

THÈSE

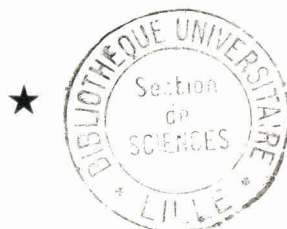
présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard DELESALLE



**Solutions d'électrolytes
à concentration variable jusqu'à saturation
dans les solvants mixtes eau-éthanol**



Soutenue le 26 Janvier 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. LUCQUIN	Président
HEUBEL	Examineur
DELHAYE	Examineur
DEVRAINNE	Examineur
BERNARD	Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,
FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIJN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENADOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et Chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques

M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ-BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Bernard	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. BEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

MONSIEUR JOSEPH HEUBEL

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

HOMMAGE DE PROFONDE GRATITUDE

A MES PARENTS,

TEMOIGNAGE D'AFFECTION

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL. Grâce à ses nombreux encouragements et à sa rigueur scientifique, cette étude a pu être menée à bien. Je suis heureux de lui témoigner ma respectueuse reconnaissance.

Que Messieurs les Professeurs LUCQUIN, DELHAYE, DEVRAINNE et BERNARD qui ont bien voulu accepter de juger ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je me dois de mentionner ici la part importante que MM. BERNARD et DEVRAINNE ont prise à ce travail, le premier en m'aidant de ses précieux conseils dans la phase de rédaction, le deuxième en m'initiant aux difficiles techniques de la cristallisation. Je les en remercie vivement.

Ma reconnaissance va aussi à Madame REMY du Laboratoire de Calcul Numérique pour l'aide qu'elle m'a apportée dans l'exploitation des résultats de l'ordinateur, ainsi qu'à Mademoiselle LHOVEZ pour le soin et la diligence qu'elle a apportés à l'impression de ce mémoire.

Que les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire acceptent mes remerciements pour leur aimable collaboration et leur amicale sympathie.

INTRODUCTION



Le premier objectif de notre travail était d'étendre les résultats concernant la vitesse de cristallisation de divers sels dans l'eau (54a, 56a, 65a) à des solvants mixtes avec variation continue de la composition du solvant. Ceci permettait de mettre en évidence l'influence de paramètres tels que la constante diélectrique, la viscosité ou la solubilité pour un même soluté. La complexité de ce problème nous est apparue avec l'expérience et nous avons été amenés à faire intervenir des mesures extrêmement variées, y compris des déterminations en solutions très diluées, de sorte que le sujet initial ne représente plus qu'un chapitre.

L'objet du travail dans son ensemble est donc l'étude des propriétés physicochimiques de solutions salines dans les solvants mixtes eau-éthanol depuis les solutions très diluées, jusqu'aux solutions saturées, la fraction molaire d'alcool x variant elle-même de 0 à 1.

D'innombrables recherches ont été effectuées sur le comportement des sels en solutions aqueuses diluées ou très diluées. Pour un ensemble aussi vaste, la bibliographie est énorme. Elle se trouve souvent condensée dans des ouvrages fondamentaux ou des publications spécialisées parmi lesquels nous citons : NANCOLLAS (66a), KORTUM (66c), ROBINSON-STOKES (65d), SOUCHAY (65e), DARMOIS (60a),

HARNED - OWEN (58b), GURNEY (54c), DESNOYERS (69a, 65b), cette liste n'étant aucunement exhaustive. Les travaux les plus importants sont dus à DEBYE-HÜCKEL; FUOSS, ONSAGER, H.S.FRANK, KORTUM, AMIS, DESNOYERS, SAMOÏLOV. Il est évidemment impossible de les citer tous.

Les solutions aqueuses concentrées voire saturées ont été beaucoup moins étudiées. On peut citer cependant les travaux de MILLER (56b), CHAMBERS (58d), CAMPBELL et Coll. (56c, 58a), MOLENAT (67d), FERNANDEZ - PRINI (69k) pour ce qui est de la conductivité, SALVINIEN et Coll. (69b, 67c) pour la diffusion, EBERT et WENDORFF (69c), BRESLAU et MILLER (70b), JANZ, OLIVER, LAKSHMINARAYANAN, MAYER (70c) en ce qui concerne la viscosité ou la densité, HARRIS et O'KONSKI (57d), HASTED, RITSON et COLLIE (48a) pour les propriétés diélectriques.

Les solutions dans des solvants mixtes en particulier eau-éthanol ont généralement fait l'objet de déterminations dans certains domaines de fractions molaires. Ce sont évidemment les mixtes riches en eau qui ont le plus souvent intéressé les chercheurs. On peut citer ici DILL (69d), AMIS (70a, 62b), KAY (67a, 65c), AKERLOF (35b), ARMSTRONG (7b), SERGEEVA et MISCHENKO (62a), FRANKEL, LANGFORD et STENGLE (70d) sans oublier l'importante revue de F.FRANKS et IVES (66b).

Enfin un certain nombre de travaux intéressants concernant les solutions concentrées et les solvants mixtes se trouvent dans le compte rendu de la 19^o réunion de la Société de Chimie Physique (69 1).

Nous avons choisi comme solutés l'iodure de potassium et l'acétate de sodium. Ce choix est dû à plusieurs raisons :

- . La solubilité de chacun d'eux reste appréciable quelle que soit la composition du solvant.
- . Les sels de potassium sont réputés être destructurants pour le solvant, les sels de sodium, au contraire, ne le sont pas (57a).
- . L'iodure de potassium cristallise toujours sans solvant, l'acétate de sodium apparaît comme corps de fond hydraté dans les milieux riches en eau.

Il apparaîtra à la lecture de ce mémoire que le choix de deux sels homomériques aurait été plus logique. Nous aurions donc dû étudier après KI, NaI d'autant plus que l'iodure de sodium aurait satisfait aux critères ci-dessus. Mais notre orientation initiale - étude des vitesses de cristallisation - nous a conduit à utiliser, pour gagner du temps, des systèmes ternaires pour lesquels nous avons des données de solubilité, en particulier (61b). A la suite du refus de cristallisation de AcONa pour certaines valeurs de x , (fraction molaire d'alcool dans le solvant), nous avons découvert des anomalies dans la courbe de solubilité. Ces anomalies n'étaient pas apparues dans le travail cité en référence (61b), les valeurs choisies pour x étaient trop espacées. C'est finalement parce que nous avons essayé de comprendre ces anomalies que le travail a pris la tournure actuelle.

Pour faire une synthèse complète, et expliquer les différents phénomènes, un grand nombre de mesures très précises a été nécessaire : mesures de viscosité, de conductivité, de chaleur de dissolution et de cristallisation, de tension de vapeur et de solubilité. En effet, pour interpréter les courbes obtenues en solutions saturées, il nous fallait connaître le comportement de chacun des ions en solutions infiniment diluées et ceci pour toutes les valeurs de x .

Le plan de l'exposé est le suivant :

Nous donnons d'abord un aperçu des conceptions de la solvatation des ions d'après les théories les plus marquantes, celles de FRANK-EVANS et de SAMOÏLOV, ainsi qu'un rappel de diverses structures envisagées à ce jour, pour l'eau et l'éthanol.

L'exposé des différentes techniques utilisées dans notre travail, ainsi que la préparation des matériaux font l'objet du premier chapitre.

Le deuxième se rapporte à la structure des solvants mixtes. L'iodure de potassium se prête particulièrement à ce genre d'étude grâce à sa tendance destructrice des agrégats de solvant. Nous y mettons en évidence un domaine de composition pour x voisin de 0,1 où la structuration est maximum. Une anomalie de même type, mais plus faible est décelée pour $x \neq 0,8$.

Dans le chapitre III, grâce aux mesures de conductivité équivalente limite et de nombre de transport dans les différents solvants, nous déduisons

la valeur des rayons de STOKES pour les ions K^+ , I^- , Na^+ et AcO^- . Nous interprétons la variation de ces rayons par la solvatation et nous calculons les rayons de STOKES corrigés en déterminant la viscosité vraie des solutions. Ceux-ci font apparaître que tous les ions sont solvatés, sauf I^- lorsque $x \neq 0,2$.

Le chapitre IV examine la variation de la conductivité équivalente et de la viscosité de KI en fonction de la concentration, à composition constante du solvant. En raison du pouvoir destructurant élevé de KI, la viscosité passe par un minimum qui se traduit dans les cas les plus favorables par un maximum sur la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ et permet ainsi de mettre en évidence qualitativement l'influence du terme viscosité sur la conductivité.

Cette étude n'a pas été transposée sur AcONa car dans ce cas, la viscosité est régulièrement croissante comme le montrent les essais faits pour $x = 0$ et $x = 1$. Par contre, en raison de l'aspect particulier de la courbe de solubilité en fonction de x , nous avons examiné la variation de Λ_{sat} et η_{sat} entre $x = 0$ et $x = 1$ et tenté d'expliquer l'allure de la courbe $\Lambda_{sat} = f(x)$.

Dans ce chapitre, nous avons également reporté les valeurs de tension de vapeur des solutions saturées et comparé les pressions partielles d'alcool dans le solvant et dans la solution saturée.

La cinquième partie de ce travail est consacrée aux mesures de solubilité, y sont reportés les résultats concernant KI, KBr, KCl, NaI. La fonction $\log c = f\left(\frac{1}{c}\right)$ est représentée par deux tronçons de droite avec un point de cassure. Nous faisons l'hypothèse que $\log c = \left(\frac{1}{c}\right)$ est une droite unique si

l'on utilise dans la formule ϵ_{sx} constante diélectrique de la solution saturée. Les valeurs de ϵ_{sx} calculées à partir de cette hypothèse pour les solutions aqueuses sont en excellent accord avec l'expérience.

La discussion montre que cette hypothèse est valable même dans le cas le plus complexe de AcONa. Une explication qualitative des variations de solubilité basée sur le rayon des ions et ϵ_{sx} termine ce chapitre.

Enfin le dernier chapitre est consacré aux mesures de chaleur et de vitesse de cristallisation. Le domaine exploré est restreint aux solvants riches en eau pour KI en raison de la faible solubilité si x est élevé, pour AcONa en raison d'anomalies de solubilité - la vitesse de cristallisation est reliée de façon simple à une fonction qui fait intervenir la vitesse de migration des ions, la viscosité et la constante diélectrique.

L'ensemble des conclusions est résumé en fin de mémoire.

Afin de faciliter la lecture, les résultats numériques sont présentés séparément en annexe. La bibliographie est repérée par deux chiffres et une lettre. Le nombre correspond aux deux derniers chiffres de l'année. La lettre repère les mémoires d'une même année.

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES GENERALES
SUR LES SOLVANTS

Comme l'interprétation des principaux résultats obtenus dans le présent travail repose sur la solvatation des ions, un bref aperçu des conceptions actuelles sur la solvatation des ions, ainsi que sur la structure de l'eau et de l'alcool nous paraît nécessaire.

Si des ions sont présents dans l'eau, ils ont tendance à modifier ou détruire sa structure ; certaines liaisons hydrogène doivent être rompues, tandis que d'autres se forment.

D'après FRANK et EVANS (45a), trois régions concentriques entourent un ion :

- Une région intérieure 1 composée de molécules d'eau polarisées, immobilisées et soumises à des forces d'électrostriction, c'est la couche primaire d'hydratation.

- . Une région intermédiaire 2 déstructurée où le désordre est plus grand que dans le solvant pur. C'est la couche secondaire d'hydratation.
- . Une région extérieure où l'eau possède sa structure normale comme dans le liquide pur. Il faut remarquer que cette région disparaîtra quand la concentration du soluté sera élevée, car alors les ions seront trop rapprochés.

La distinction entre les deux premières régions n'est pas nette. Les différences entre les nombres d'hydratation trouvés par les divers auteurs par exemple sont dues la plupart du temps à l'utilisation de méthodes différentes dont les résultats concernent des régions plus ou moins éloignées de l'ion. L'interprétation des phénomènes s'en est trouvée compliquée.

SAMOÏLOV (57b) remplace le concept de couche primaire de solvation par celui de temps moyen de présence.

Dans une solution très diluée, une molécule d'eau reste à proximité d'une autre molécule d'eau pendant un temps moyen τ . A ce τ , correspond une énergie d'activation E qui peut être assimilée à celle de l'eau pure. Mais le temps moyen pendant lequel une molécule d'eau reste au voisinage d'un ion n'est pas τ car un ion n'est pas équivalent à une molécule d'eau au point de vue énergétique. Ce temps sera τ_i . L'énergie d'activation correspondante devient $E + \Delta E$. Les valeurs de ΔE et τ_i/τ représentent les véritables caractéristiques de l'hydratation ionique en solution. Si l'interaction ion-eau est

importante le rapport τ_i/τ devient élevé, et à la limite $\tau_i/\tau = \infty$.
On a la relation $\tau_i/\tau = \exp. (\Delta E/RT)$. Ainsi le problème de la description quantitative de l'hydratation ionique en solution se ramène à la détermination de ΔE par la relation :

$$\frac{1}{U_i} \frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \frac{1}{1 + \alpha \exp(\Delta E/RT)}$$

U_i = mobilité de l'ion

α = coefficient numérique positif

D = coefficient de diffusion

T = température absolue

Pour $\Delta E > 0$ (cas de Na^+) $\tau_i/\tau > 1$: A l'image de la couche d'hydratation fixe est substituée celle du temps moyen de présence, supérieur à celui de l'eau pure.

Pour $\Delta E < 0$ (cas de K^+) $\tau_i/\tau < 1$, hydratation négative : les molécules d'eau qui sont au voisinage de l'ion, deviennent plus mobiles que dans l'eau pure. Plus récemment, MAGNUSSON (63b) d'après des considérations thermodynamiques, BERGQVIST et FORSLIND (62c) d'après des études de résonance magnétique nucléaire, pensent que les interactions entre ions et molécules d'eau impliquent des liaisons covalentes.

En conclusion, si l'interaction ion-solvant est connue depuis fort longtemps, on ne dispose pas encore, à l'heure actuelle, de modèle suffisamment élaboré pour expliquer tous les phénomènes. Ceci est encore plus vrai si l'on a affaire à un mélange de solvants.

Il peut être utile, pour la clarté de l'exposé, de choisir l'un des modèles proposés.

Celui qui semble le mieux convenir, compte tenu de nos résultats, est celui de FRANK et EVANS puisque, à part l'ion I^- pour certaines valeurs de x , tous les autres apparaissent toujours comme solvatés et que certaines propriétés dynamiques impliquent effectivement l'existence de trois régions concentriques.

. - Le solvant Eau . -

L'eau liquide a des propriétés particulières qui en font un solvant différent de la plupart des autres. Ces propriétés anormales sont dues aux interactions moléculaires, principalement à l'influence des liaisons hydrogène. La molécule H_2O peut participer à 4 liaisons hydrogène : 2 par les H de la molécule, 2 par les paires d'électrons de l'oxygène avec les H de 2 molécules voisines. Cette liaison dirigée tétraédriquement est la même que dans la structure de la glace qui a le même arrangement que les atomes de Si dans la tridymite. Une excellente revue bibliographique de B. MARIN résume les différents points de vue sur la structure de l'eau (69e). Nous en retenons ici les caractéristiques essentielles suivantes :

En 1933, BERNAL et FOWLER (33a) pensaient qu'à l'eau liquide correspondaient deux structures : l'une ouverte (tridymite), l'autre compacte (quartz). Mais ce modèle est contredit par des résultats de diffraction des R.X. Les modèles quasi-cristallins sont basés sur l'idée que l'eau possède une structure analogue à la glace (FORSLIND(52a)). Pour SAMOÏLOV (65f), cette structure est faiblement déformée et il existerait à tout moment des molécules libres occupant une position interstitielle. Le modèle en cages ou clathrates d'eau proposé par

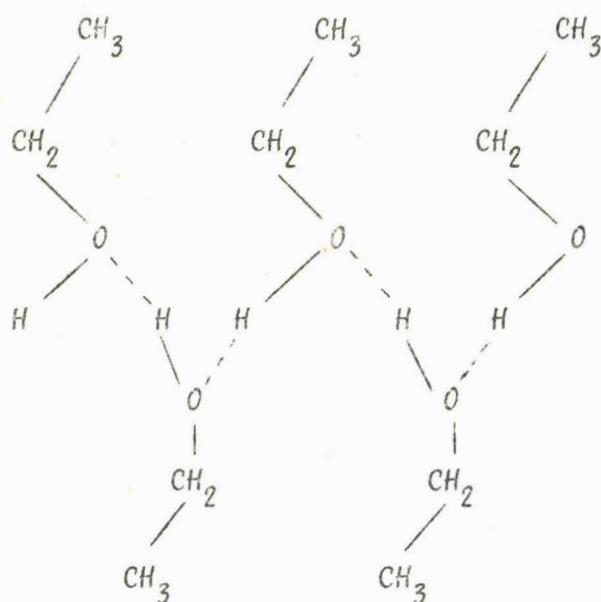
PAULING (69f) est basé sur un réseau de molécules d'eau liées par H tétraédriquement, formant des cages occupées par des molécules d'eau non liées. Ces deux derniers modèles rendent compte des propriétés thermodynamiques de l'eau.

FRANK et WEN (57c) ont établi leur théorie des agrégats fluctuants. Entre ces agrégats qui se détruisent pour se reformer aussitôt selon la rupture ou la formation de liaisons hydrogène, se trouvent des molécules d'eau libres ou non associées. L'élévation de température a pour effet de réduire la taille des agrégats. Ces associations ont une durée de vie très courte (10^{-10} à 10^{-11} seconde). Aux environs de 20° , d'après NEMETHY et SCHERAGA (64a - 62d), ces agrégats possèdent 57 molécules en moyenne ; 70 % des molécules d'eau sont ainsi associées. L'idée essentielle de ces théories est qu'à côté des molécules liées à structure plus ou moins rigide se trouvent des molécules isolées ; ceci est en contradiction avec les modèles continus qui décrivent l'eau comme un réseau continu de molécules liées (LENNARD-JONES et POPLÉ (50a)). Pour ces auteurs, les quatre liaisons hydrogène sur chaque molécule peuvent se courber et se tordre indépendamment les unes des autres. Ce modèle continu donne une bonne concordance entre les valeurs de la constante diélectrique mesurées et calculées.

- Le solvant Ethanol . -

Ici les données se font plus rares (35a, 50b, 59a). Les points suivants peuvent être dégagés : comme l'atome d'oxygène d'une molécule d'alcool est lié à un atome d'hydrogène et porte deux doublets électroniques libres, on pourrait s'attendre à ce qu'il forme trois liaisons hydrogène avec ses voisins ; en fait, il ne s'en forme que deux. L'effet stérique défavorable du groupe organique empêche l'association tridimensionnelle qui domine

dans l'eau. L'examen des clichés X du solide indique une polymérisation linéaire non limitée. Des fragments de ces chaînes subsistent dans l'alcool liquide, comportant entre cinq et sept molécules d'alcool.



La liaison hydrogène a un effet marqué sur les propriétés des alcools, mais l'absence de structure tridimensionnelle exclut l'existence de cavités. On conçoit facilement que la question des solvants mixtes, objet de notre travail, est encore moins connue malgré un nombre imposant de recherches.

- . Le solvant mixte Eau-Ethanol . -

Une étude bibliographique récente de FRANKS et IVES comportant 136 références (66b) montre la complexité de la structure des solvants mixtes eau-alcool en général, eau-éthanol en particulier.

Il ressort de la lecture de cet intéressant document, que, bien qu'il soit difficile de représenter la structure de ces mélanges par des modèles simples,

la composition correspondant à une fraction molaire x d'éthanol voisine de 0,1 présente des caractères particuliers.

On observe ainsi un minimum sur la courbe variation du volume molaire partiel d'alcool en fonction de x et un maximum sur la courbe variation de la vitesse du son en fonction de x pour cette valeur. Les valeurs de λ_0, η_0 pour les ions K^+, Cs^+, Cl^- passent également par un maximum pour $x \neq 0,1$.

D'autre part, en utilisant les enthalpies de mélanges eau-alcool, selon BOSE (7a) on obtient en fonction de x une courbe dont le maximum se situe vers $x = 0,2$ mais l'extrapolation des parties linéaires avant et après le maximum donne une intersection à $x = 0,1$. La contribution volumique des agrégats tridimensionnels selon KORTUM et WELLER (50c) indique, de son côté, un maximum de structuration pour cette même valeur.

L'état de la question est résumée par FRANKS et IVES par cette remarque :

"The best advice which comes from years of study of liquid mixtures to use any model in so far as it helps, but not to believe that any moderate simple model corresponds very closely to any real mixture".

qui montre que le sujet est loin d'être épuisé.

