se décompose aussi à la lumière, dans une atmosphère d'hydrogène sec et pur. De blanc qu'il était, il prend une teinte bleuâtre qui passe au rouge-violacé, puis au violet-brunâtre, puis au gris-bleuâtre et enfin au gris-noirâtre. En même temps, on constate que de l'acide chlorhydrique gazeux prend naissance. De sorte que, si nous exposons au soleil des tubes scellés renfermant du chlorure d'argent blanc et de l'hydrogène pur, ces tubes renfermeront, au bout d'un certain temps, de l'hydrogène non entré en combinaison et de l'acide chlorhydrique formé, au contact direct desquels se trouvera de l'argent métallique réduit.

Au point de vue qualitatif, l'action de la lumière est donc de la même nature que l'action de la chaleur. C'est un point qu'il importait de mettre en évidence.

Après avoir étudié en détail les actions calorifiques sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène et sur l'action inverse de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent, il était tout naturel de faire l'étude comparative des actions lumineuses sur les mêmes systèmes. Nous allons indiquer les résultats auxquels elle nous a conduit.

La méthode expérimentale suivie est, en principe, celle que nous avons indiquée dans le Chapitre I.

Le chlorure d'argent a été préparé en versant une solution

faible de nitrate d'argent dans de l'acide chlorhydrique étendu. Le précipité recueilli a été séché, pulvérisé et mis en digestion avec de l'eau régale. Il a ensuite été lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides au tournesol. Recueilli sur une toile, il a enfin été séché soigneusement à l'étuve à 110. On le pulvérise de nouveau et on le passe au tamis de soie dans le but d'obtenir une poudre formée de morceaux de même grosseur. Toutes ces opérations longues et pénibles ont été exécutées complètement dans une chambre noire, éclairée seulement, quand cela était nécessaire, par une bougie.

Des poids connus de ce chlorure d'argent pulvérulent et sec ont été introduits dans des tubes en verre de 10 cm<sup>3</sup> environ de capacité, étranglés aux deux extrémités. Après les avoir entourés de papier noir, on remplit ces tubes d'hydrogène sec et pur, préparé comme il a été indiqué, en y faisant passer un courant continu de ce gaz pendant plusieurs heures. On ferme à la lampe les deux extrémités étranglées et on expose au soleil. Pendant toute la durée de l'insolation, ces tubes scellés ont été fréquemment agités, dans le but de renouveler les surfaces exposées à la lumière. Cette précaution a son importance, car le chlorure d'argent, qui est blanc, noircit très rapidement dans ces conditions, mais on remarque que cette modification ne s'effectue que sur les surfaces directement exposées aux rayons solaires.

On fait ensuite l'analyse des gaz qu'ils renferment : cette analyse ne nécessitant pas de précautions autres que celles que nous avons déjà mentionnées, nous n'insisterons pas sur ce sujet. Soient :  $V$ , le volume total des gaz que renferme un tube scellé et  $v$ , le volume gazeux restant, après absorption de l'acide chlorhydrique par de l'eau distillée récemment bouillie. L'expression :

$$p = \frac{(V - v) 100}{V}$$

donne la proportion en centièmes de l'acide chlorhydrique contenu dans le mélange. Nous désignerons toujours par  $\rho_0$  la valeur que prend ce rapport quand on a fait subir à V et à  $v$  les corrections relatives à la température, à la pression et à la tension maxima de la vapeur d'eau à la température de l'expérience.

Nous avons d'abord préparé des tubes renfermant 1 gr. de chlorure d'argent et nous avons méthodiquement étudié l'influence de la durée d'exposition au soleil sur la formation de l'acide chlorhydrique gazeux. Voici les résultats obtenus :

Durée de l'insolation :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
8 jours.	11,40
15 jours.	16,85
5 semaines.	37,12
2 mois.	41,44
3 mois.	43,88
4 mois.	50,09
5 mois.	52,08
6 mois.	59,59
18 mois.	67,24

Remarquons, pour le dire en passant, combien la réaction est lente, puisque, même au bout de 18 mois, les 2/3 seulement du gaz que renferme le système sont occupés par l'acide chlorhydrique.

Il est essentiel de faire observer que les nombres, indiqués précédemment, n'ont aucune signification, si on ne considère que leur valeur absolue. Si, en effet, on expose à la lumière, côte à côte et pendant le même temps, des tubes scellés renfermant de l'hydrogène et un même poids, 1 gr. par exemple, de chlorure d'argent en morceaux de plus en plus volumineux que des tamisations fractionnées permettent aisément de préparer, on obtient des nombres bien différents ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Durée de l'insolation:	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes
6 mois	59,91
»	42,31
»	35,10
»	26,69
»	16,98

On voit ici l'influence très nette de la surface du chlorure d'argent insolé sur la formation du gaz acide chlorhydrique.