CHAPITRE I



TECHNIQUES de MESURES

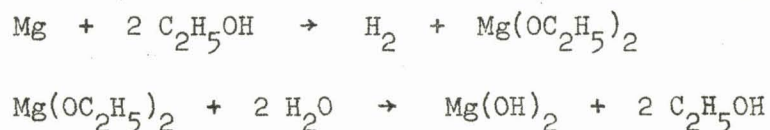
A. - PREPARATION DES MATERIAUX . -

1°) Eau :

L'eau utilisée est obtenue par distillation dans un appareil Quartex type P.B. en silice, d'une eau déminéralisée par échange d'anions et de cations, (appareil Crouzat - Résines Bayer). Cette eau est comparable à une eau bidistillée. Sa conductivité est dans tous les cas inférieure à $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2°) Ethanol :

Nous avons purifié l'éthanol absolu du commerce par la méthode de LUNG et BJERRUM (31a) suivant la réaction :



La teneur en eau est alors inférieure à 0,01 % (Karl FISCHER).

3°) Sels :

Pour les mesures de solubilité, nous avons utilisé des sels R.P. Prolabo et Carlo Erba pour analyses. Pour certains types d'expériences (cristallisations), ils sont recristallisés dans l'eau, puis finement broyés et séchés à l'étuve à 110° pour être conservés dans un dessiccateur sur P_2O_5 .

B. - MESURES DE SOLUBILITE . -

1°) Thermostat de saturation :

C'est un bac en PCV d'une contenance de 20 litres environ, ajusté dans un cadre métallique. L'eau y est brassée constamment. La régulation thermique est assurée par un dispositif classique à thermomètre à contact associé à un relais qui commande le chauffage par thermoplongeurs (15, 25, 35 watts). Un chauffage permanent limite l'amplitude des variations de température qui sont ramenées à $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ autour de la valeur moyenne.

2°) Saturation des solutions :

On ajoute aux mélanges hydroalcooliques dont le pourcentage en alcool est voisin de celui dont on désire obtenir la représentation sur le diagramme, du sel presque jusqu'à saturation. Ces solutions sont introduites dans des tubes en verre Pyrex. Placés dans le thermostat, ils sont fermés par des bouchons d'aluminium ajustés exactement et percés de trous : le trou central permet le passage d'un agitateur en verre ; le trou latéral sert à introduire, sous agitation, la quantité de sel anhydre nécessaire pour passer d'une solution concentrée à la solution saturée. Il sert aussi à faire des prélèvements.

L'équilibre est atteint en quelques heures et il est vérifié par des mesures concordantes successives de densité de la solution.

Dans le cas de l'iodure de potassium, pour éviter l'oxydation des solutions concentrées, nous faisons passer au-dessus de la solution de l'azote R ou de l'argon, à faible débit pour diminuer les pertes d'alcool par évaporation.

3°) Mesures :

Dans chaque cas nous faisons :

a) Une mesure de densité à l'aide d'une pipette de Cornec-Cottet à deux capillaires, préalablement mise à équilibre de température dans le thermostat. La précision est supérieure à $\pm 0,1 \%$.

b) Une mesure de viscosité à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald préétalonné, placé dans le thermostat. Lorsque le viscosimètre est à température d'expérience, nous introduisons la solution saturée. Nous attendons alors environ 1 heure avant de faire des mesures. Le temps d'écoulement de la solution compris entre 5 et 9 minutes, est apprécié au 1/10 seconde près. On fait la moyenne de trois mesures de temps d'écoulement différant de moins de 1 seconde.

c) Le dosage de la solution saturée :

. *Alcool* : Le dosage selon CORDEBART (39a) est une méthode en retour basée sur l'équation :



L'excès d'oxydant est réduit par KI. Un dosage classique d'iode permet alors d'évaluer la quantité d'éthanol.

Il faut opérer à des dilutions convenables (titre inférieur à 0,2 g d'alcool/100 g de solution) et réétalonner fréquemment la solution oxydante.

Dans le cas d'une solution saturée d'iodure de potassium une séparation préalable du solvant est nécessaire. Elle se fait dans l'appareil de la figure 1.

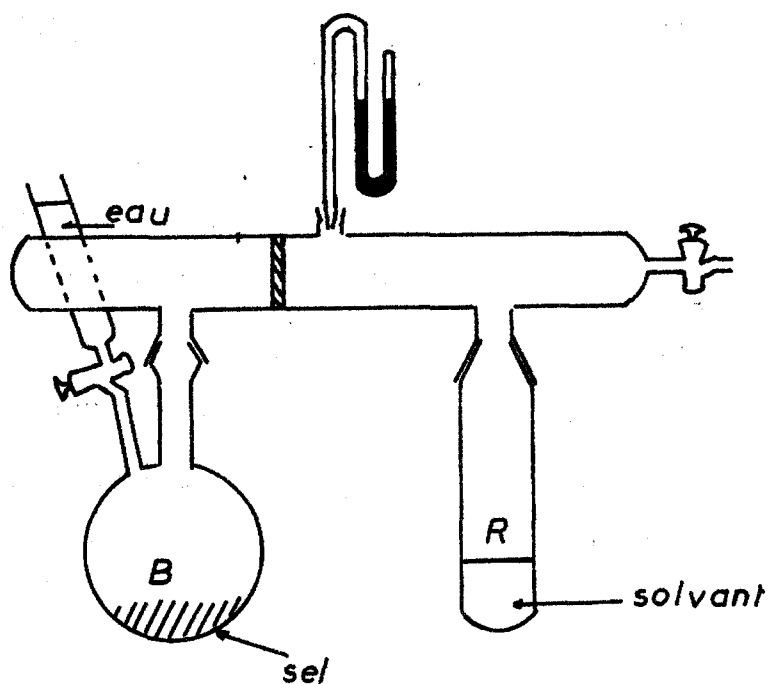


fig.1

Le récipient R est plongé dans l'azote liquide et B contenant la solution est chauffé progressivement vers $+35^{\circ}$. Quand tout le solvant est distillé, on dissout le résidu solide dans quelques cm^3 d'eau et on répète la distillation. Deux opérations de ce type suffisent pour faire passer l'intégralité du solvant en R. La précision sur le dosage d'alcool atteint couramment 1 % .

. *Sel* : Un prélèvement connu de solution saturée est introduit dans un creuset en porcelaine, taré, puis après évaporation à sec le résidu est pesé jusqu'à constance de poids. Dans les cas les plus défavorables, le résultat est connu à $\pm 0,5$ % près.

Si la solubilité du sel dans le solvant est très faible (KCl et KBr dans les mixtes à fort pourcentage d'alcool), le dosage du sel est suivi par potentiométrie de l'ion halogénure.

. *L'eau* : est obtenue par différence.

d). Le dosage du corps de fond : La détermination de la nature du corps de fond est faite par la méthode des restes de Schreinemakers. La méthode est d'autant plus précise que les cristaux retiennent moins de solution mère.

Le corps de fond est essoré sur verre fritté, porté préalablement à équilibre de température avec la solution. La compression des cristaux entre deux feuilles de papier filtre termine l'opération.

Les dosages sont identiques à ceux effectués pour les solutions : Une quantité connue de cristaux est mise en solution dans une fiole jaugée puis on dose l'alcool (pour KI, il faut également distiller le solvant pour y doser l'alcool).

. Une seconde prise connue est introduite dans un creuset pour la sécher à l'étuve. On obtient ainsi le poids de sel anhydre.

Cette méthode est tout à fait suffisante pour permettre l'identification nette des différents hydrates. La précision est du même ordre que pour les solutions.

C. - CONDUCTIMETRIE . -

1°) Préparation et Homogénéisation des Solutions :

Les solutions sont préparées directement par pesée quand la concentration en sel est assez élevée. Dans le cas contraire, on les obtient par dilution avec contrôle par dosage.

Les solutions sont agitées dans des tubes pyrex placés dans un thermostat à 25° jusqu'à équilibre de température puis transférées dans la cellule .

2°) Cellule de Mesure :

C'est une cellule W.T.W. (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten) du type LDT à trois électrodes situées dans deux boules superposées reliées par un capillaire. Pour les électrolytes à faible conductivité on utilise le couple d'électrodes rapprochées E_1 de la boule supérieure. Si au contraire, la conductivité est forte, on se sert d'une électrode E_1 et de l'électrode E_2 de la boule inférieure. L'ensemble est thermostaté par une jaquette à circulation continue dont on contrôle la température à la sortie. Les fluctuations régulières ne dépassent pas 1/20 de degré.

3°) Pont de Mesure :

C'est un pont de mesure de précision à tambour WBR avec amplificateur logarithmique du type TAV, qui permet de mesurer des résistances électriques comprises entre 2 et 10^6 ohms avec une précision affichée de $\pm 0,05\%$. L'appareil est thermostaté à 40°C et alimenté sous 4 V en courant de 1000 Hz. Pour atteindre une précision de mesure suffisante, l'amplificateur doit avoir une sensibilité de 1 à $10\ \mu\text{V}$.

4°) Conduite d'une Mesure :

Après une mesure n on vide lentement la cellule thermostatée afin de ne laisser sur les parois qu'un très fin film liquide. Après avoir rincé avec la nouvelle solution, on remplit la cellule et on laisse la solution se mettre à équilibre de température pendant 30 minutes. L'expérience $n + 1$ est prête. Elle est terminée lorsque la différence entre quatre mesures successives est inférieure à $0,1\ \%$. L'ordre des expériences est celui des concentrations croissantes. Nous avons été amenés à plusieurs reprises à refaire entièrement des expériences - solutions et mesures - à quelques jours d'intervalles. Nous n'avons jamais constaté d'écart supérieur à $0,1\ \%$.

5°) Constantes de la Cellule :

Les constantes de la cellule ont été souvent vérifiées avec des solutions étalons de KCl (0,1 N et 0,01 N). A partir des valeurs de conductivité de KCl relevées dans la littérature (66c) : nous avons déduit les deux constantes de la cellule.

Exemples :

	Concentrations mole/l.	Λ_0 KCl	Constantes
Electrodes E_1 et E_2	0,1	128,86	$K = 121,448$
Electrodes E_1	0,01	141,14	$K = 0,800$

D. - DETERMINATION DES CONDUCTIVITES EQUIVALENTES LIMITES . -

A partir des résultats expérimentaux, de conductivité équivalente, nous déterminons la conductivité équivalente limite dans les différents solvants eau-éthanol à l'aide de l'équation de FUOSS et HSIA (67e) (68e).

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \Delta\Lambda) (1 + \Delta X/X) / (1 + 3\psi/2)$$

Nous avons utilisé cette équation qui était la plus récente au moment de nos déterminations et la seule mise sous forme de programme-machine dont nous disposions. Nous remercions vivement le Professeur R.M.FUOSS de nous avoir communiqué son programme et de nous avoir permis de l'utiliser :

Λ est la conductivité équivalente à la concentration C.

Λ_0 est la conductivité équivalente limite.

γ le coefficient de dissociation (égal à 1 dans le cas de solutions infiniment diluées).

$\Delta\Lambda$ la correction électrophorétique qui tient compte de l'entraînement par l'ion en mouvement des molécules de solvant environnantes.

$\Delta X/X$ l'effet du champ de relaxation dû à la dissymétrie du nuage ionique entourant l'ion en mouvement.

$3\frac{1}{2}$ tient compte de l'influence de la grosseur de l'ion.

Cette équation est résolue sur machine BULL GAMMA M.40 à l'aide du programme FORTRAN de R.FUOSS traduit en Algol. C'est un programme d'approximations successives à partir des données suivantes :

- . La constante diélectrique du solvant pur : ϵ
- . La viscosité en poises : η
- . La température d'expérience : T
- . Λ_0 déterminé par extrapolation des courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$.
- . La constante d'association K_A : c'est une valeur arbitraire d'un ordre de grandeur correct, déterminé d'après $K_A \approx 0,0252 a^3 \exp. \text{ avec } a \text{ en } \text{Å} \text{ et } b = 16,708 \cdot 10^4 / a \epsilon T$.
- . Une valeur initiale de a , le pas et la valeur finale. a est un paramètre de la dimension des ions, appelé aussi distance minimum d'approche.
- . Un nombre N de résultats expérimentaux.

Pour une série de valeur de a , la machine calcule les valeurs de Λ_0 et K_A qui minimisent $\Delta^2 = \sum (\Lambda_{\text{calc.}} - \Lambda_{\text{obs.}})^2 / (N-3)$. Pour chaque valeur de a , on obtient ainsi la valeur de Λ_0 , K_A et Δ . Il suffit alors de tracer la courbe Δ en fonction de a et de localiser la valeur a_{min} qui correspond au minimum de Δ . A partir des courbes Λ_0 et K_A en fonction de a , nous interpolons pour trouver les valeurs de Λ_0 et K_A qui correspondent à a_{min} .

Le programme après transcription a été testé avec un exemple donné par FUOSS. Nous avons retrouvé exactement le résultat.

Les déterminations sur machine recourent évidemment les résultats d'extrapolation de Λ , mais sont beaucoup plus sûres et plus précises.

D'autre part les valeurs de a_{\min} présentent l'intérêt de pouvoir être comparées à la somme des rayons ioniques, ce qui sera fait au chapitre III.

Enfin les valeurs de K_A permettent de connaître l'état d'association des ions en solution infiniment diluée.

E. - CRISTALLISATION . -

Noas ne rappelons ici que l'essentiel de la technique qui est décrite en détail par DEVRAINNE (65a).

1). - Dispositif de Saturation :

Comme nous avons ici besoin d'une grande quantité de solution, le saturateur est un flacon rodé en verre pyrex avec rodage RIN 8 sur lequel est ajusté un bouchon tronconique en aluminium percé de trous. Ce dispositif permet :

- . *L'agitation de la solution à l'aide d'un agitateur en verre commandé par un axe métallique monté sur roulements à billes.*
- . *Le repérage des températures par thermomètre de Roberteau et thermistance.*
- . *L'introduction de gaz inerte dans le cas de solutions d'iodure de potassium.*

Le thermomètre de Roberteau, gradué par comparaison avec le thermomètre de référence sert aussi dans le vase de cristallisation. La précision de la lecture est $\pm 0,004^\circ\text{C}$.

2) . - Dispositif de Cristallisation :

On utilise un vase transparent à doubles parois sous vide (type d'Arsonval). Ce vase se met très lentement en équilibre de température et on pourra considérer la précipitation comme adiabatique. Il est obturé par un bouchon d'aluminium percé de trous permettant :

- . L'agitation de la solution avec un agitateur en verre terminé par une hélice à 4 pales dont la vitesse de rotation est maintenue constante (980 tours/mn) grâce à un moteur "Interrupt" asynchrone.
- . Le contrôle de température par thermomètre de "Roberteau" et thermistance pré-étalonnée.
- . Le chauffage de la solution grâce à une résistance connue (mesures de capacité calorifique).
- . Le passage d'un petit entonnoir pour l'ensemencement de la solution.

Pour le thermostat de cristallisation, on utilise pour la régulation, un thermomètre à contact au $1/10^{\circ}$ de degré. Les fluctuations du bain thermostatique sont alors $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$, ce qui permet de maintenir à l'intérieur du vase une température constante à $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ pendant plusieurs heures.

3) . - Dispositifs détecteurs .:

La thermistance de type CICE (Compagnie Industrielle des Céramiques Electroniques) de 1000 ohms avec un coefficient de température de $-3,6\%$ est placée dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone, les autres branches sont constituées de résistances ajustables du type AOIP (précision $0,2\%$). L'alimentation du pont se compose d'une batterie de grande capacité (2 V, 75 Ah) et de deux boîtes à cavaliers AOIP servant à régler la sensibilité de

la mesure en agissant sur le courant. On suit l'évolution de la température en fonction du temps avec un galvanomètre enregistreur type SEFRAM. Ce dispositif permet d'atteindre la sensibilité de 1 mm pour 0,001°C, mais certaines précautions sont à prendre, en particulier :

L'éclairement de la pièce doit être constant, ainsi que le courant d'alimentation.

L'étalonnage est fait suivant les indications de DEVRAINNE (65a).

4) - Dispositif de filtration :

Il est constitué par un entonnoir filtrant de diamètre 70 mm et de porosité 3. Cet entonnoir, ainsi que la fiole à succion sont placés dans une enceinte à température légèrement supérieure à 25° pour éviter toute cristallisation lors de la filtration. Le rinçage et l'entraînement des cristaux sont effectués avec une solution saturée dans le thermostat de cristallisation.

5) - Produits :

Les sels utilisés de qualité pour analyses ont été recristallisés dans l'eau distillée. Après essorage soigné, on fait une solution saturée à chaud - on filtre et le filtrat passe à travers un entonnoir à plaque frittée dans le vase de saturation.

Les cristaux utilisés pour l'ensemencement des solutions sont tamisés sur une machine Alternagit. Ces tamis sont en acier inoxydable de fabrication Saulas. Nous utilisons les cristaux correspondants aux tamis 120/150 dont les largeurs des mailles sont 0,145 et 0,11 mm.

F. - TENSION DE VAPEUR . -

1. - Description de l'appareil :

L'appareil se compose de trois ballons A, B et C. Le ballon central B est relié à A et C et il peut en être isolé grâce à des robinets. Sur le ballon B sont scélés :

- . 1 robinet par lequel nous pouvons faire le vide dans l'appareil.
- . 1 rodage RIN O sur lequel est monté un manomètre à mercure. Celui-ci est rempli sous vide par distillation de mercure dégazé.

2. - Conduite d'une mesure :

Nous mettons dans le ballon A, 20 cm^3 de solution saturée à 25° . Puis nous le plongeons dans l'azote liquide et nous faisons le vide dans l'ensemble de l'appareil. Nous dégazons plusieurs fois la solution en réchauffant sous vide statique, puis, en refroidissant, sous vide dynamique.

Nous plaçons l'appareil sous vide dans un bain thermostaté à 25° et nous nous assurons que tout le sel s'est redissout, c'est-à-dire que la solution est à nouveau saturée. Pour éviter toute condensation sur les parties de l'appareil en dehors du thermostat, nous avons fait nos mesures dans une salle maintenue à $25^\circ \pm 0,2^\circ$ (*). Tous les ballons sont en communication, l'équilibre s'établit entre la solution saturée et la vapeur très rapidement. On mesure alors la pression totale. Les lectures sont effectuées à l'aide d'un cathétomètre gradué au $1/20^{\text{e}}$ de mm. Chaque lecture est répétée plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle soit constante.

Après avoir mesuré la pression totale saturante, nous ne laissons que B et C en communication et nous condensons la vapeur en C, en plongeant C

(*) Cette salle a été réalisée par MM. PAPILLON et DESCAMPS, techniciens au Laboratoire.

dans l'azote liquide. Nous remettons alors B seul en communication avec A, l'équilibre s'établit à nouveau et nous rejetons la condensation en C. Après plusieurs opérations, nous avons isolé en C un mélange eau-éthanol dont nous allons mesurer la tension de vapeur. Cette valeur reportée sur la courbe d'étalonnage des tensions de vapeur des mélanges eau-éthanol nous donnera la composition de la vapeur saturante et par suite les pressions partielles d'eau et d'éthanol de la vapeur.

Nous avons apporté des corrections aux mesures de pression pour corriger les erreurs dues aux ménisques (52a).

Nous pouvons considérer que la composition de la solution saturée ne varie pas au cours de ces différentes manipulations, vu le volume de cette solution.

CHAPITRE II



LES SOLVANTS MIXTES EAU- ETHANOL

L'étude physicochimique des solutions dans les solvants mixtes se trouve facilitée par la connaissance de la structure des différents mixtes. Or les renseignements que nous pouvons tirer de la bibliographie (66b) nous apportent comme seule certitude, l'existence d'un domaine pour x voisin de 0,1 où la structuration est particulière.

En vue d'apporter notre contribution à l'ensemble des connaissances actuelles nous avons entrepris trois types de mesures :

- d'une part des mesures de chaleurs de dissolution,
- d'autre part des mesures de conductivité qui ont permis de déterminer les rayons ioniques,
- enfin des mesures de viscosité de solutions de KI.

En effet, les solutions aqueuses contenant l'ion K^+ se caractérisent par une viscosité inférieure à celle de l'eau pure si la concentration n'est pas trop forte, ce qui est le propre d'un ion qui destruit le solvant. Cet effet de destruction sera d'autant plus important pour un même électrolyte que le solvant est plus structuré (69g).

I. - CHALEURS DE DISSOLUTION . -

Ces mesures faites à grande dilution, ont été rapportées toutes à la même fraction molaire de soluté après dissolution totale (1 mole KI/2250 moles de solvant). Le volume de solvant est maintenu constant à 50 cm³ et l'on fait varier la masse de sel dissoute de manière à se trouver dans les conditions de dilution ci-dessus. Ainsi, la hauteur de liquide dans le vase reste toujours la même. La capacité calorifique est déterminée par l'élévation de température de 50 cm³ du même solvant, lorsqu'on y dissipe une énergie électrique correspondant à 10,7 cal ± 0,1. Les variations de température sont enregistrées sur galvanomètre SEFRAM sous forme de courant de déséquilibre d'un pont de Wheatstone dont l'une des branches est une thermistance. La sensibilité est de 1 mm de déviation par 10⁻³ degré . Les résultats sont exprimés dans le tableau I.1 en Kcal par mole de sel dissoutes dans 2250 moles de solvant. Celui-ci contient entre 0 et 95 moles d'alcool pour 100 moles de solvant.