Nous avons d'ailleurs fait varier, dans des limites assez larges, la quantité de chlorure d'argent pulvérulent introduit dans les tubes scellés dont les volumes étaient comme précédemment sensiblement constants. Le tableau suivant indique les nombres trouvés :

Durée de l'insolation :	Poids du chlorure d'argent en expérience	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
6 mois	0 gr. 20	24,34
«	0 gr. 50	33,63
«	1 gr.	59,59
«	5 gr.	90,23
18 mois	0 gr. 20	31,78
«	0 gr. 30	33,24
«	1 gr.	67,24
«	5 gr.	98,99

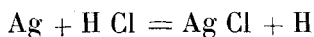
Ce dernier résultat est très important. Il montre qu'après une exposition au soleil suffisamment prolongée et avec une quantité convenable de chlorure d'argent, tout l'hydrogène est transformé en acide chlorhydrique.

L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'argent, nous a d'ailleurs fait vérifier ce résultat intéressant. Cette étude a été conduite de la façon suivante :

Des tubes, étranglés aux deux extrémités, renfermaient des poids connus, variant de 0 gr. 10 à 1 gr. d'argent très pur, préparé par la méthode de Stas (réduction du nitrate d'argent ammoniacal par le sulfite cuivreux ammoniacal).

Ils ont été remplis d'acide chlorhydrique gazeux sec et pur, par le procédé décrit au Chapitre I, scellés aux deux extrémités ouvertes et exposés au soleil. Ces tubes ont ensuite été analysés au bout de temps progressivement croissants.

Ces analyses nous ont montré qu'ils renfermaient toujours de l'acide chlorhydrique pur, complètement absorbable par l'eau ; jamais nous n'avons trouvé la moindre trace d'hydrogène, même après 19 mois d'exposition à la lumière. Ajoutons que l'aspect de l'argent n'a pas été modifié pendant l'insolation, il a conservé constamment sa teinte blanche primitive. La réaction :



n'a donc pas lieu à la température ordinaire et au soleil.

Les conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

1° Le chlorure d'argent exposé à la lumière, dans une atmosphère limitée d'hydrogène et à la température ordinaire, perd du chlore qui, sous l'influence des radiations solaires, se combine à l'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique. En même temps, de l'argent métallique est formé, au moins à la surface des particules de ce chlorure.

2° La quantité d'acide chlorhydrique ainsi formé, croît avec la durée d'insolation d'une manière assez régulière. Elle est aussi proportionnelle à la surface du chlorure d'argent soumise à l'impression lumineuse.

3° Au bout d'un temps convenable et avec une surface assez grande de chlorure d'argent, tout l'hydrogène est, dans ces conditions, transformé en acide chlorhydrique. La réaction :



est donc intégrale. La réaction inverse n'a pas lieu.

Nous avons montré, dans les chapitres précédents, que sous l'action de températures croissant progressivement depuis 200° jusqu'à 700°, la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène, en tubes scellés, était limitée, soit par des phéno-

mènes de faux équilibres, soit par la réaction inverse de l'argent sur l'hydracide.

A toutes les températures inférieures à 200°, cette réduction n'a pas lieu. En sorte que, à la température ordinaire et dans l'obscurité, un système, renfermant du chlorure d'argent et de l'hydrogène, est en équilibre, mais cet état d'équilibre cesse brusquement si on fait tomber sur ce système un faisceau de radiations solaires. Lorsqu'on se place dans certaines conditions expérimentales déterminées, on peut aller jusqu'à transformer tout l'hydrogène en acide chlorhydrique, réaction que les seules actions calorifiques ne réussissent pas à rendre totales dans les limites de températures où il nous a été possible d'opérer.

Ajoutons que lorsqu'on chauffe, en tubes scellés, du chlorure d'argent et de l'hydrogène, la quantité d'acide chlorhydrique formé est, lorsque la limite est atteinte, indépendante de la masse du chlorure en expérience ; la réduction s'opère dans toute la masse.

Si on expose au soleil du chlorure d'argent, dans une atmosphère limitée d'hydrogène, la quantité d'acide chlorhydrique formé est proportionnelle à la surface du dérivé halogéné qui reçoit l'impression lumineuse ; la réduction n'est ici que superficielle, elle n'atteint pas les parties profondes des particules.

---

## Action de l'Argent sur l'Acide bromhydrique et réaction inverse

---

La méthode expérimentale suivie dans cette étude est calquée sur celle qui a été décrite dans le Chapitre I ; nous n'avons donc pas à y revenir. Nous indiquerons simplement les préparations du bromure d'argent et de l'acide bromhydrique gazeux, secs et purs, ainsi que les précautions à prendre, précautions particulières au cas étudié.