L'absorption de chaleur est maximum au voisinage de $x = 0,1$. Si l'on trace la droite des mélanges, on observe en fait deux écarts à la linéarité l'un au voisinage de $x = 0,1$, l'autre pour $x \neq 0,82$ (fig.2).

Le processus de dissolution à dilution infinie dans un solvant pur non associé, met en jeu les énergies suivantes :

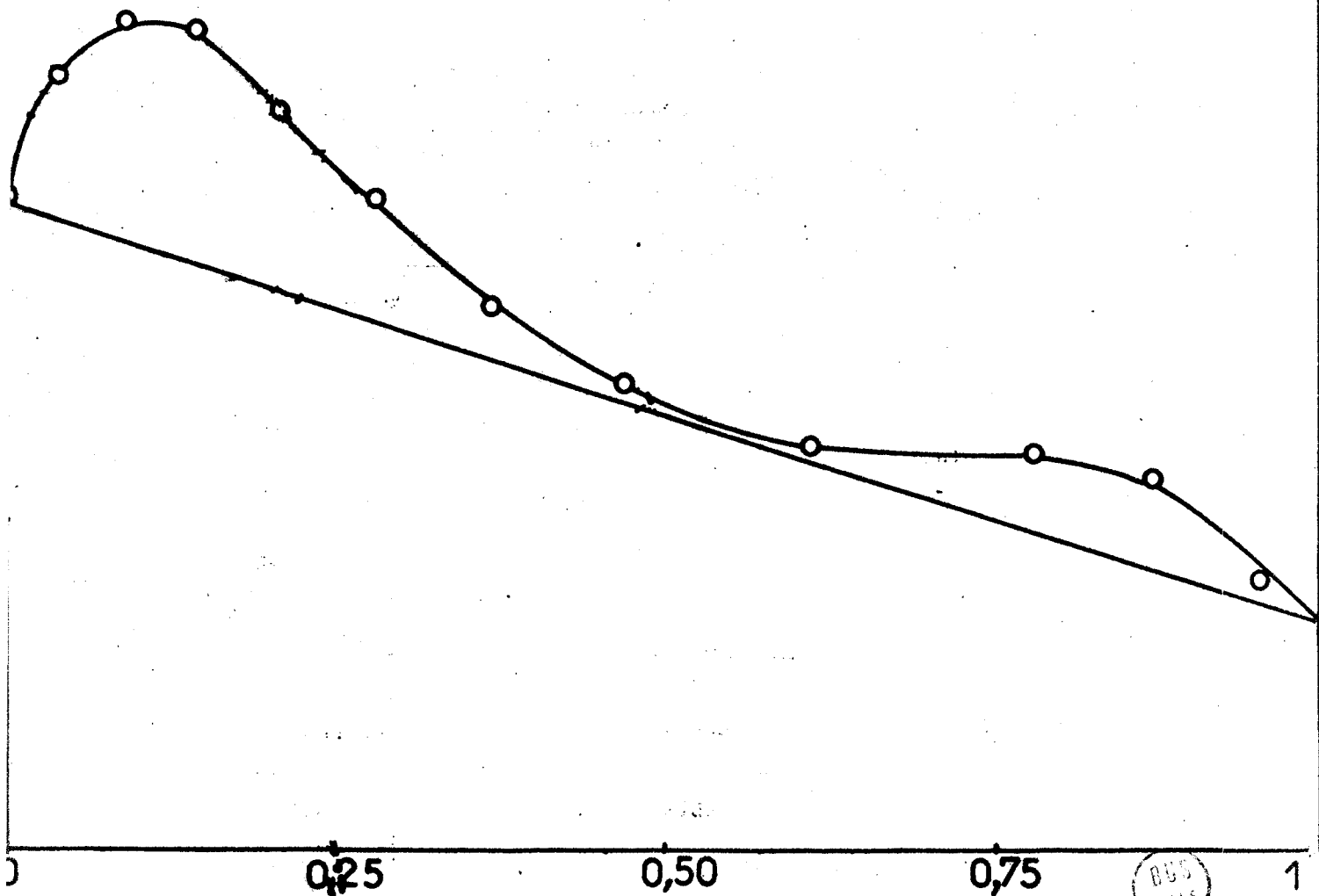
$$\Delta H_{\text{diss.}} = - E_r + \Delta H_{\text{solv.C}^+} + \Delta H_{\text{solv.A}^-}$$

$\Delta H_{\text{diss.}}$ est la variation d'enthalpie due au phénomène global de dissolution,

FIG.2

Chaleur de dissolution KI-H₂O-C₂H₅OH. 25°

Q kcal.



BUS
LILLE

E_r est l'énergie réticulaire, elle correspond à un phénomène exothermique, sa valeur est négative ; $\Delta H_{\text{solv.}}$ est la variation d'enthalpie due à la solvation des ions. Elle correspond à un phénomène exothermique. En rassemblant les deux derniers termes en un seul qui intéresse les deux ions à la fois, on a :

$$\Delta H_{\text{diss.}} = - E_r + \Delta H_{\text{solv.sel}}$$

Dans un solvant associé, le processus de dissolution nécessite en plus la rupture des agrégats, autrement dit, il faut vaincre l'énergie correspondant à la structure du solvant ; nous représentons cette énergie par E_s avec : $E_s < 0$. La rupture des liaisons est un phénomène endothermique. On a donc :

$$\Delta H_{\text{diss.}} = - E_r - E_s + \Delta H_{\text{solv.sel.}}$$

E_r est constant. Mais E_s et $\Delta H_{\text{solv.sel}}$ peuvent varier et l'expression générale ne permet pas d'accéder à E_s ou $\Delta H_{\text{solv.}}$ individuellement. Ce que l'on peut dire cependant, c'est que $(-E_s + \Delta H_{\text{solv.}})$ représentant globalement un effet plus endothermique pour $x = 0,1$ et $x = 0,8$ que si l'on suivait une loi type loi des mélanges. Il semble évident que si les forces de liaison du solvant sont plus importantes ($-E_s$ plus positif), la solvation sera plus faible (ΔH moins négatif) et vice versa. Ce qui veut dire que les deux phénomènes sont liés et agissent dans le même sens. L'écart positif de $\Delta H_{\text{diss.}}$ représente en fin de compte un renforcement de la structure du solvant pour $x \approx 0,8$, mais aussi et surtout, pour $x \approx 0,1$ avec diminution de la solvation globale.

En explicitant : De part et d'autre de $x = 0,1$ par exemple, les forces de rappel solvant molécules de solvant sont faibles par rapport à l'attraction

ion-solvant et la solvatation est importante. Si les forces de rappel croissent ($x = 0,1$) elles concurrencent l'effet ion-solvant et la solvatation diminue, l'importance de la zone désordonnée 2, selon FRANK EVANS, croît.

Pour confirmer cette conclusion, qui reste précaire pour l'instant, il faut montrer que la somme des rayons ioniques décroît si l'on passe de $x = 0$ à $x = 0,1$ et que la diminution de viscosité par addition de KI est la plus forte pour cette dernière valeur de x . C'est l'objet des deux paragraphes suivants.

II. - MESURES DE CONDUCTIVITE . -

Des déterminations de conductivité équivalente limite de l'iodure de potassium ont été faites : dans l'eau par OWEN (50d), JERVIS (53b), BRUSSET - KIKINDAI (62f), dans l'éthanol par COPLEY (30a), KAY (60c), mais très peu l'ont été dans les mélanges eau-éthanol (34a). Il en est de même pour l'acétate de sodium, nous avons relevé dans la bibliographie les travaux de SPIVEY-SHEDLOVSKY (67f) et de CONNELL (34a).

Les valeurs de conductivité équivalente limite Λ_0 ont été déterminées, suivant les indications fournies dans le chapitre "Techniques de Mesure" à l'aide d'un programme machine basé sur des approximations successives. Les valeurs pour KI figurent en fonction de la fraction molaire x d'alcool dans le tableau I.2. (Dans le même tableau, figurent les conductivités équivalentes limites des ions K^+ , soit $\lambda_{O_K^+}$ et I^- , soit $\lambda_{O_I^-}$).

Les nombres de transport ont été déterminés par la méthode de Hittorf et l'erreur sur les mesures est de $\pm 1 \%$ jusqu'à $x = 0,05$. Pour $0,05 < x < 0,15 \pm 2 \%$. Elle peut atteindre $\pm 5 \%$ dans les mélanges riches en alcool. Pour l'iodure de potassium les mesures de nombres de transport

FIG.3

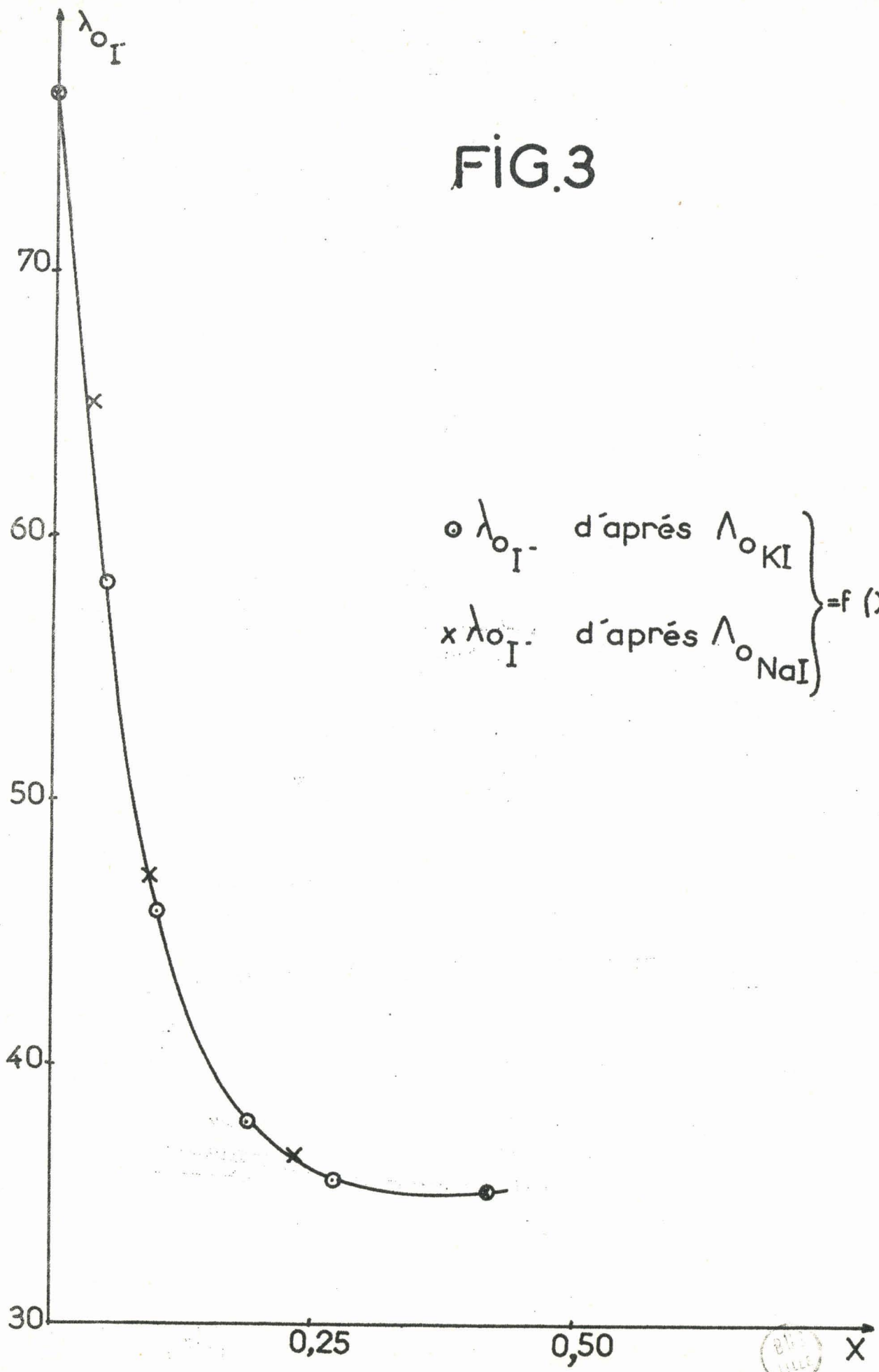


FIG.4

KI - H₂O - C₂H₅ OH 25°

$\circ \Lambda_0$
 $\otimes \lambda_{0K^+}$
 $\times \lambda_{0I^-}$ } = f(X)

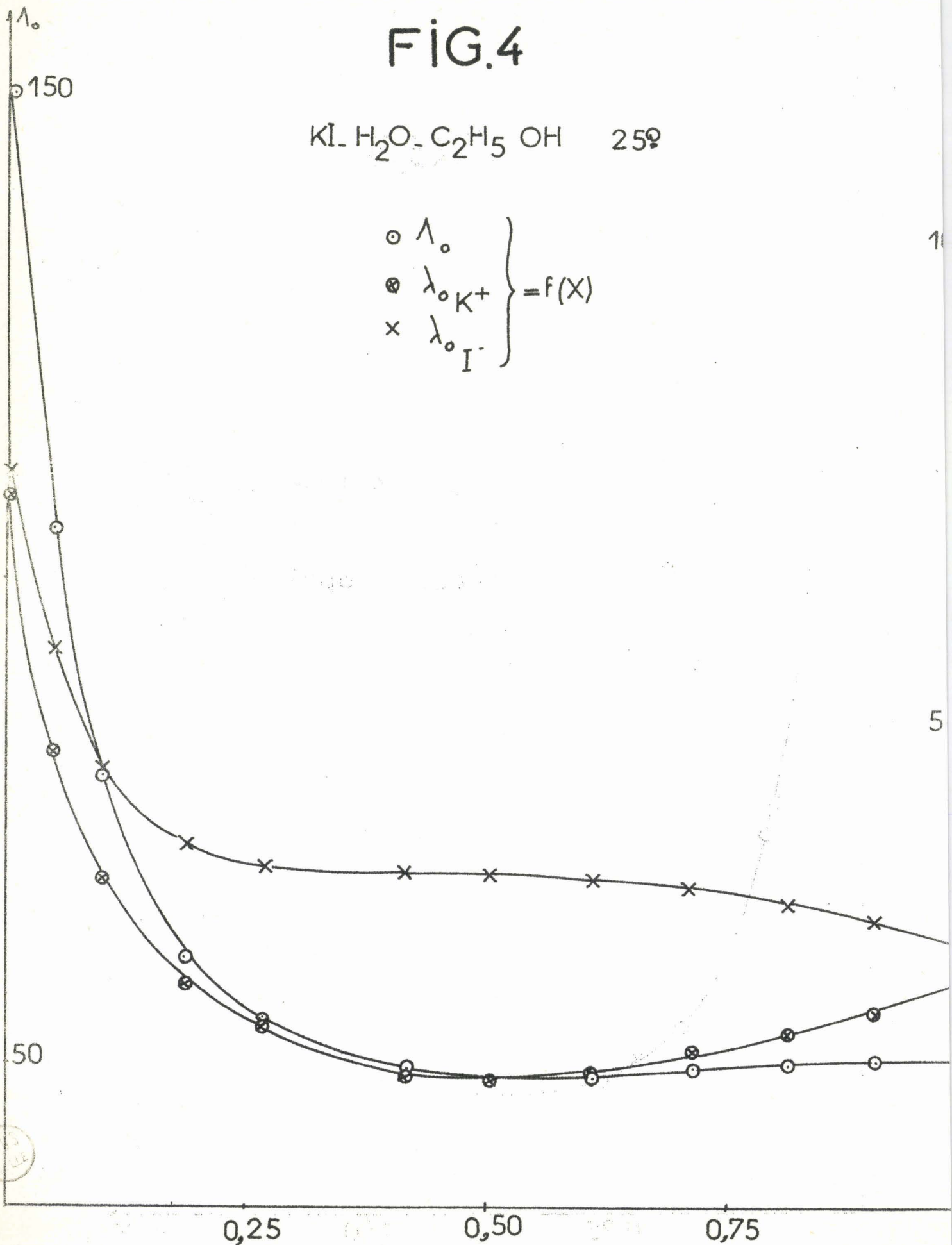


FIG. 5

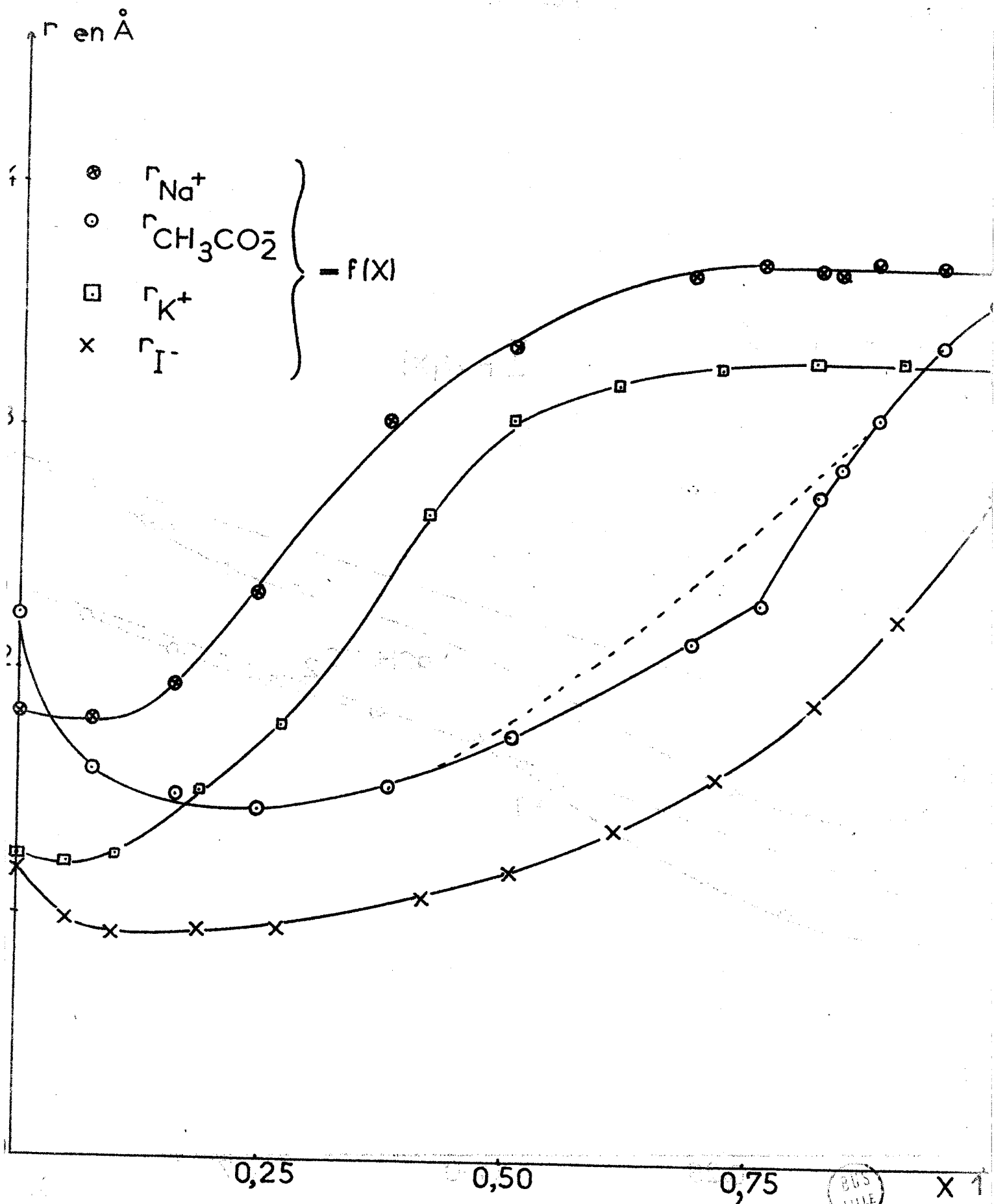
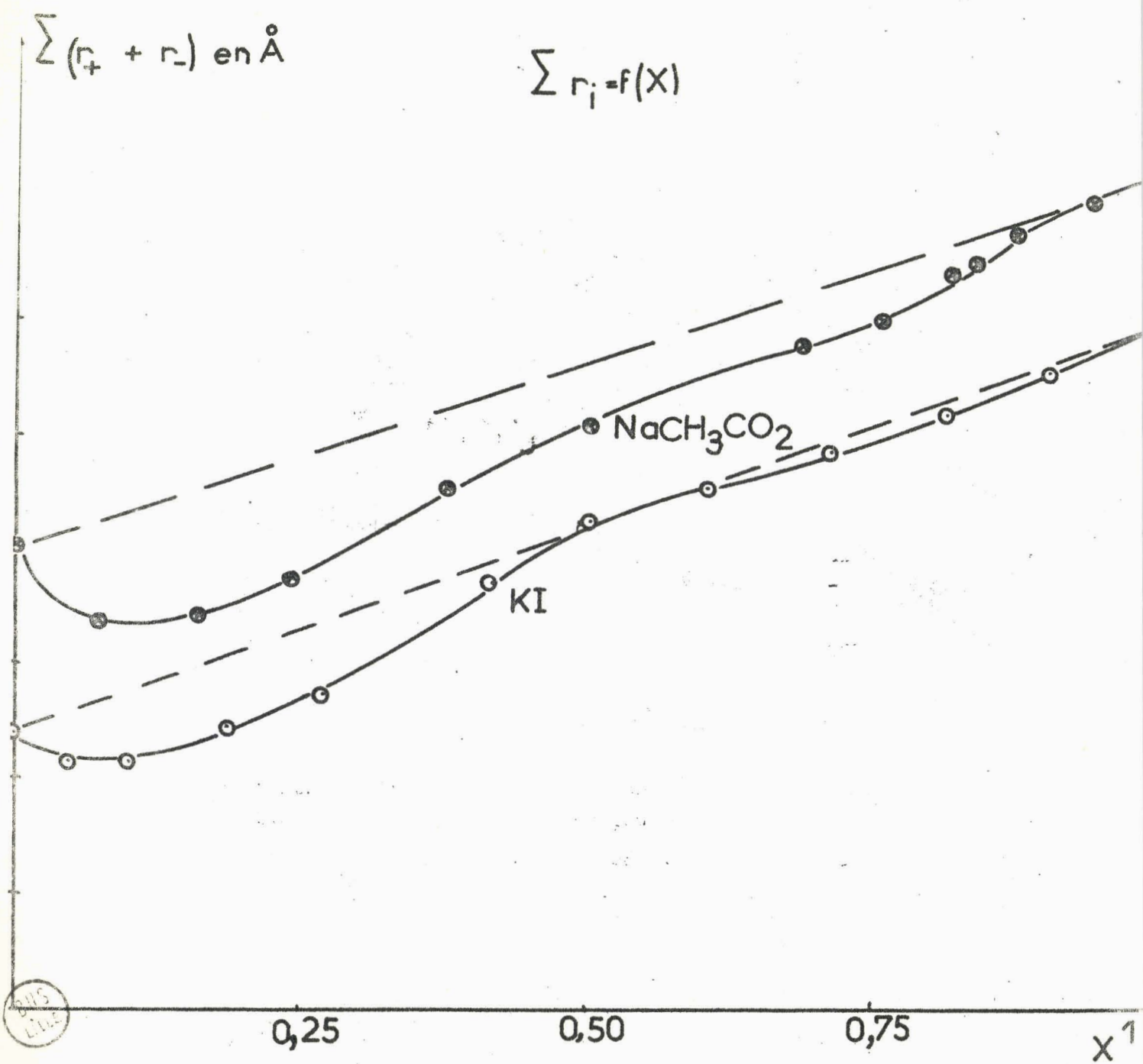


FIG. 6



ont été effectuées jusqu'à $x = 0,5$ (68b), alors que toute l'échelle des x a été couverte avec NaI (69h). Connaissant λ_{O-I^-} et λ_{O-Na^+} pour toute la gamme des solvants, l'additivité nous permet d'en tirer λ_{O-K^+} et λ_{O-AcO^-} à partir de Λ_{O-KI} et $\Lambda_{O-AcONa}$ respectivement.

Les valeurs de λ_{O-KI} déterminées à partir des mesures faites avec KI et NaI dans l'intervalle $0 < x < 0,5$ sont reportées dans le tableau II.1 et la figure 3. La comparaison est très satisfaisante. Les tableaux II.2 et II.3 donnent toutes les valeurs utiles au calcul de r_i qui figure dans la dernière colonne.

Les courbes Λ_{O-KI} et λ_{O-I^-} , $\lambda_{O-K^+} = f(x)$ (fig.4), montrent une décroissance rapide des valeurs de conductivité lorsque x augmente. Au-delà de $x = 0,25$, Λ_{O-KI} et λ_{O-K^+} passent par un minimum, puis croissent lentement (58c), alors que λ_{O-I^-} décroît lentement. La diminution de mobilité des ions par addition de solvant organique à l'eau est attribuée selon KAY (68c) à l'effet diélectrique causé par la relaxation des dipôles du solvant autour des ions en mouvement.

Les rayons ioniques sont déterminés par la formule de STOKES :

$$\lambda_{O-i} = \frac{10^7 z_i e_o F}{1000 \times 6 \pi \eta_o r_i}$$

avec z_i valence de l'ion, e_o charge élémentaire, F Faraday, η_o viscosité du solvant pur et r_i rayon de l'ion en solution. Les courbes $r_i = f(x)$ (fig.5) présentent un minimum peu profond pour x faible, ce qui signifie que, compte tenu du diamètre des molécules d'alcool, la solvation est inférieure à ce qu'elle est dans l'eau pure. On est donc bien en présence, dans cette zone d'un solvant plus structuré que l'eau et que les solvants dans lesquels x est plus élevé. Cations et anions y sont sensibles.

Les résultats concernant les r_i individuels ne sont pas directement comparables à ceux obtenus dans le paragraphe précédent qui ne distingue pas les ions. C'est pourquoi nous avons tracé la courbe (fig.6) :

$\Sigma(r_a + r_c) = f(x)$. On ne peut manquer d'être frappé par la similitude des courbes Σr_i et $\Delta H_{\text{diss.}} = f(x)$, similitude qui apparaît encore mieux si l'on reporte avec des échelles normalisées les écarts à la linéarité en fonction de x . Ce résultat est d'autant plus remarquable, qu'il fait appel à deux méthodes qui n'ont rien de commun dans leur principe.

III. - MESURES DE VISCOSITE . -

Nous avons étudié la variation de la viscosité des solutions de KI en fonction de la concentration (exprimée en fraction molaire) pour l'eau pure, l'alcool pur et dix solvants mixtes correspondant à des fractions molaires en alcool $x = 0,05 ; 0,0995 ; 0,188 ; 0,269 ; 0,417 ; 0,505 ; 0,610$ et $0,715 ; 0,815 ; 0,902$ respectivement.

Les valeurs numériques correspondantes se trouvent dans les tableaux I.₃ à I.₁₄.

Si l'on représente la viscosité spécifique $\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)$ de ces solutions en fonction de la concentration les courbes obtenues passent par un minimum pour tous les solvants où $x < 0,61$ alors qu'elles sont régulièrement croissantes pour $x > 0,61$ (fig.7). En fait 0,61 est la première valeur expérimentale après la limite entre les deux domaines.

Si l'on trace les courbes $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ en fonction de x pour différentes valeurs, bien déterminées de la concentration (exprimée en moles de sel pour 100 moles de solvant), on constate que la limite réelle qui sépare les deux types de courbes se situe au voisinage de $x = 0,54$ (fig.8).

FIG. 7

$\frac{\eta \cdot \eta_e}{\eta_0} = f(c \text{ moles pour } 100 \text{ moles de solvant})$

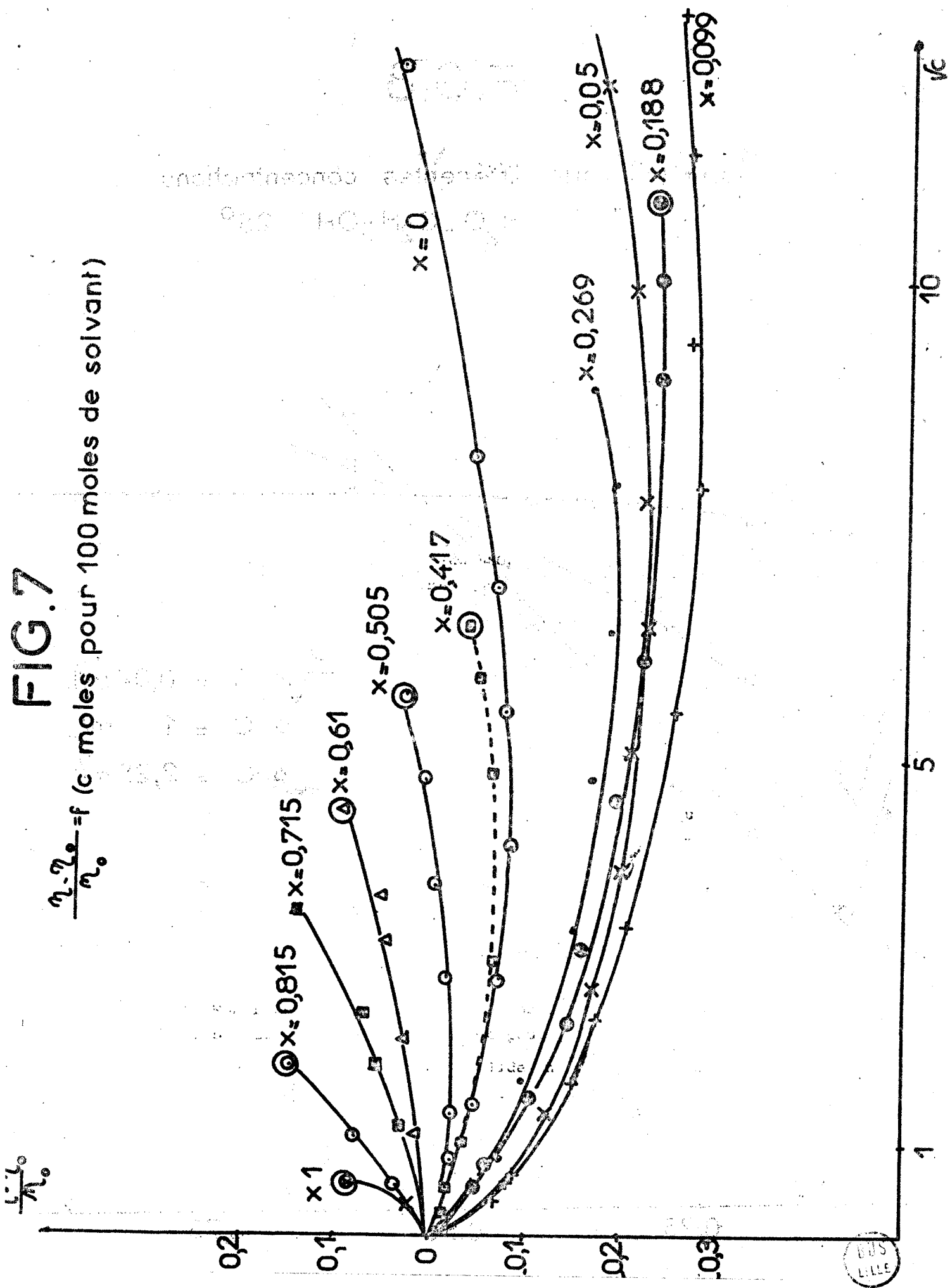
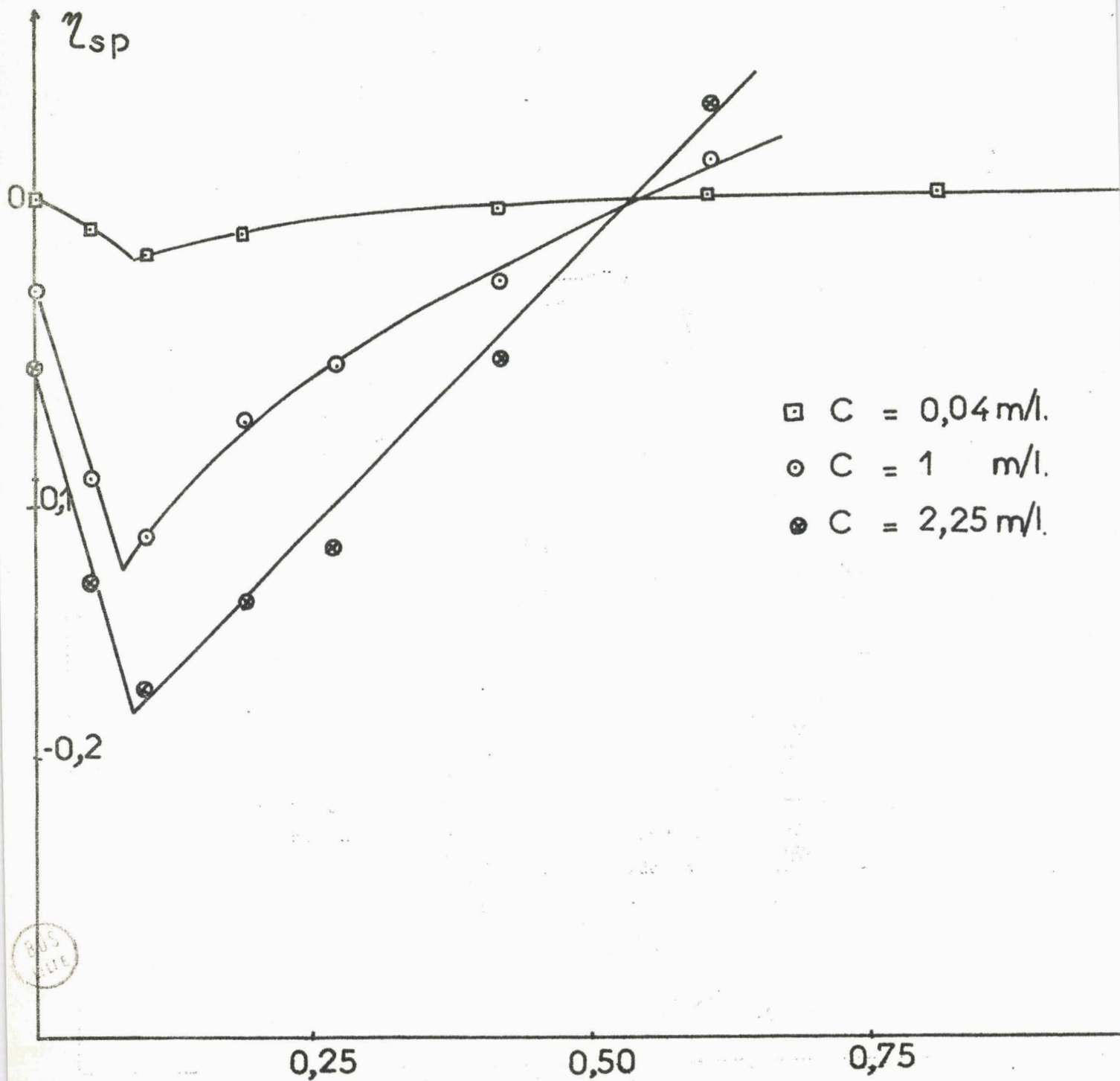


FIG.8

$\eta_{sp} = f(X)$ pour différentes concentrations
KI-H₂O-C₂H₅OH 25°



BUS
VILLE

Par ailleurs, on voit que pour toutes les concentrations de sel, c'est dans le solvant pour lequel $x = 0,1$ que la viscosité relative est la plus faible.

C'est donc pour $x = 0,1$ ou voisin de $0,1$ que l'effet de destruction est le plus sensible.

En effet, on peut admettre que pour cette composition les ions destructurent le solvant, parce que l'attraction solvant-solvant est trop forte, pour que la solvatation soit importante. L'étendue de la zone 2, selon FRANK et EVANS se trouve accrue. De part et d'autre, au contraire de la valeur $x = 0,1$ la destruction du solvant est compensée par une solvatation plus importante des ions.

Il est donc logique que dans le cas $x = 0,1$ où la solvatation est la plus faible, le minimum de viscosité apparaisse pour la valeur la plus élevée de la concentration comme le montre la courbe de la figure 7.

Tous les résultats qui précèdent confirment l'existence dans les mixtes eau-éthanol d'une région - pour x voisin de $x_1 = 0,1$ - où l'on a affaire à un solvant fortement structuré. Ceci confirme en l'explicitant une conclusion de FRANKS et IVES (66b) soit : *"Ceci montre très nettement, d'une manière qui n'est pas encore clairement perceptible (dans le détail) que cette composition - ($x = 0,08$) a une signification spéciale dans le système eau-éthanol"*.

Bien qu'il soit difficile dans ce problème d'élaborer un modèle qui représente exactement une réalité extrêmement complexe, il est possible d'en tenter une approche qui servira d'hypothèse de travail.

Le fait que le volume molaire partiel de l'alcool passe par un minimum (66b) pour x voisin de $0,1$ suggère que l'agrégat type de cette

composition doit être un modèle tridimensionnel condensé dans lequel les molécules d'alcool se trouvent dans les vides d'un réseau de glace partiellement disloqué.

Ces agrégats statistiquement les plus nombreux pour $x = 0,1$ ont une cohésion plus forte que les autres structures, même celle de l'eau, ce qui explique le minimum de $\Sigma(r_a + r_c)$, le minimum de $\Delta H_{\text{diss.}}$ et le minimum de la courbe $\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) = f(x)$

Qu'il faille envisager la question sous l'angle statistique est prouvé par la variation du nombre de moles de sel qu'il faut ajouter pour parvenir au minimum de la viscosité spécifique. Ce modèle est cependant insuffisant pour expliquer que le maximum des écarts de viscosité et de pression partielle d'alcool se situe à $x = x_2 = 0,25$ (fig.9) pour le solvant mixte.

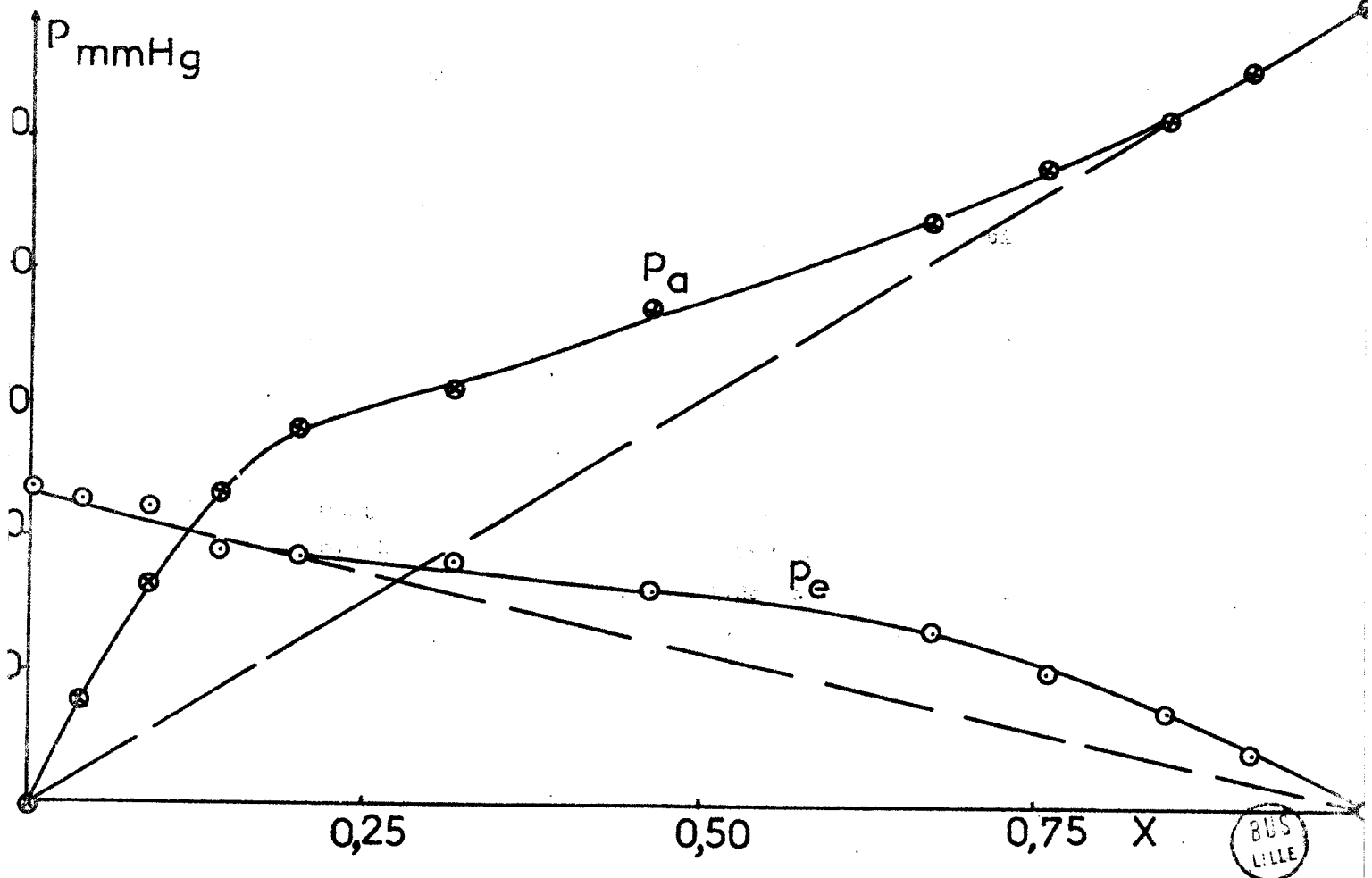
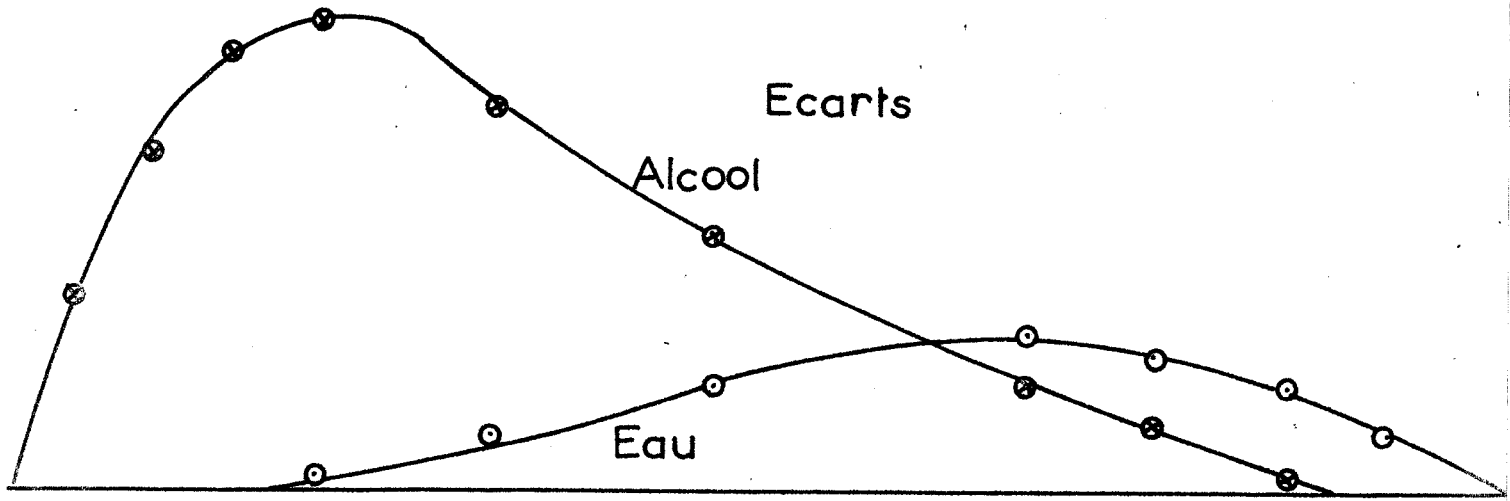
Si la viscosité augmente au-delà de x_1 , il faut admettre une espèce plus encombrante qui pourrait résulter de l'ouverture des agrégats tridimensionnels en enchaînements linéaires où les moles d'alcool se situeraient en bout de chaîne, comme le suggèrent KORTÚM et WELLER (50c).