*Préparation du bromure d'argent.* Ce corps a été obtenu en précipitant du nitrate d'argent par du bromure de potassium, en solutions aqueuses sensiblement équimoléculaires. On a commencé d'abord par éliminer l'iode que le bromure pourrait contenir : à cet effet, on verse de l'eau de brome dans sa solution aqueuse, jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte jaune-orangé très pâle. On évapore ensuite à siccité : le brome en excès et le bromure d'iode formé se volatilisent ; le résidu a été ensuite purifié par cristallisations.

La solution de ce bromure a été versée dans une solution équimoléculaire de nitrate d'argent. Après un repos de quelques heures, on décante l'eau mère, on verse sur le précipité formé une solution saturée de bromure de potassium de manière à le recouvrir entièrement et on laisse

en contact pendant deux jours en agitant de temps en temps : tout le chlorure d'argent, que ce précipité pourrait contenir, est transformé en bromure insoluble : Stas (1) a en effet soigneusement vérifié que le bromure de potassium décompose le chlorure d'argent et le ramène à l'état de bromure. Le précipité a été lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus les réactions, ni des bromures ni des nitrates. Ces lavages sont très longs parce que le bromure d'argent pulvérulent reste émulsionné dans l'eau et forme une bouillie qui se sépare très lentement du liquide. Le précipité recueilli a enfin été séché puis fondu. La lumière altérant fortement le bromure d'argent, nous avons fait toutes ces opérations dans une chambre noire.

*Préparation de l'acide bromhydrique pur et sec.* — Ce gaz a été produit par l'action, en présence de l'eau saturée d'hydrogène, du brome pur sur le phosphore rouge lavé préalablement à l'eau distillée jusqu'à élimination des chlorures, qu'amène l'alcali employé pour lui enlever le phosphore ordinaire. En réglant convenablement l'arrivée du brome dans l'appareil, on obtient à froid un dégagement de gaz très régulier et continu. L'acide bromhydrique est desséché grossièrement par son passage dans un tube en U contenant du bromure de calcium fondu. Un second tube en U, renfermant de l'antimoine concassé et pur, arrête les traces de brome qu'il aurait pu entraîner avec lui. Le gaz se desséchait ensuite complètement dans une longue colonne de 1 mètre de longueur, remplie d'anhydride phosphorique mélangé de verre pilé, circulait dans les tubes qu'il s'agit de remplir, traversait un petit col droit bien sec et venait enfin se dissoudre dans l'eau distillée que contenait un verre à pied. Les tubes étaient fermés à la lampe lorsque les gaz barbotant dans ce liquide étaient complètement absorbés. Un robinet à 3 voies disposé

(1) Stas. — Œuvres complètes. — Tome I, p. 584.



au commencement de l'appareil permettait d'interrompre le courant d'hydracide pendant cette opération qu'on évitait ainsi de faire sous pression.

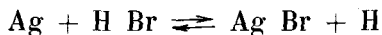
L'acide bromhydrique anhydre attaquant l'argent à la température ordinaire, nous avons enfermé ce métal à l'intérieur de petites ampoules effilées en verre mince dans lesquelles le vide était fait avec une trompe à mercure. Ces ampoules n'étaient brisées dans les tubes scellés qu'au moment de leur chauffage.

Cette propriété de l'acide bromhydrique nous a également conduit à analyser les tubes immédiatement après le refroidissement brusque consécutif de leur sortie du bain :

Nous avons étudié :

1° L'influence de la pression du mélange gazeux sur la formation quantitative de l'acide bromhydrique, lors de la réduction du bromure d'argent par l'hydrogène.

2° L'influence de la température sur l'allure générale des deux réactions :



### 1° Influence de la pression.

#### Expériences à 600°

Valeurs de  $\rho_0$  pour des pressions de l'hydrogène introduit, sensiblement égales à :

Temps de chauffe :	Valeurs de $\rho_0$ pour des pressions de l'hydrogène introduit, sensiblement égales à :	
	La pression atmosphérique	380 m/m de mercure
5 minutes...	7,96	8,70
10 minutes...	8,49	9,01
1/4 d'heure...	9,30	10,40
1/2 heure...	9,38	10,68
1 heure...	9,45	»
2 heures...	9,42	10,76

*Expériences vers 700°*

Temps de chauffe :	Valeurs de $\rho_0$ pour des pressions de l'hydrogène introduit, sensiblement égales à :	
	La pression atmosphérique	380 m/m de mercure
5 minutes . .	11,53	12,99
10 minutes ..	13,29	13,63
1/4 d'heure...	14,09	15,36
1/2 heure ....	»	15,64
1 heure ....	»	15,72
2 heures ...	14,11	15,76

On voit qu'une diminution de pression a pour effet d'augmenter la proportion d'acide bromhydrique, existant dans le mélange gazeux lorsque l'équilibre est atteint. Nous avons déjà constaté un phénomène analogue dans la réduction, sous des pressions variables, du chlorure d'argent par l'hydrogène. Les conclusions que nous avons tirées de ce fait s'appliquent encore ici. Aussi, dans l'étude de l'influence de la température sur l'allure des deux réactions inverses étudiées, avons-nous chauffé comparativement des tubes scellés contenant, soit de l'argent et de l'acide bromhydrique sous une pression peu différente de la pression extérieure, soit du bromure d'argent et de l'hydrogène introduit sous une pression d'environ 380<sup>m</sup>,<sup>m</sup> de mercure.

*2° Influence de la température.*

*Expériences à la température ordinaire.*

Des tubes scellés, renfermant de l'argent et de l'acide bromhydrique, secs et purs, ont été abandonnés à eux-mêmes dans l'obscurité. Leur analyse, faite au bout de temps progressivement croissants, a donné les chiffres suivants :

Durée de l'attaque :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
24 heures.	95,81
6 semaines.	50,71
3 mois.	34,42
7 mois.	0,04

Ces résultats montrent que, à la température ordinaire des laboratoires et dans l'obscurité, l'argent détruit l'acide bromhydrique, cette destruction pouvant être considérée comme totale.

Ce phénomène se représente encore à la température d'ébullition du mercure. Voici, au reste, des expériences faites à 358° :

Temps de chauffe :	Valeurs de $p_0$ correspondantes :
24 heures.	5.69
8 jours.	3.96
3 semaines.	2.69
5 semaines.	1.21
2 mois.	0.89

L'acide bromhydrique a presque entièrement disparu après 2 mois de chauffe.

La réduction du bromure d'argent par l'hydrogène commence vers 358°, mais elle est tellement faible que, même à 448°, et au bout de 6 semaines de chauffe, il ne se forme qu'une proportion d'acide bromhydrique inférieure à 3 centièmes. D'ailleurs, les chiffres obtenus à ces températures n'offrent pas une bien grande précision, les corrections relatives à la pression et à la tension maxima de la vapeur d'eau à la température de l'analyse atteignant jusqu'à 2 pour cent. Aux températures supérieures à 500°, les résultats sont heureusement plus nets :

*Expériences vers 550°*

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $p_0$ correspondantes :
5 minutes.	556°	4.65
10 minutes.	555°	7.00
1/4 d'heure.	552°	8.28
1/2 heure.	553°	8.32
1 heure.	553°	8.47
2 heures.	554°	8.41
6 heures.	558°	8.67

L'inspection de ce tableau montre qu'il faut adopter pour  $\rho_0$  la valeur moyenne 8,41 à 554°. C'est d'ailleurs à cette même limite qu'on arrive en partant de l'argent fin et de l'acide bromhydrique pur.

*Expériences vers 650°*

Temps de chauffe :	Température de l'expérience :	Valeurs de $\rho_0$ correspondantes :
5 minutes.	647°	9.12
10 minutes.	648°	11.60
1/4 d'heure.	652°	12.97
1/2 heure.	653°	13.29
1 heure.	657°	13.47
2 heures.	655°	13.35

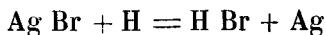
Lorsque l'équilibre est atteint, les résultats sont sensiblement les mêmes avec le système inverse : argent-acide bromhydrique. Après un temps de chauffe suffisant, on arrive, dans les deux cas, au même rapport 13,47 à 657°.

Les expériences faites à 600° et à 700° ont déjà été relatées dans l'étude de l'influence de la pression. Nous avons vu qu'à ces températures, les valeurs respectives de  $\rho_0$  étaient à la limite 10,68 et 15,64.

Si on porte en abscisses les températures et en ordonnées les proportions centésimales d'acide bromhydrique, existant dans le mélange gazeux après le refroidissement brusque, les points représentatifs de l'état du système sont sensiblement répartis, lors de l'équilibre, sur une même portion de droite qui s'élève constamment de gauche à droite.

Voyons quelques conséquences de ces résultats.

La réaction :



étant endothermique, d'après le principe du déplacement de l'équilibre par variations de température, la proportion d'acide bromhydrique que cette réaction engendre doit être d'autant plus forte que la température est plus élevée. Ce principe se trouve donc être vérifié dans le cas actuel.

En second lieu, la loi *du déplacement de l'équilibre par variations de pression*, indique que la quantité d'acide bromhydrique formé doit être d'autant plus considérable que la pression du mélange gazeux est plus faible : nos expériences sur l'influence de la pression sont en complet accord avec cette loi.