Avec une telle hypothèse, la courbe de tension de vapeur d'alcool peut s'expliquer en admettant que dans les deux espèces - tridimensionnelle et linéaire - l'alcool est moins lié que dans une chaîne d'alcool et la courbe tension de vapeur serait la superposition de deux effets, l'un dû aux agrégats tridimensionnels, l'autre aux chaînes, les deux comportant des molécules d'alcool moins liées que dans l'alcool pur.

Les deux modèles précédemment décrits peuvent représenter correctement l'évolution du solvant jusqu'à $x = 0,25$.

Pour expliquer la diminution de viscosité au-delà de $x = 0,25$ il suffit d'imaginer une coupure de ces chaînes avec incorporation

FIG. 9



progressive d'alcool.

Entre cette chaîne de structure statistique et l'alcool pur, il faut imaginer un modèle inverse de celui que l'on trouve à $x = x_2 = 0,25$ c'est-à-dire une chaîne d'alcool portant des molécules d'eau aux extrémités. Cette structure serait dominante à $x = x_3 \neq 0,6$, expliquant ainsi l'écart de pressions partielles d'eau par rapport à la loi des mélanges.

Pour résumer les conclusions de ce chapitre on peut proposer en représentant schématiquement une mole d'eau par un trait, une mole d'alcool par un rectangle et un assemblage tridimensionnel par le signe \wedge

$x = 0$



0,1



0,25



0,5



0,6



1



CHAPITRE III



RAYONS de STOKES, RAYONS IONIQUES

«VRAIS» et SOLVATATION

Une première remarque s'impose si l'on considère la variation de $r_i = f(x)$ déterminé d'après la relation de STOKES. Ce rayon correspondant à l'ion solvaté a cependant une valeur plus faible que le rayon cristallographique r_{cr} ce qui est connu ; ce qui l'est moins, c'est que r_i décroît si x croît : il est donc certain que l'ion est solvaté dans l'eau et que la détermination de r_i est entachée d'erreur.

Si r_i est inférieur à r_{cr} on peut admettre avec KORTUM et WELLER que les résultats selon STOKES sont systématiquement trop faibles parce que les valeurs de η_o qui entrent dans la formule sont trop fortes. C'est que vraisemblablement l'ion se déplace non pas à travers les agrégats de solvant, mais dans un milieu continu entourant les agrégats, de viscosité réelle $\eta_{ov} < \eta_{om}$ où η_{ov} viscosité vraie, η_{om} viscosité macroscopique.

Une telle conception s'accorde parfaitement avec la théorie de la solvation de SAMOÏLOV où les molécules de solvant fluctuent entre le solvant et l'ion. Elle s'accorde aussi avec celle de FRANK-EVANS en admettant que le milieu où se déplace l'ion est la zone 2. Reste à déterminer η_{ov} .

Pour atteindre cette valeur nous avons mis en parallèle

$\Sigma(r_a + r_c)$ et $a_k = f(x)$, où a_k - tiré de l'équation de FUOSS, ~~est~~ est un paramètre lié à la somme des rayons ioniques.

Les valeurs numériques relatives à ces deux types de mesures figurent dans le tableau II.₄. Les valeurs $\Sigma(r_a + r_c)$ sont systématiquement plus faibles (environ 2 fois) que celles de a_k . Malgré une discordance pour x faible, ce résultat est assez remarquable. Compte tenu du fait que les r_i sont trop faibles, nous avons admis que les valeurs de a_k représentaient en fait les distances minimum d'approche avec : $a_k = r_{av} + r_{cv}$, l'indice v ayant la signification "vrai".

On a donc :

$$r_i = \frac{Cte}{\eta_{om} \lambda_{oi}}$$

où η_{om} est la viscosité macroscopique.

$$r_{iv} = \frac{Cte}{\eta_{ov} \lambda_{oi}}$$

$$\underbrace{r_{I^{-v}} + r_{K^{+v}}}_{a_k} = \frac{Cte}{\eta_{ov}} \left(\frac{1}{\lambda_{oi}^{-}} + \frac{1}{\lambda_{oi}^{+}} \right)$$

$$\underbrace{r_{I^{-}} + r_{K^{+}}}_{\Sigma r_i} = \frac{Cte}{\eta_{om}} \left(\frac{1}{\lambda_{oi}^{-}} + \frac{1}{\lambda_{oi}^{+}} \right)$$

d'où :

$$\frac{\Sigma r_i}{a_k} = \frac{\eta_{ov}}{\eta_{om}} \quad \text{et} \quad \eta_{ov} = \frac{\Sigma r_i}{a_k} \times \eta_{om}$$

En déterminant le rapport $\frac{\Sigma r_i}{a_k}$ pour $x = 1$ on trouve :

$$\frac{\eta_{ov}}{\eta_{om}} \neq 0,43 \quad \text{pour KI.}$$

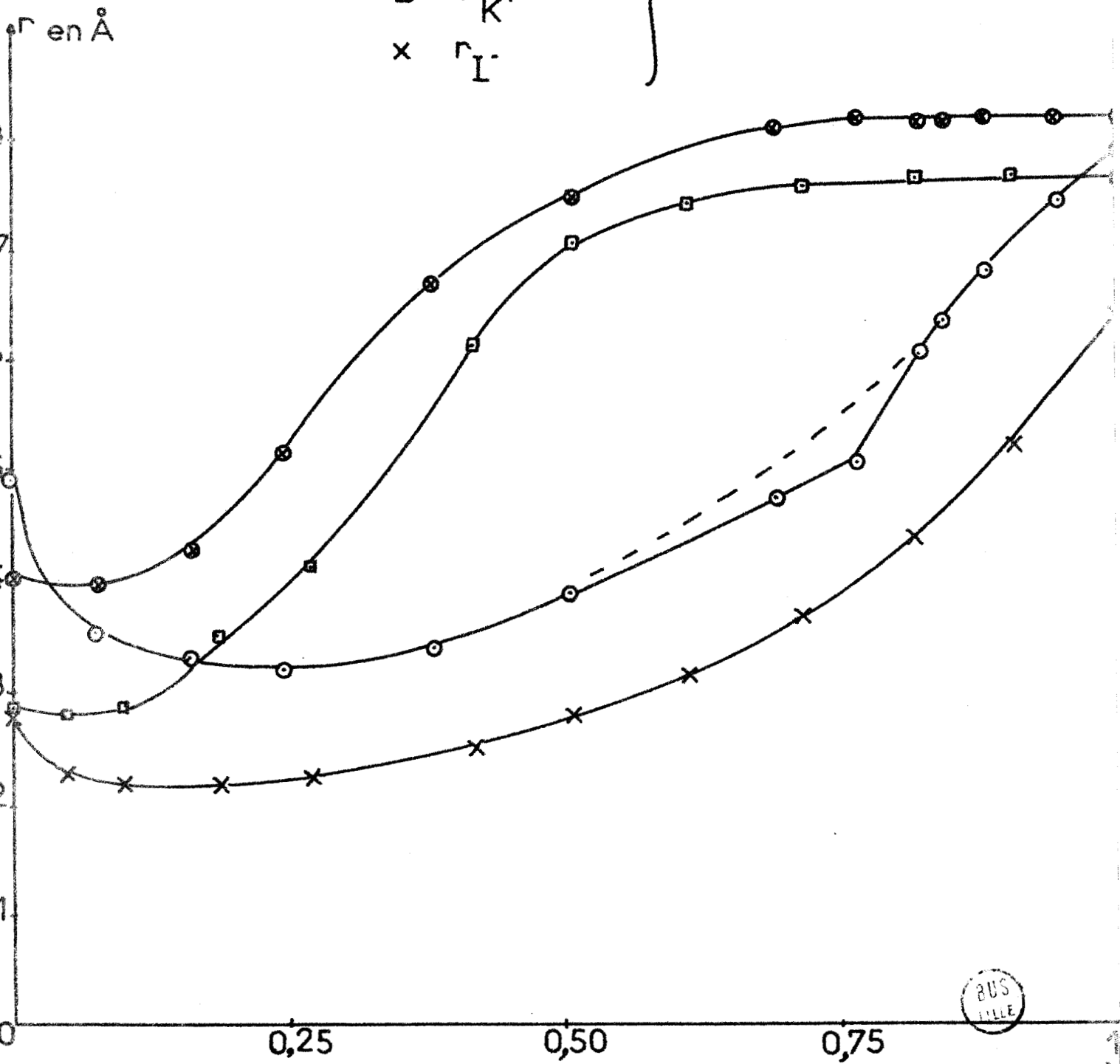
Si l'on admet que $\frac{\eta_{ov}}{\eta_{om}}$ est effectivement constant, on trouve en utilisant la valeur de r_i de l'ion iodure au minimum (soit pour $x = 0,15$)

$$r_{I^{-} \text{ vrai}} = \frac{r_i}{0,43} = \frac{0,94}{0,43} = 2,18 \quad \text{valeur voisine du rayon cristallographique } 2,16.$$

Dans l'eau, le rayon vrai r_{iv} est $\frac{1,2}{0,43} = 2,79$ ce qui implique effectivement une légère solvatation.

FIG.10

- ⊙ r_{Na^+}
 - $r_{CH_3CO_2^-}$
 - r_{K^+}
 - x r_{I^-}
- } = f(X)



On voit donc que si x augmente, on passe d'un ion hydraté à un ion sec. Ceci est dû à deux raisons : d'une part le maximum de structuration pour $x = 0,1$ diminue l'hydratation de l'ion, de l'autre, puisque l'alcool est plus "basique" que l'eau, le complexe anion-solvant devient moins stable, le complexe cation-solvant plus stable si le solvant est l'alcool.

Ceci explique que le rayon minimum se trouve en réalité déplacé vers les x croissants, alors que pour le cation, l'affinité pour l'eau et surtout l'alcool étant élevée, la diminution de solvatation est due à la structuration du solvant seul.

Si l'on détermine par la même méthode le rayon ionique vrai de K^+ on obtient pour $x = 0,15$ $r_{K^+v} = \frac{1,4}{0,43} = 3,26$. Pour $x = 0$, on trouve $r_{K^+v} = \frac{1,24}{0,43} = 2,88$ contre 1,33 rayon cristallographique.

La figure 10 représente les rayons ioniques corrigés suivant le calcul ci-dessus.

Le potassium est donc sensiblement hydraté en solution aqueuse et reste solvaté, même en présence du solvant le plus structuré.

Au-delà du minimum de $r_{K^+} = f(x)$ (fig.5), le rayon augmente rapidement et tend vers une limite pour $x \neq 0,7$. Cette limite peut être interprétée comme une saturation par l'éthanol et le fait qu'elle intervienne avant $x = 1$, montre nettement l'influence de la basicité du solvant sur la solvatation cationique. Nous utiliserons cette observation pour expliquer l'allure des courbes de solubilité.

En comparant les valeurs de a_k et Σr_i pour $NaAcO$, on remarque que les valeurs de a_k sont sensiblement doubles de celles de Σr_i . Le rapport $\frac{\Sigma r_i}{a_k}$ déterminé comme précédemment pour $x = 1$ donne une valeur égale à 0,45. Les valeurs des rayons ioniques vrais calculés comme précédemment sont représentés en fonction de x sur la figure 11.

On voit que Na^+ est nettement plus solvaté que K^+ , ce qui est logique, puisqu'il est plus petit. Pour le reste il présente les mêmes caractéristiques que ce dernier. La saturation par l'alcool intervient pour $x = 0,7$.

L'ion AcO^- est fortement hydraté et il reste solvaté même au minimum puisque :

$$r_{\text{AcO}^- \text{ v}} > r_{\text{AcO}^- \text{ cr}}$$

Les courbes Λ_{NaAcO} et $\lambda_{\text{O AcO}^-}$ (fig.11) présentent toutes deux une cassure pour $x = 0,75$, cassure qui se répercute sur la courbe $r_{\text{AcO}^- \text{ v}}$. A l'en-droit de la cassure $r_{\text{AcO}^- \text{ v}}$ a la même valeur que dans l'eau pure. Nous avons admis que dans la zone comprise entre $x = 0$ et $x = 0,75$ l'anion était préférentiellement, sinon exclusivement solvaté par l'eau*. Le fait que le minimum de r_{AcO^-} soit déplacé vers $x = 0,25$ confirme d'ailleurs que l'affinité de AcO^- pour l'alcool est faible (peut être en raison de répulsion entre les groupements organiques).

$x = 0,75$ représenterait un seuil au-delà duquel les molécules d'alcool s'incorporent dans la couche de solvatation.

Cette valeur de x a une signification particulière puisqu'elle correspond à un point singulier de la courbe de solubilité sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir.

Il nous semble intéressant avant de quitter le domaine des solutions infiniment diluées de signaler que le logarithme de la constante d'association K_A varie linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique dans le domaine où K_A a un sens ($K_A > 10$) (67f) (fig.12) et aussi de x puisque $1/\epsilon = f(x)$ est une fonction linéaire.

* Il est assez remarquable que le corps de fond en équilibre avec la solution saturée est le trihydrate pour toutes les valeurs de $x < 0,83$.

FIG.11

NaCH₃CO₂-H₂O-C₂H₅OH 25°

○ Λ_0
 ⊗ $\lambda_0_{Na^+}$
 x $\lambda_0_{CH_3CO_2^-}$

} = f(X)

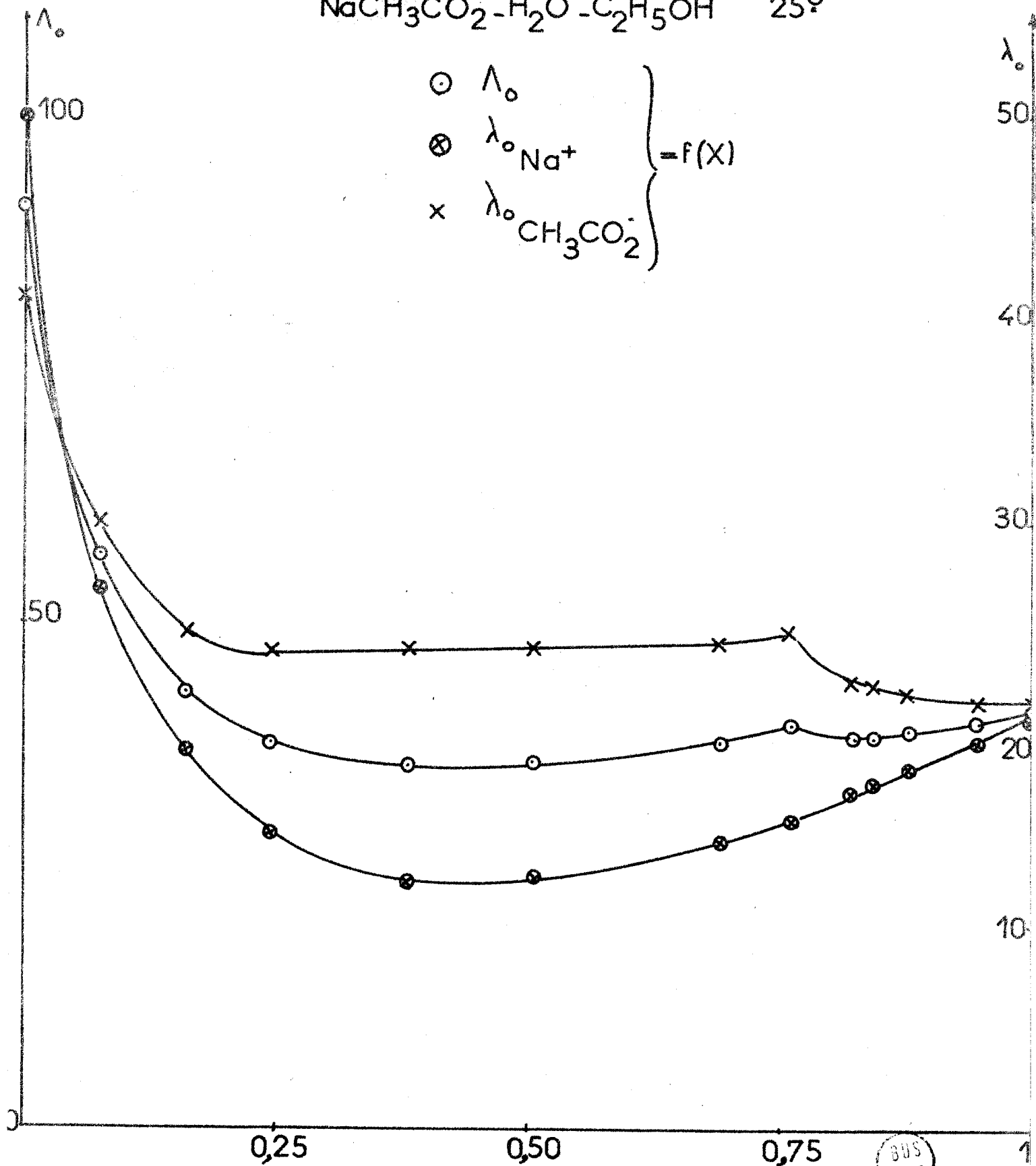
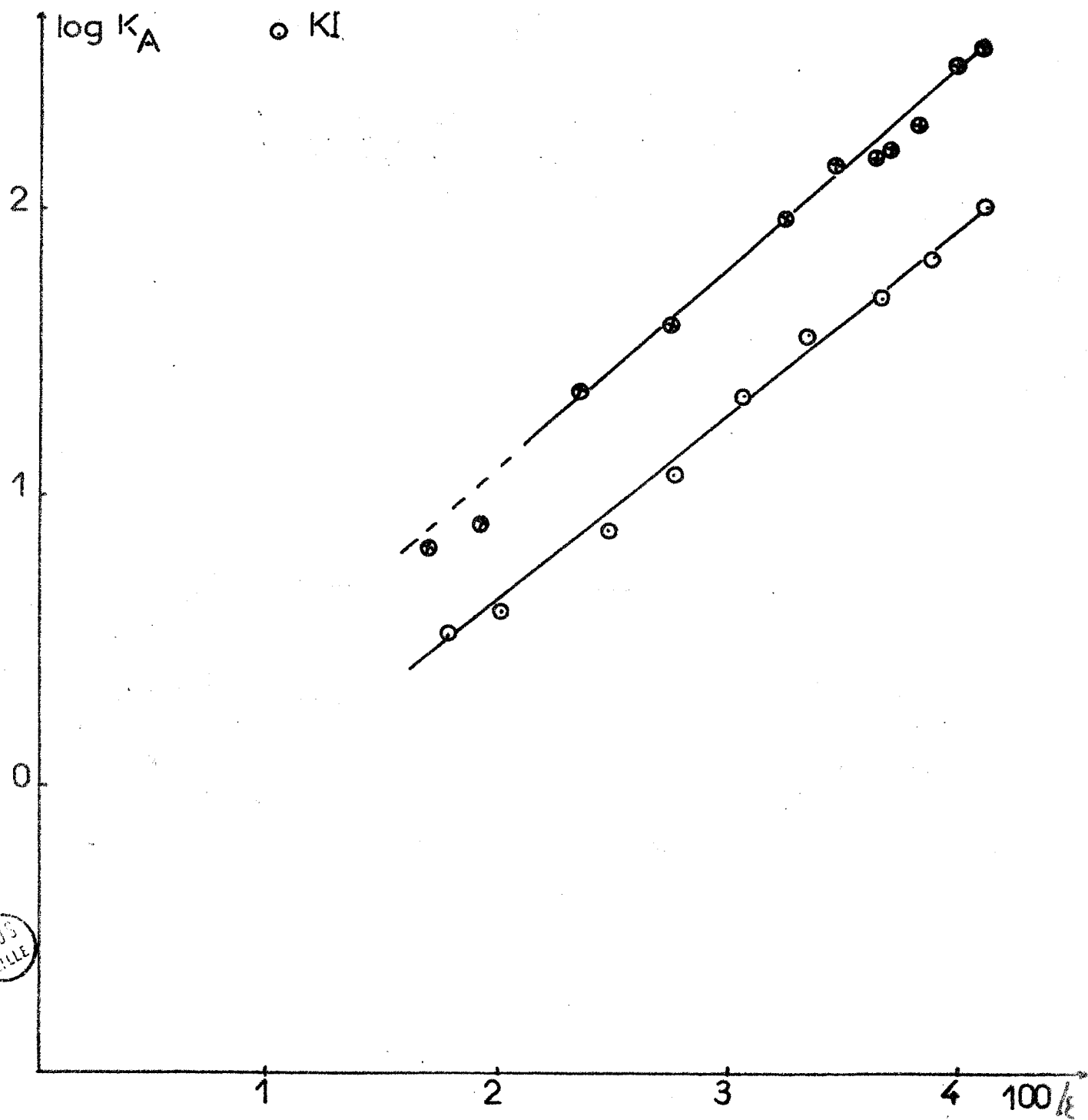