Enfin, un raisonnement en tout point identique à celui qui a été fait dans le Chapitre III, montrerait que, dans l'hypothèse où l'hydrogène et l'acide bromhydrique possèdent les propriétés des gaz parfaits, la condition d'équilibre du système étudié peut, sous une même pression initiale et pour une même température initiale de l'hydrogène, se mettre sous la forme suivante :

$$\text{Log} \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{a}{T} + b \text{ Log } T + c \quad (1)$$

expression dans laquelle  $v_3$  et  $v_1$  désignent les volumes occupés par l'acide bromhydrique et l'hydrogène dans un système porté à la température absolue  $T$ . Le symbole  $\text{Log}$  représente un logarithme népérien.  $a$ ,  $b$  et  $c$ , sont trois constantes qu'il nous est facile de calculer. Nous avons vu en effet que à :

602° centigrades ou 875° absolus,  $p_0 = 10,60$  ou :

$$\frac{v_0 (V_0 + v_0)}{(V_0 - v_0)^2} = 148,2$$

657° centigrades ou 930° absolus,  $p_0 = 13,47$  ou :

$$\frac{v_0 (V_0 + v_0)}{(V_0 - v_0)^2} = 89,05$$

700° centigrades ou 973° absolus,  $p_0 = 15,64$  ou :

$$\frac{v_0 (V_0 + v_0)}{(V_0 - v_0)^2} = 61,59$$

Portant en (1) ces valeurs respectives de  $T$  et de  $\frac{v_0 (V_0 + v_0)}{(V_0 - v_0)^2}$

on a trois équations analogues dont la résolution donne pour les inconnues  $a$ ,  $b$  et  $c$  les valeurs suivantes :

$$a = - 16\,366,84$$

$$b = + 9,050$$

$$c = - 37,700$$

D'autre part, on sait qu'il existe entre les poids moléculaires  $\varpi_2$  et  $\varpi_3$  du bromure d'argent et de l'acide bromhydrique, la chaleur de formation  $L_2$  de l'unité de masse du bromure d'argent, la chaleur de formation  $L_3$  de l'unité de masse de l'acide bromhydrique, les constantes  $a$  et  $b$  qui viennent d'être déterminées et la température absolue  $T$  de l'expérience, la relation suivante :

$$\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2 = \frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - b T) \quad (2)$$

Nous avons vu que la constante :

$$\frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} = 0,99389$$

A 15° centigrades, on aura donc :

$$\begin{aligned} \frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - bT) &= 0,99389 (- 16366,84 - 9,05 \times 288) \\ &= - 13700 \text{ Cal.-Kgr.} \end{aligned}$$

D'après les déterminations de M. Berthelot (1), faites à cette même température de 15° centigrades,

la chaleur de formation  $\varpi_2 L_2$  du bromure d'argent est de  
+ 27100 Cal.-Kgr.

la chaleur de formation  $\varpi_3 L_3$  de l'acide bromhydrique est de  
+ 12300 Cal.-Kgr.

Donc :

$$\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2 = - 14800 \text{ Calories-Kilogr.}$$

La concordance entre ces deux valeurs est satisfaisante. Leur écart se trouve encore atténué par ce fait que, par extrapolation, nous avons calculé numériquement l'expression  $\frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - b T)$ , à la température de 15° centigrades, c'est-à-dire bien en dehors des limites de températures qui nous ont permis de déterminer les constantes  $a$  et  $b$ .

(1) M. Berthelot. — Thermochemie. — Tome II, p. 14 et 368.

## **Action de l'Argent sur l'Acide iodhydrique et réaction inverse**

---

L'iodure d'argent a été obtenu par précipitation de l'azotate d'argent par l'iodure de potassium en léger excès, ces deux sels étant dissous dans l'eau. On laisse reposer et on décante. Le précipité a été mis en digestion, pendant quelques jours, avec une solution concentrée d'iodure de potassium employée en quantité suffisante pour le recouvrir entièrement : dans ces conditions, les traces de chlorure et de bromure d'argent qu'il pourrait contenir sont transformées en iodure insoluble. On décante et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus les caractères ni des iodures, ni des nitrates. Cette opération est très longue, car la liqueur s'éclaircit difficilement et conserve une teinte laiteuse, même après plusieurs jours de repos. Le précipité fut ensuite recueilli, séché à l'étuve et fondu dans un creuset en porcelaine. Toutes ces manipulations ont été faites dans une chambre noire.

L'iodure d'argent ainsi préparé a été chauffé en tubes scellés avec de l'hydrogène pur et sec. Nos expériences ont porté aux températures de 448°, 550°, 600°, 650° et 700°. L'insuccès a été complet : jamais nous n'avons pu déceler l'acide iodhydrique que la réduction aurait engendré.

Après refroidissement brusque des tubes chauffés, l'une de leurs extrémités a été cassée dans un verre à pied contenant un peu d'eau distillée ; le liquide recueilli ne présente

pas la moindre réaction acide : le papier bleu de tournesol reste bleu ; le tournesol d'orcine ne vire pas ; la phtaléine du phénol, très légèrement colorée en rose par des traces d'alcali, ne se décolore pas ; le rouge Congo en solution étendue est resté rouge, et cependant ce réactif est d'une extrême sensibilité.

En second lieu, le culot d'iodure d'argent a été pulvérisé et traité par l'acide nitrique froid et étendu d'eau : la liqueur filtrée n'a présenté aucun des caractères des sels d'argent. D'ailleurs, ce culot s'est dissous, après l'expérience, entièrement, sans résidu, dans une solution de cyanure de potassium. Il n'y a donc eu formation, ni d'acide iodhydrique, ni d'argent métallique.

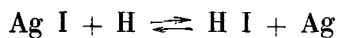
Et cependant, nous avons remarqué que tous les tubes chauffés étaient légèrement corrodés à l'intérieur, surtout dans leur région moyenne. Si, après avoir enlevé l'iodure fondu, on les lave avec un peu d'eau distillée, la liqueur donne invariablement avec quelques gouttes de nitrate d'argent ammoniacal un louche faible mais très net, quelquefois même un léger précipité : ce phénomène s'observe à toutes les températures comprises entre 440° et 700°. Il n'est pas possible d'admettre, à ces températures, l'attaque du verre par l'iodure d'argent, qui est un peu volatil, car des tubes dans lesquels on faisait le vide après y avoir introduit ce corps, n'ont pas présenté les caractères précédents, même après avoir été chauffés à 610°, par exemple, pendant plusieurs heures.

Il est donc bien probable que l'acide iodhydrique a pris naissance dans les conditions où nous nous sommes placé, seulement la dissociation si facile de ce gaz masque la réduction de l'iodure par l'hydrogène en tubes scellés : l'iode produit se combinant immédiatement à l'argent réduit.

On sait d'autre part que l'acide iodhydrique est détruit en totalité par l'argent ; la réaction, très lente à froid, est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.



La ligne représentative de l'équilibre des deux réactions inverses :



se confond donc avec l'axe des températures, du moins entre 0° et 700° centigrades. Toute étude expérimentale quantitative est dès lors illusoire.

---

## Conclusions

---

Nous avons, dans ce Travail, étudié les actions respectives de l'argent sur les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique et les réactions inverses de l'hydrogène sur les chlorure, bromure et iodure d'argent.

Les résultats principaux de cette étude sont les suivants :

### I. — *Action de l'argent sur l'acide chlorhydrique et réaction inverse.*

1° Si on chauffe à une température fixe suffisamment élevée et pendant des temps progressivement croissants, du chlorure d'argent dans une atmosphère limitée d'hydrogène, on remarque que la proportion centésimale d'acide chlorhydrique formé croît d'abord avec le temps, puis tend vers une limite fixe qui est dès lors indépendante de la durée de l'expérience.

Un phénomène analogue s'observe lorsqu'on étudie, dans les mêmes conditions expérimentales, la vitesse de la réaction de l'argent sur l'acide chlorhydrique : très grande au début de la chauffe, cette vitesse de réaction diminue, puis s'annule. La composition du mélange gazeux reste alors constante, même si on prolonge le temps de chauffe dans des proportions considérables.

Le temps de chauffe nécessaire pour atteindre les limites

en question varie, toutes choses égales d'ailleurs, avec la température de l'expérience ; il est en général d'autant plus long que cette température est plus basse.

2° La masse de chlorure d'argent mise en présence d'un volume invariable d'hydrogène, la nature physique de l'argent en contact avec l'acide chlorhydrique gazeux, sont sans influence sur la composition des gaz que renferme le système au moment de l'équilibre correspondant à une température fixe.

3° L'étude de l'influence qu'exerce, à une température fixe, la pression interne sur la formation de l'acide chlorhydrique nous a fait constater que la proportion centésimale de l'hydride formé est, lorsque l'équilibre est atteint, d'autant plus forte que la pression initiale de l'hydrogène est plus faible. Ce résultat est en harmonie avec la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de pression.

4° En étudiant l'influence de la température sur les limites des deux réactions inverses, nous avons remarqué que, pour toutes les températures inférieures à 500°, ces limites étaient nettement distinctes ; la divergence observée est d'autant plus grande que la température de l'expérience est plus basse. Nous nous trouvons ici en présence de phénomènes particuliers dits de « Faux équilibres chimiques » présentant d'étroites analogies avec les équilibres mécaniques dus au frottement.

5° Au delà de 500°, les limites des deux réactions inverses sont les mêmes, quelque soit le système initial, et l'expérience montre que la proportion centésimale d'acide chlorhydrique, restant ou formé, croît avec la température. Ce fait vérifie la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de température, si on admet que la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène, réduction qui, à la température ordinaire, est accompagnée d'une absorption de chaleur, conserve son signe thermique aux températures de nos expériences.