FIG. 12

$$\log K_A = f(100/\epsilon)$$

● NaCH_3CO_2

○ KI



BUS
HILL

Les valeurs de K_A sont obtenues par l'analyse des résultats expérimentaux à partir de l'équation (67e) :

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \Delta\Lambda_e) (1 + \Delta X/X) / (1 + 3 \phi/2)$$

et sont conformes à l'équation théorique (58g).

$$K_A = \frac{4 \pi N_A^3}{3 \cdot 000} \exp. (e^2/a\epsilon kT)$$

dans la zone où elle est applicable, c'est-à-dire pour $\epsilon < 50$.

Nous pouvons remarquer aussi que les droites représentant $\log K_A = f(1/\epsilon)$ pour KI et NaAcO sont sensiblement parallèles et que AcONa apparaît comme ayant un K_A trois fois plus fort que KI.

Cette observation est à mettre en parallèle avec les variations du logarithme de la solubilité qui sont aussi linéaires en fonction de $1/\epsilon$.

CHAPITRE IV



Les SOLUTIONS à CONCENTRATION VARIABLE
VARIATION de la CONDUCTIVITE EQUIVALENTE
et de la VISCOSITE en FONCTION de la
CONCENTRATION à FRACTION MOLLAIRE
d'ALCOOL CONSTANTE

Quel que soit l'intérêt des déterminations en solutions infiniment diluées, il fallait, nous intéressant à la cristallisation, compléter notre information par des mesures en solutions concentrées, voire saturées. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution de la conductivité et de la viscosité en fonction de la concentration et ceci jusqu'à la saturation.

I. - SOLUTIONS D'IODURE DE POTASSIUM . -

A. - Allure des Courbes de Conductivité :

Pour KI, la bibliographie concernant les déterminations de $\Lambda = f(c)$ jusqu'à des concentrations élevées est rare. Si GORBACHEV(61) étudie des solutions aqueuses concentrées jusqu'à 1 mole par litre, CHAMBERS (58d) et MOLENAT (67d) poursuivent des essais jusqu'à saturation, alors que SAXTON (53a) fait des déterminations analogues dans l'alcool.

Les mesures de viscosité auxquelles nous ferons allusion aussi, ont donné lieu à des travaux plus nombreux dont par exemple (36a)(55a). En ce qui concerne les solutions concentrées de KI dans les mixtes eau-éthanol nous n'avons relevé aucune publication.

Nous avons donc entrepris un travail systématique dans lequel nous avons mesuré pour 12 solvants de fraction molaire d'alcool x comprise entre 0 et 1, la conductivité en fonction de la concentration. Les valeurs de Λ correspondantes sont consignées dans les tableaux III. 1 A à L et les courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ des figures 13 et 14 traduisent les résultats obtenus.

Ces courbes peuvent être classées en deux catégories suivant qu'elles présentent ou non une inflexion.

Pour $0 < x < 0,417$, toutes les courbes présentent un point d'inflexion et même pour $x = 0,099 ; 0,188 ; 0,269$, nous observons un maximum vers les concentrations élevées.

Pour $0,505 < x < 1$ par contre les courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ ne présentent plus d'inflexion, Λ diminue régulièrement :

B . - Essai d'Interprétation Qualitative des Courbes à Maximum :

$(x = 0,099 ; 0,188 ; 0,269)$

1). Densité de charges et mobilité :

Nous inspirant d'un raisonnement de MOLENAT (67d) nous écrivons :

$$\sigma = \Lambda c \times 10^{-3} \quad \text{ou} \quad \Lambda = \frac{\sigma \times 10^3}{c} \quad \text{avec :}$$

c : concentration équivalente par litre,
 σ : conductivité spécifique,
 Λ : conductivité équivalente.

d'où :

$$d\Lambda = \frac{cd\sigma - \sigma dc}{c^2} \quad \text{à un facteur constant près.}$$

c^2 est toujours positif. $cd\sigma$ et σdc sont des termes positifs, puisque $\frac{d\sigma}{dc}$ est positif par expérience. Donc le signe de $d\Lambda$ dépendra du signe de la différence $cd\sigma - \sigma dc$

et $d\Lambda > 0$ si $cd\sigma > \sigma dc$

$$\text{soit : } \frac{d\sigma}{dc} > \frac{\sigma}{c}$$

Puisque $\frac{d\sigma}{dc}$ représente la tangente à la courbe $\sigma = f(c)$ en un point, considérons cette courbe pour une valeur de x où le maximum est net soit : $x = 0,188$ par exemple (fig.17). Nous remarquons qu'elle présente un écart à la linéarité pour des concentrations comprises entre 0,6 et 3,2 moles/l. La différence

est très faible mais supérieure à l'erreur expérimentale compte tenu du fait que chaque point a fait l'objet de trois déterminations distinctes.

On constate que :

Pour $0,6 < c < 2$ m/l environ on a : $\frac{d\sigma}{dc} > \frac{\sigma}{c}$ d'où $d\Lambda > 0$

ex : pour $c = 1,18$ m/l $\frac{\sigma}{c} = 496.10^{-4}$ et $\frac{d\sigma}{dc} = 509.10^{-4}$

Pour $c > 2$ m/l $\frac{d\sigma}{dc} < \frac{\sigma}{c}$ $d\Lambda < 0$

ex : $c = 2,69$ m/l $\frac{\sigma}{c} = 498.10^{-4}$ $\frac{d\sigma}{dc} = 480.10^{-4}$

Or, si la différence de potentiel appliquée est constante, σ représente à un facteur constant près une intensité, Λ se rapporte à la mobilité globale.

L'intensité du courant dans l'électrolyte est proportionnelle à la densité des charges, c'est-à-dire à la concentration équivalente, et à la mobilité globale.

Dans l'expression de $d\Lambda$ on peut considérer que σdc représente l'effet d'une variation de densité de charge et $cd\sigma$ l'effet d'une variation de mobilité ionique. L'augmentation de concentration fait croître la densité de charge. Habituellement, la mobilité diminue en raison de l'interaction ionique et de l'augmentation de viscosité : $\sigma dc > cd\sigma$ et $d\Lambda < 0$. Si $d\Lambda > 0$ c'est que $cd\sigma > \sigma dc$. L'augmentation de concentration fait toujours croître la densité de charge et l'interaction ionique. Ce n'est qu'une décroissance suffisamment importante de la viscosité qui peut accroître la mobilité et le terme $cd\sigma$ devient supérieur à σdc .

Ceci met donc en évidence l'effet prépondérant de la viscosité dans ce phénomène.

Seule une connaissance théorique plus complète de l'équation des courbes de conductivité en fonction des divers paramètres qui interviennent pourrait résoudre quantitativement le problème. Nous en tenterons plus loin une approche à partir de l'équation de WISHAW STOKES.

2). Viscosité :

Pratiquement ; on peut remarquer que dans tous les cas où la fonction $\eta = f(\sqrt{c})$ passe par un minimum la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ présente un point d'inflexion (fig.15) tableaux I₃ à I₁₄. Si ce point est suivi d'un maximum, celui-ci correspond sensiblement au minimum de la courbe de viscosité. Enfin si au lieu d'utiliser Λ on représente $\Lambda \frac{\eta}{\eta_0} = f(\sqrt{c})$ on obtient des courbes régulièrement décroissantes. (Tableau III. M, fig.16).

L'allure particulière des courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ est donc due à la variation de $\eta = f(\sqrt{c})$. Or la viscosité dépend :

1. - du solvant,
2. - du volume des espèces solvatées et de leur concentration,
3. - de l'interaction coulombienne,
4. - de la destruction du solvant.

Pour un solvant donné, les influences 2 et 3 que nous appelons effets de frottement conduisent à une augmentation de viscosité lorsque la concentration du soluté croît. La destruction du solvant par contre va dans le sens d'une diminution de viscosité. Suivant l'importance relative des deux types de contribution la viscosité est fonction décroissante ou croissante de la concentration.