6° Si on attribue à l'hydrogène et à l'acide chlorhydrique

les propriétés des gaz parfaits, la théorie thermodynamique des phénomènes de double décomposition permet de mettre la condition d'équilibre du système étudié, sous la forme suivante :

$$\text{Log } \frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2} = \frac{a}{T} + b \text{ Log } T + c \quad (1)$$

expression dans laquelle  $v_1$  et  $v_3$  désignent les volumes respectivement occupés par l'hydrogène et l'acide chlorhydrique dans un système porté à la température absolue  $T$  ; le symbole  $\text{Log}$  représente un logarithme népérien ;  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont trois constantes.

Cette théorie montre en outre que, si on désigne par :  $\varpi_2$  et  $\varpi_3$ , les poids moléculaires du chlorure d'argent et de l'acide chlorhydrique,

$L_2$  et  $L_3$ , les chaleurs de formation de l'unité de masse du chlorure d'argent et de l'acide chlorhydrique,

$E$ , l'équivalent mécanique de la chaleur,

$R$ , la constante des gaz parfaits,

$\sigma_3$ , le volume spécifique de l'acide chlorhydrique à la température de  $0^\circ$  centigrade et sous la pression normale de  $760^{\text{mm}}$  de mercure,

la chaleur dégagée dans la réaction étudiée est donnée par la formule :

$$\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2 = \frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E} (a - b T) \quad (2)$$

De nombreuses déterminations expérimentales, faites à trois températures différentes, permettent de fixer, avec une certaine précision, les valeurs du rapport  $\frac{v_1 (2 v_1 + v_3)}{v_3^2}$

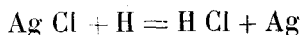
aux températures choisies. Portant ces valeurs en (1), on a trois équations analogues permettant de déduire numériquement les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

$\frac{\varpi_3 \sigma_3 R}{2 E}$  est une constante dont la valeur, aisée à déterminer, a été trouvée très voisine de l'unité.

L'équation (2), dans laquelle tout est dès lors connu, permet donc de calculer la chaleur dégagée par la réaction à une température absolue quelconque  $T$ . C'est ainsi qu'à 15° centigrades, on trouve :

$$\varpi_3 L_3 - \varpi_2 L_2 = - 6800 \text{ Cal.-Kgr.}$$

Les expériences calorimétriques de M. Berthelot montrent que la réaction :



s'effectue, à la température ordinaire, avec une absorption de chaleur de 7000 Cal.-Kgr.

La concordance entre ces deux valeurs est aussi complète que possible.

7° Enfin, nous avons étudié, à la température ordinaire, l'action de la lumière et sur le système initial : chlorure d'argent-hydrogène, et sur le système initial inverse : argent-acide chlorhydrique. La conclusion des expériences faites à ce sujet est que, au bout d'une durée d'insolation suffisamment prolongée et avec une surface assez grande de chlorure d'argent, la réaction :



est intégrale : tout l'hydrogène est, dans ces conditions, transformé en acide chlorhydrique. La réaction inverse n'a pas lieu.

En d'autres termes, sous l'action de températures croissant progressivement depuis 200° jusqu'à 700° centigrades, la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène est toujours limitée, soit par des phénomènes de faux équilibres, soit par la réaction inverse de l'argent sur l'acide chlorhydrique. Dans l'action de la lumière, à la température ordinaire, sur le même système, tout l'hydrogène est transformé en acide chlorhydrique. D'un côté, nous avons une réaction toujours partielle ; de l'autre, la réaction est totale.

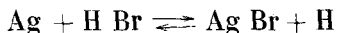
## II. Action de l'argent sur l'acide bromhydrique et réaction inverse.

Cette étude nous a donné des résultats généraux parallèles à ceux que nous venons de rappeler brièvement.

1° Ici encore, on observe que si l'on chauffe, à une température fixe suffisamment élevée et pendant des temps progressivement croissants, du bromure d'argent dans une atmosphère limitée d'hydrogène, la proportion d'acide bromhydrique formé croît d'abord avec le temps, puis tend vers une limite fixe.

L'action inverse de l'argent sur l'acide bromhydrique donne lieu à une remarque analogue.

2° L'étude de l'influence de la température sur les limites des deux réactions :



montre que ces limites se confondent dans un intervalle de température compris entre 0° et 700° centigrades.

Si on représente graphiquement l'allure générale de ces deux réactions inverses par une courbe, obtenue en portant en abscisses les températures et en ordonnées les proportions centésimales d'acide bromhydrique, formé ou existant dans le système, on constate que cette courbe s'écarte très peu de l'axe des abscisses entre 0° et 440° centigrades, puis monte assez rapidement de gauche à droite. Ce fait est d'ailleurs conforme à la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de température, sous la réserve que la réduction du bromure d'argent par l'hydrogène, réduction qui, à 15° centigrades, est endothermique, l'est encore aux températures de nos expériences.