FIG.13

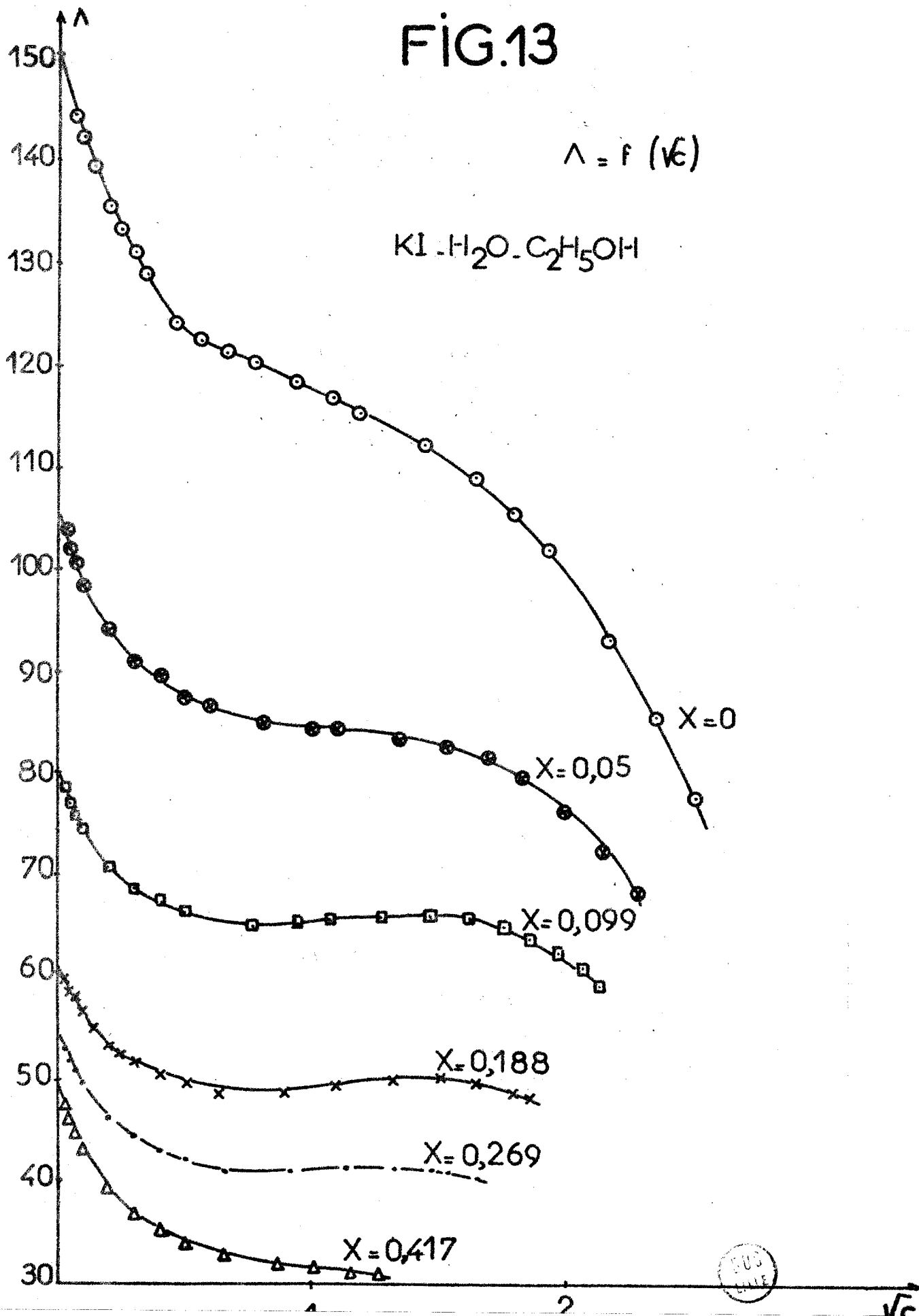


FIG.14

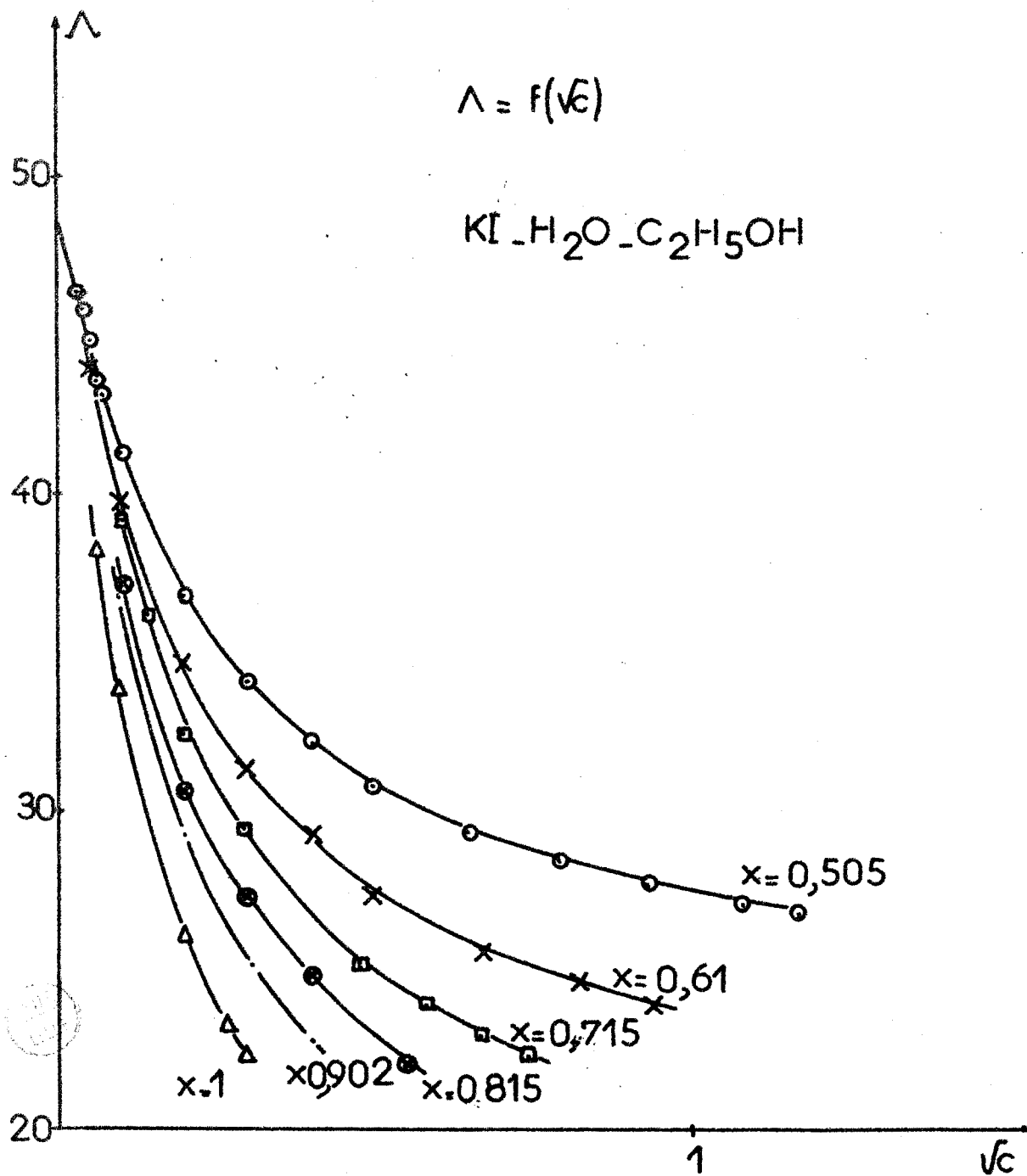


FIG. 15

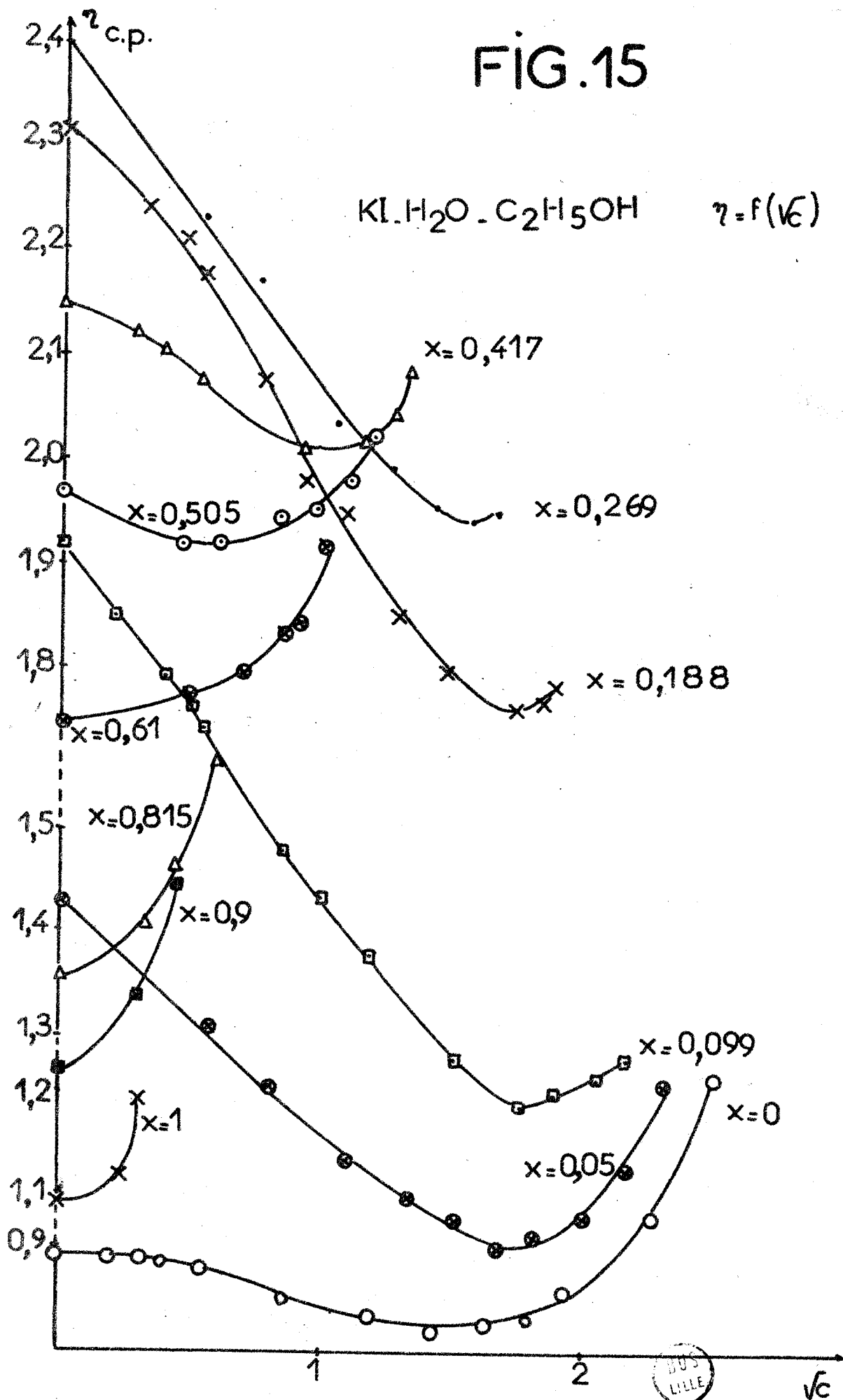


FIG. 16

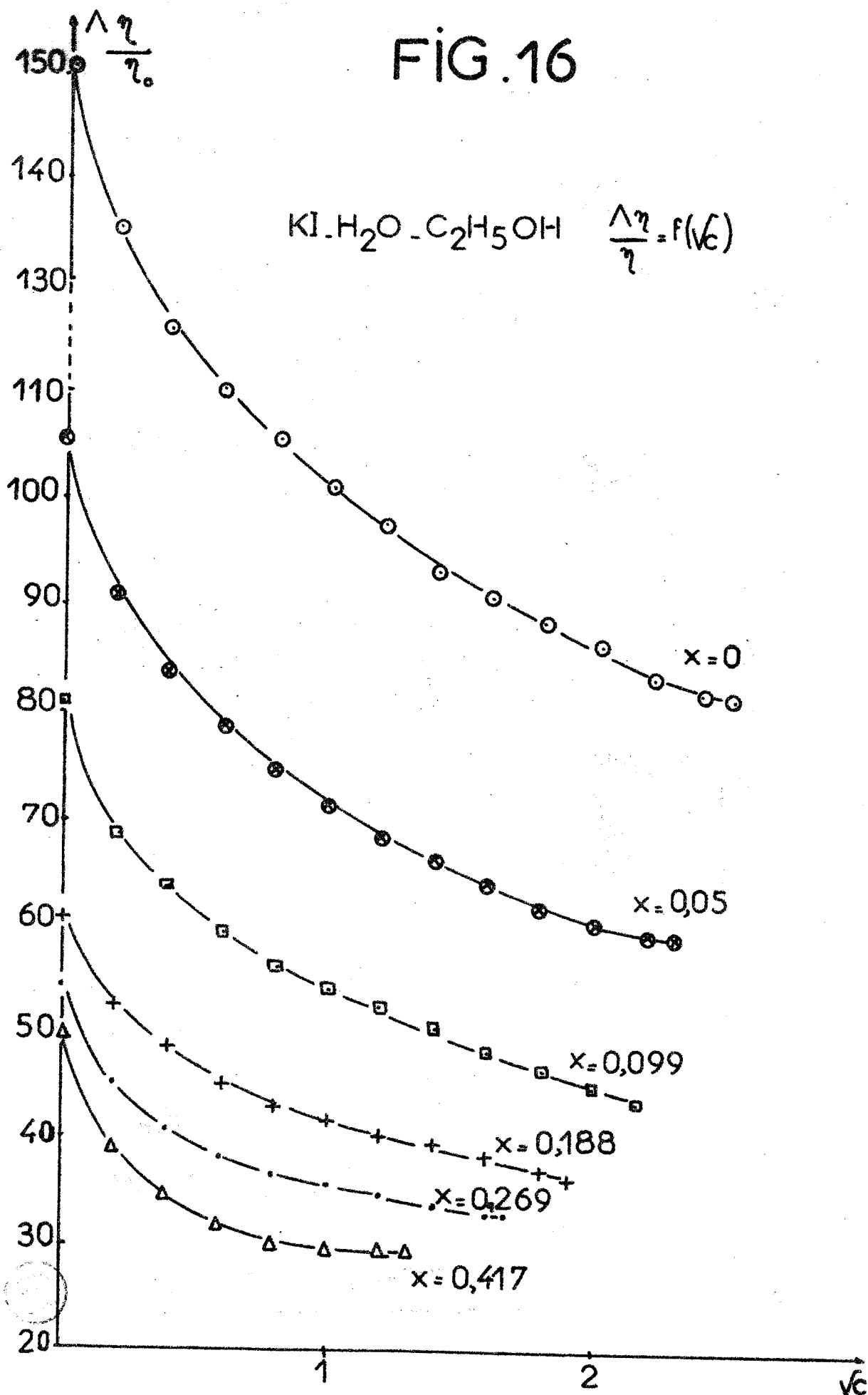


FIG.17

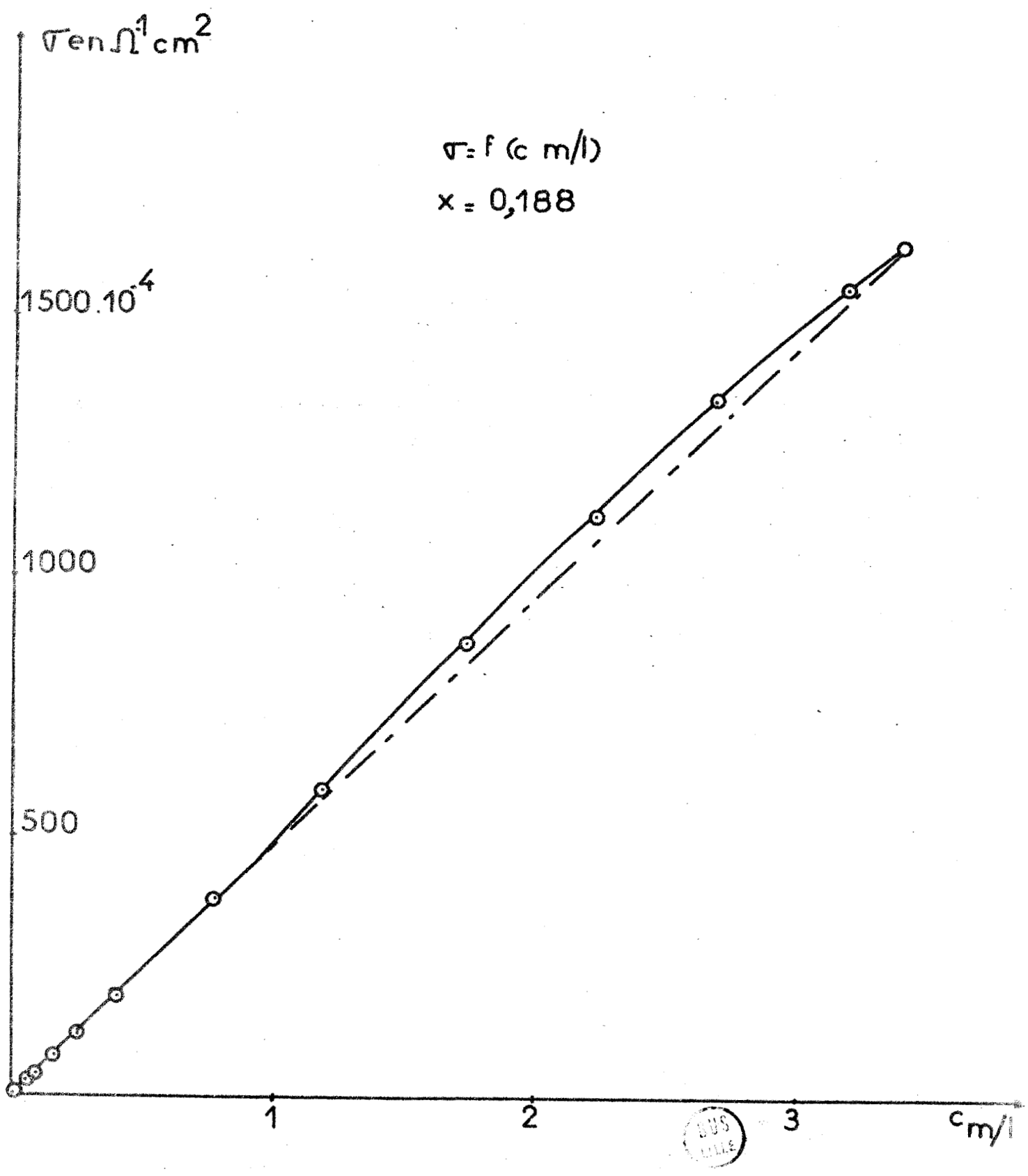
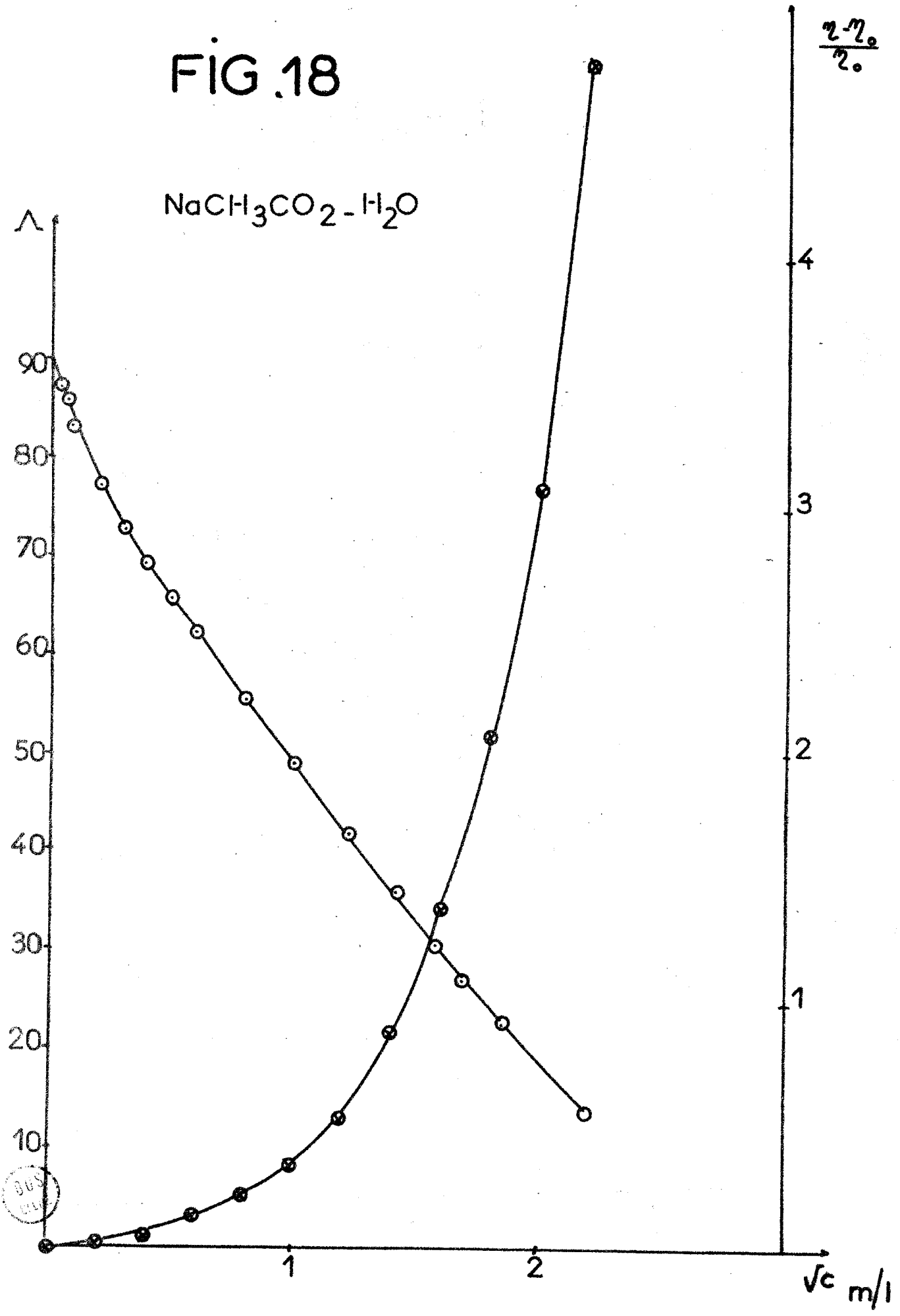


FIG. 18



Pour tous les solvants où $x > 0,54$ l'effet de frottement l'emporte sur l'effet de destruction (68d) : la viscosité est toujours fonction croissante de la concentration (fig.15). Si au contraire, $x < 0,54$ la viscosité commence par décroître, passe par un minimum, au moment où l'augmentation de mobilité des molécules de solvant se trouve compensé par l'augmentation de l'effet de frottement.

II. - SOLUTIONS D'ACETATE DE SODIUM . -

A. - Allure des Courbes de Conductivité :

Nous avons étudié les courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ et $\eta = f(\sqrt{c})$ pour les solvants eau et éthanol respectivement. Dans les deux cas, la fonction η est régulièrement croissante et la fonction Λ régulièrement décroissante ce qui représente le cas classique lorsque l'effet de destruction ne se fait pas sentir.

Il nous a semblé logique de considérer que la variation des deux fonctions serait régulière aussi pour des valeurs différentes du paramètre x et n'apporterait aucun renseignement intéressant.

Par contre, nous avons mesuré $\Lambda_{\text{sat}} = f(x)$, (Λ_{sat} = conductivité équivalente à saturation) qui nous a donné un résultat digne d'intérêt. La structure du présent paragraphe est donc sensiblement différente du précédent.

1) - Solutions aqueuses :

Quelques mesures ont été faites par KOBUS (58e). Les tableaux III.₂ et 3 contiennent les valeurs numériques se rapportant aux courbes de ce paragraphe en particulier à la figure 18.

Si Λ ne peut être représenté par une fonction simple de \sqrt{c} , on obtient par contre, en portant $\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$ en fonction de $\log c$ une droite soit : (fig.19)

$$\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = \alpha \log c + \log a = \log ac^\alpha$$

D'où : $\Lambda_0 - \Lambda = \Lambda_0 ac^\alpha$ $\Lambda = \Lambda_0 (1 - ac^\alpha)$

avec : $a = 0,462$ et $\alpha = 0,36$

On a donc : $\Lambda = \Lambda_0 (1 - 0,462 c^{0,36})$ en accord avec la relation de KOHLRAUSCH (51a).

2) - Solutions alcooliques :

Les valeurs numériques des tableaux III.4 et III.5 sont traduites par la figure 20.

On voit que Λ décroît très fortement dans le domaine des très faibles concentrations, puis beaucoup moins lorsque c augmente. La viscosité variant peu, il semble que cette allure particulière reflète une formation de paires d'ions déjà dans les solutions diluées, ce qui fait qu'en augmentant la concentration, la concentration des porteurs de charge varie peu. En portant $\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$ en fonction de $\log c$ (fig.19) on obtient deux segments de droite avec une cassure à $c = 0,04$.

Le calcul fait comme précédemment donne :

$$\Lambda = \Lambda_0 (1 - 1,30 c^{0,176}) \text{ pour } c < 0,04 \text{ m/l}$$

et $\Lambda = \Lambda_0 (1 - 1,01 c^{0,09})$ pour $c > 0,04 \text{ m/l}$.

On voit que dans ce dernier cas Λ est peu affecté par l'augmentation de c , l'exposant étant très faible et la valeur $c = 0,04$ apparaît comme un seuil à partir duquel l'association est forte.

FIG.19

$$\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = f(\log c)$$

$\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$
NaCH3CO2-H2O

$\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$
NaCH3CO2-C2H5OH

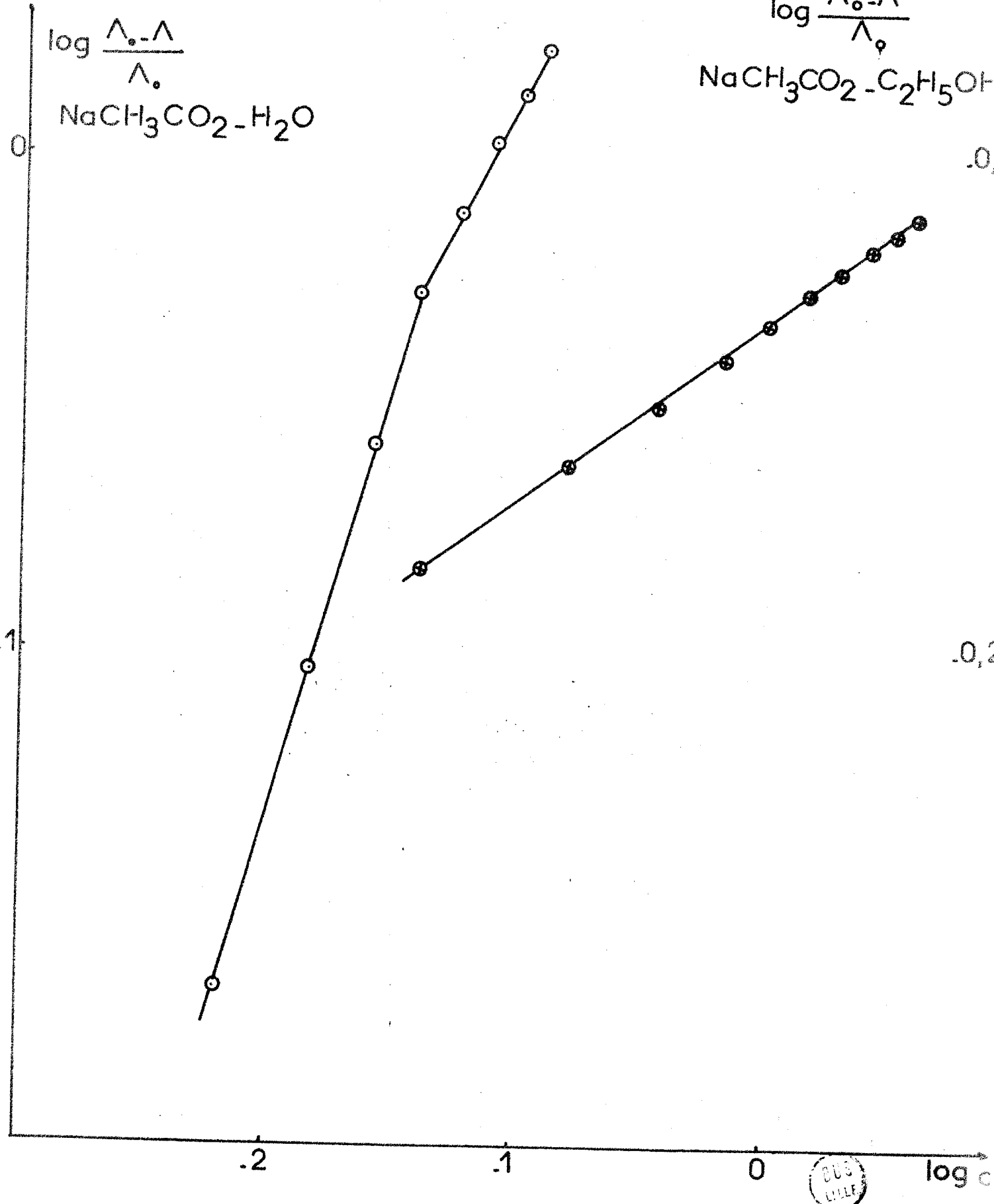
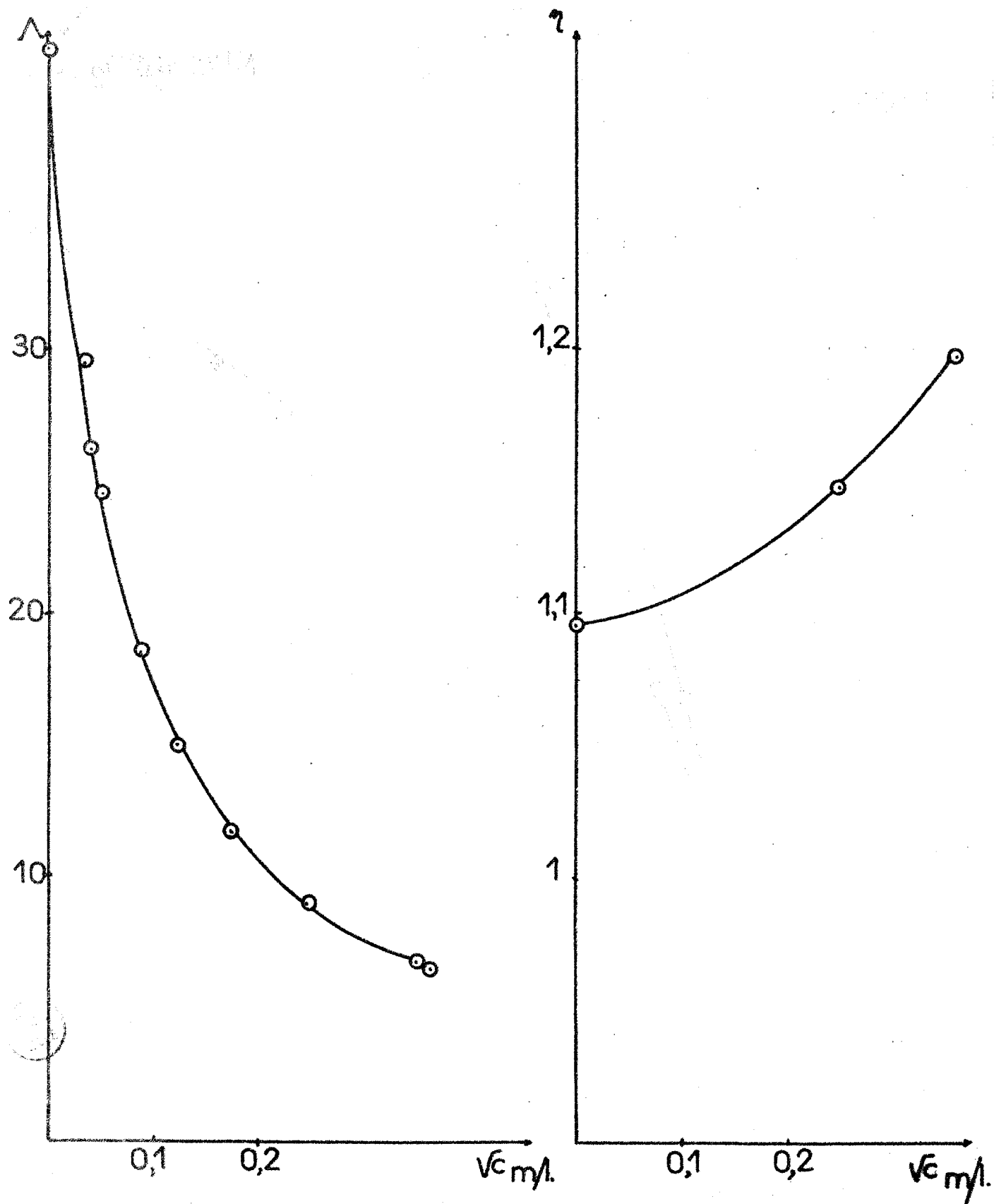