3° Opérant sous des pressions initiales variables de l'hydrogène introduit dans nos tubes scellés à une température sensiblement constante, nous avons observé que la proportion centésimale d'acide bromhydrique formé est, à une tem-

pérature constante et lorsque l'équilibre est atteint, d'autant plus forte que la pression initiale est plus faible, résultat qu'annonçait à priori la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de pression.

4° En calculant, comme précédemment, la chaleur dégagée dans la réaction, à l'aide des résultats expérimentaux obtenus, on trouve que, à 15° centigrades :

$$\varpi'_3 L'_3 - \varpi'_2 L'_2 = - 13700 \text{ Cal.-Kgr.}$$

D'après les nombres donnés par M. Berthelot :

$$\varpi'_3 L'_3 - \varpi'_2 L'_2 = - 14800 \text{ Cal.-Kgr.}$$

La concordance entre ces deux valeurs est d'autant plus satisfaisante que nous avons dû recourir à une extrapolation pour calculer la première.

### III. — *Action de l'argent sur l'acide iodhydrique et réaction inverse.*

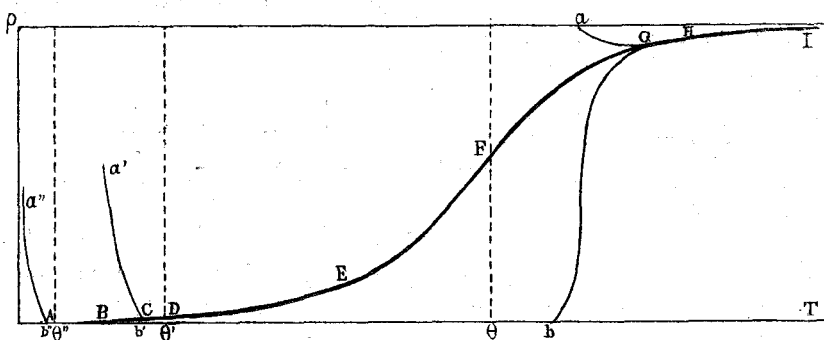
1° A la température ordinaire, l'acide iodhydrique est détruit en totalité par l'argent. Ce phénomène se représente encore à 700° et à toutes les températures intermédiaires.

2° Entre 0° et 700° centigrades, l'iodure d'argent n'est pas réduit par l'hydrogène en tubes scellés.

En sorte que si, par une courbe obtenue en portant en abscisses les températures et en ordonnées les proportions centésimales d'acide iodhydrique, formé ou existant dans le système, nous représentons l'allure générale des deux réactions inverses en question, cette courbe se confond avec l'axe des températures, dans les limites où l'observation nous était possible.

Les trois cas traités paraissent, de prime-abord, bien distincts les uns des autres ; leur différence n'est cependant que dans la position relative occupée par le 0° centigrade dans l'échelle des températures absolues.

D'une façon générale, la ligne des équilibres véritables affecte la forme indiquée par la courbe A B C D E F G H I. Si le 0° centigrade occupe la position  $\theta$ , on a le cas de la réaction de l'argent sur l'acide chlorhydrique et de la réduction inverse du chlorure d'argent par l'hydrogène. La ligne des équilibres véritables, déterminée par nos expériences, est G H ; l'extrapolation de cette courbe nous a permis de la prolonger suivant G F, dans des conditions où elle n'est plus accessible à l'expérience. Les lignes de faux équilibres, que nous avons pu tracer par points, sont  $a$  G et  $b$  G.



Si le 0° centigrade se trouve placé en  $\theta'$ , on a le cas de la réaction de l'argent sur l'acide bromhydrique et de la réduction inverse du bromure d'argent par l'hydrogène. La ligne des équilibres véritables est, d'après les résultats que nous avons obtenus, représentée par la portion de courbe D E. Il nous a été impossible de tracer ici les lignes de faux équilibres ; disposées suivant  $a'C$  et  $b'C$ , il nous aurait fallu, pour en déterminer quelques points, opérer, pendant des temps très longs, à des températures extrêmement basses, que les procédés actuellement employés pour les obtenir ne nous ont pas permis de réaliser pratiquement.

Enfin, si le 0° centigrade se trouve placé en  $\theta''$ , on a le cas



de la réaction de l'argent sur l'acide iodhydrique et de la réduction inverse de l'iodure d'argent par l'hydrogène. Nous avons vu en effet que, dans ce cas, la ligne A B des équilibres véritables se confond avec l'axe des abscisses dans un très large intervalle de températures. Les lignes de faux équilibres seraient  $a''$  A et  $b''$  A.

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

Spectre infra-rouge.

---

---

*Vu et approuvé :*

Lille, le 12 juin 1901.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

**J. GOSSELET,**

Correspondant de l'Institut.

*Vu et permis d'imprimer :*

Lille, le 12 juin 1901.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

**J. MARGOTTET.**

---

---

LILLE. — IMPRIMERIE LE BIGOT FRÈRES

---