FIG. 20

NaCH3CO2 - C2H5OH



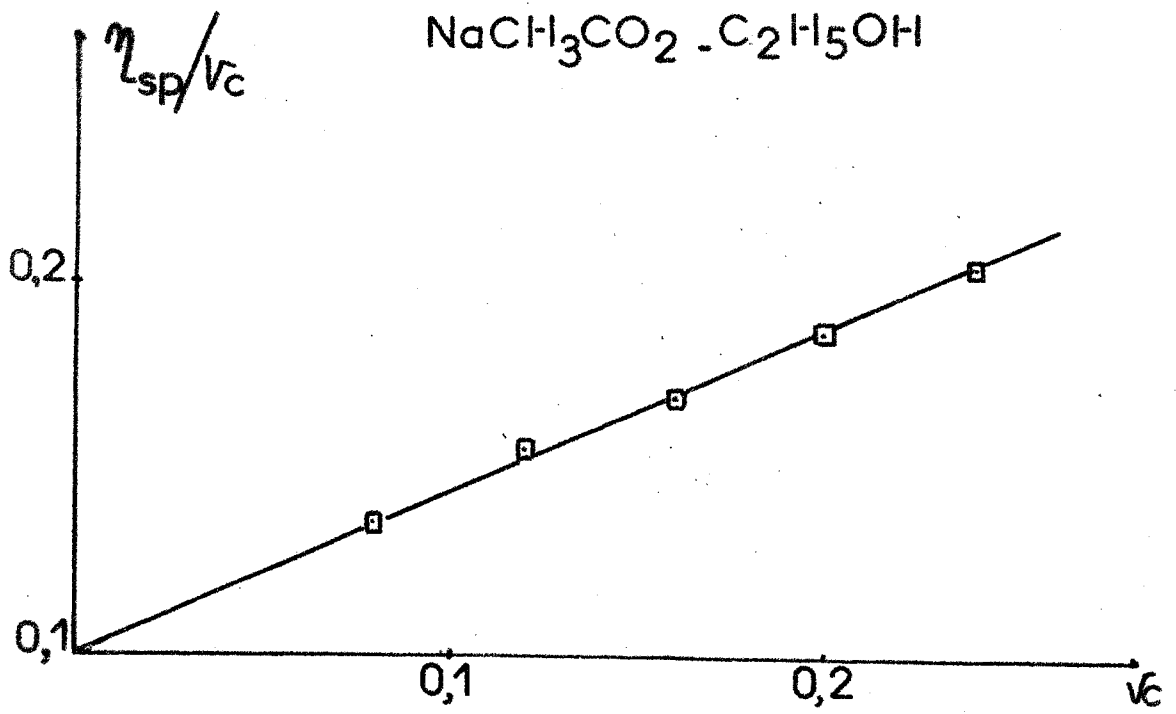
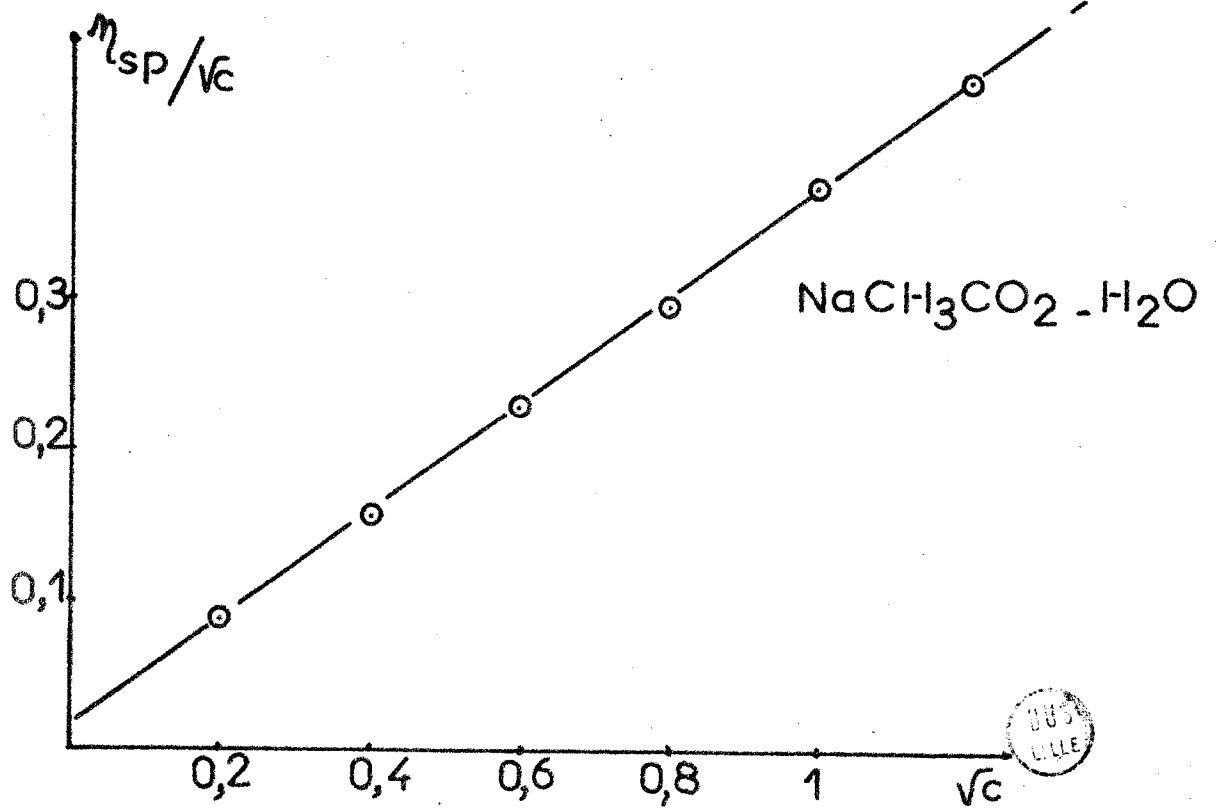


FIG. 21



3) Viscosité :

La courbe viscosité spécifique de la solution en fonction de la racine carrée de la concentration a l'allure d'une parabole (fig.18). Or la relation empirique de JONES DOLE (29a) est une relation parabolique si on considère \sqrt{c} comme variable.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = A\sqrt{c} + B(\sqrt{c})^2$$

Si la relation de JONES-DOLE est effectivement vérifiée, la variation de $\frac{\eta_{sp}}{\sqrt{c}}$ en fonction de \sqrt{c} est une droite et permet de calculer A et B.

C'est effectivement le cas pour toutes les concentrations < 1,5m/l (fig.21). On trouve ainsi $A = 0,02$; $B = 0,356$. Les résultats sont en bon accord avec ceux de PADOVA (63d) et de LAFANECHERE (69i).

KAMINSKY (57a) considère que les valeurs de B sont additives, ce qui, compte tenu de la valeur qu'il trouve pour $B_{Na^+} = 0,086$ conduit à adopter pour B_{AcO^-} la valeur 0,270.

Ces valeurs étant positives dans les deux cas, on peut considérer avec KAVENAU (64c) que les deux ions à la fois sont des "promoteurs de structure".

La valeur du rapport B/A montre que l'effet d'interaction ion-solvant est nettement supérieur à l'effet d'interaction ion-ion (FALKENHAGEN (32b)). Pour $c > 1,5$ m/l, les valeurs de $\frac{\eta_{sp}}{\sqrt{c}}$ s'écartent très fortement de la droite précédente.

Dans l'éthanol pur la relation $\frac{\eta_{sp}}{\sqrt{c}} = f(\sqrt{c})$ est linéaire jusqu'à la saturation, ce qui permet la détermination de $A = 0,1$ et $B = 0,440$.

Le rapport B/A qui dans l'eau vaut 17,8 prend ici la valeur 4,4. L'interaction ion-ion est ici plus forte en accord avec la diminution de la constante diélectrique.

III. - CONDUCTIVITE EQUIVALENTE DES SOLUTIONS SATUREES D'IODURE DE POTASSIUM ET D'ACETATE DE SODIUM DANS LES MIXTES EAU-ETHANOL . -

A. - Facteurs influençant Λ :

L'analyse de ces courbes $\Lambda_{\text{sat}} = f(x)$ ne peut être au mieux que qualitative étant donnée la complexité des facteurs qui influencent Λ . On peut cependant séparer les facteurs qui font croître Λ de ceux qui le font décroître, quand on passe d'un solvant à l'autre.

1°) Facteurs faisant croître Λ :

- a) abaissement de la concentration,
- b) abaissement de viscosité,
- c) augmentation de ϵ .

2°) Facteurs faisant décroître Λ :

- a) augmentation de la concentration,
- b) augmentation de la viscosité,
- c) augmentation de volume des ions,
- d) diminution de ϵ (attraction et association).

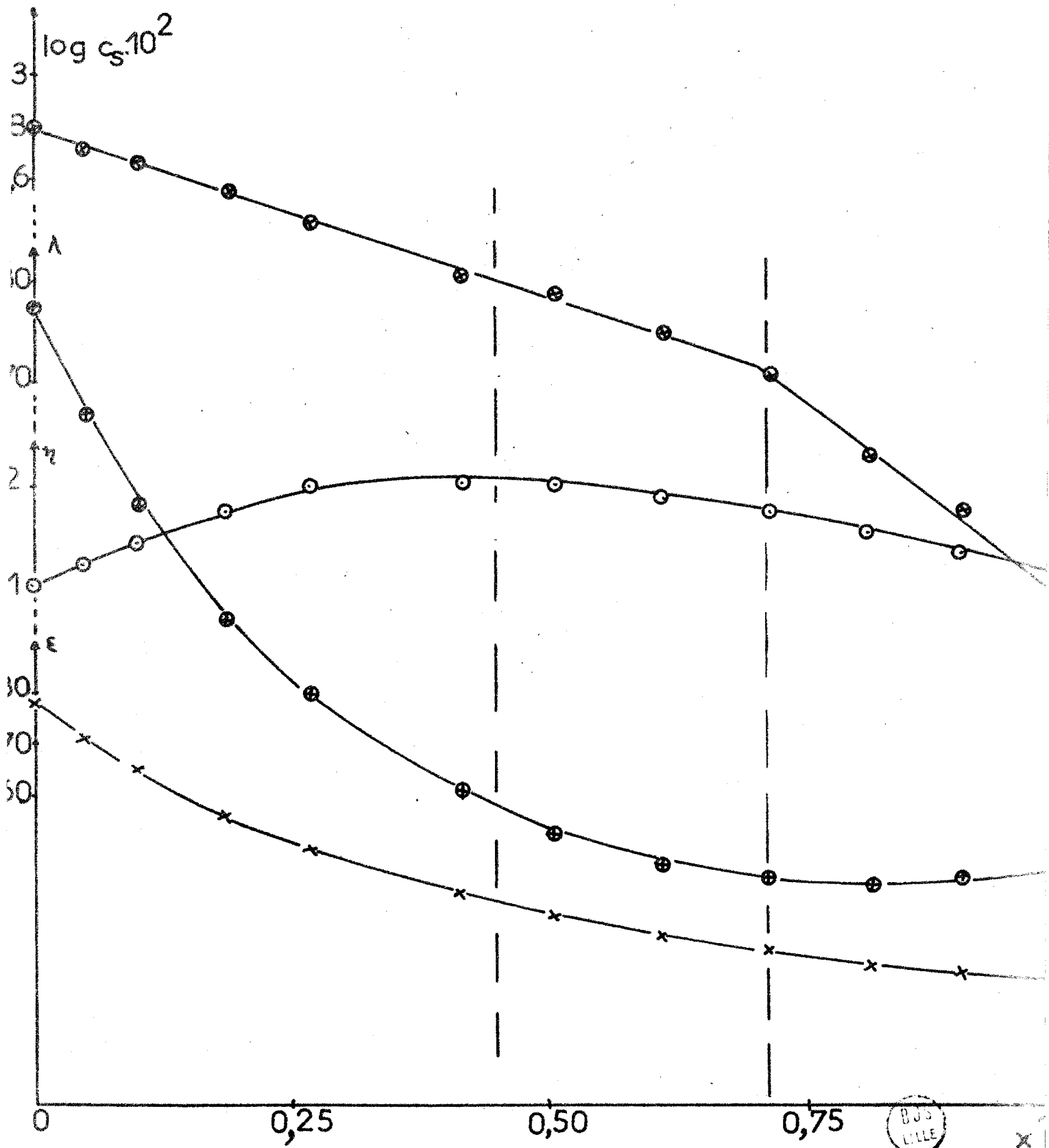
B. - Solutions saturées d'Iodure de Potassium :

On peut envisager trois domaines (fig.22) :

- l'un s'étendant de $x = 0$ à $x = 0,45$ où l'on trouve un maximum de viscosité,
- l'autre compris entre $x = 0,45$ et $x = 0,70$ où la courbe de solubilité présente un accident,
- le troisième situé entre $x = 0,70$ et $x = 1$.

FIG. 22

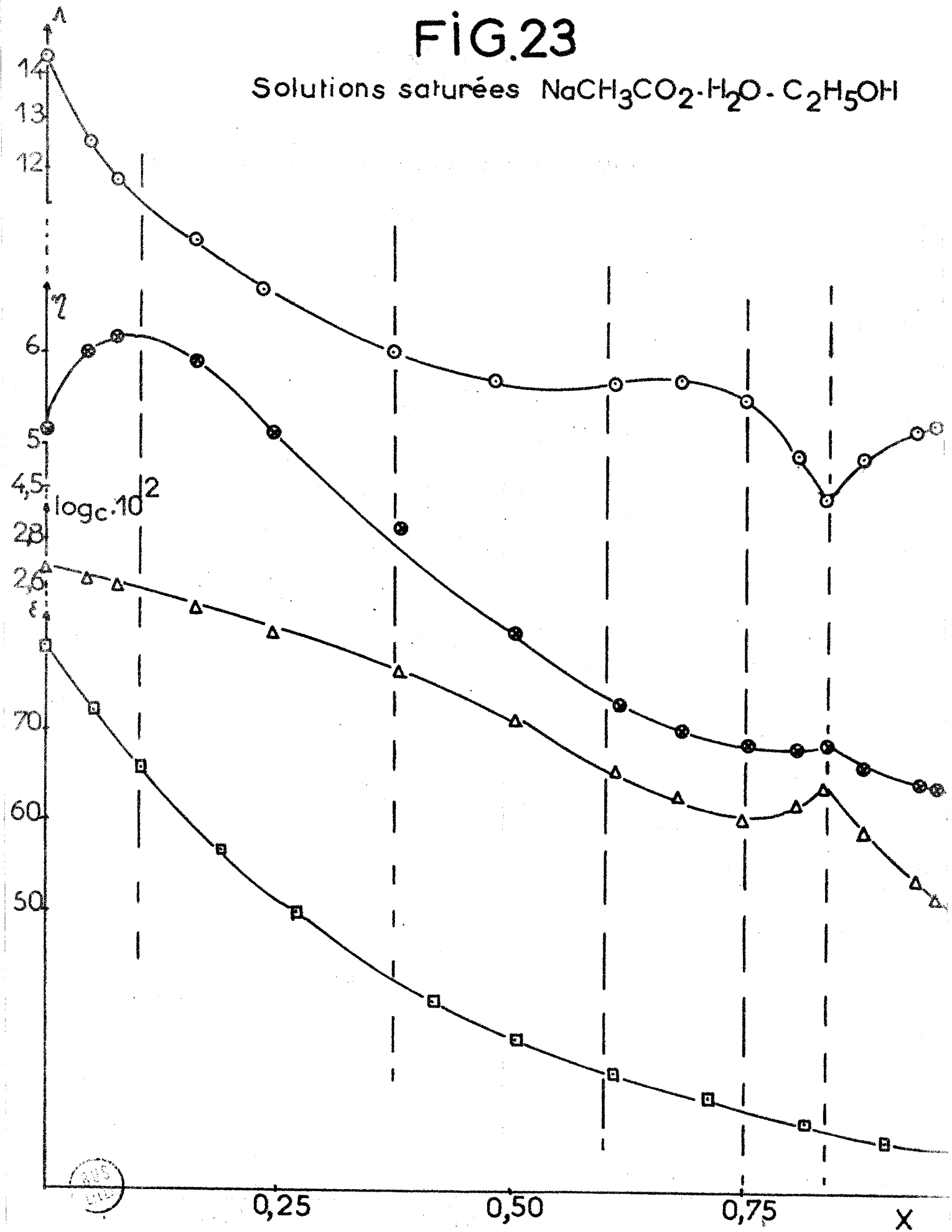
Solutions saturées KI-H₂O-C₂H₅OH 25°



BUS
LILLE

FIG. 23

Solutions saturées $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



1) $0 < x < 0,45$: Λ décroît rapidement - Cette décroissance est justifiée par l'augmentation de η et la décroissance de ϵ . La décroissance de c est insuffisante pour inverser cette tendance. La pente de $\Lambda = f(x)$ reste négative, mais diminue en valeur absolue au fur et à mesure que la croissance de η et la décroissance de ϵ deviennent plus faibles.

2) $0,45 < x < 0,70$ - La décroissance de Λ devient très faible puisque η amorce une décroissance.

3) $0,70 < x < 1$ - La décroissance de η jointe à la diminution de c pour un ϵ sensiblement constant renverse la tendance et Λ croît faiblement.

C; - Solutions Saturées d'Acétate de Sodium :

L'explication qualitative nécessite ici le fractionnement en domaines plus restreints (tableau III.6) (fig.23).

1) $0 < x < 0,1$ - La décroissance de Λ est rapide (Λ varie de 14,4 à 11,2, soit 3,2 unités d'ordonnée pour $\Delta x = 0,1$). Elle se justifie par l'augmentation de η et la décroissance de ϵ . Là encore la décroissance de c est insuffisante pour renverser la tendance.

2) $0,1 < x < 0,375$ - La décroissance de Λ est moins accentuée. (11,2 à 8, soit 3,2 unités pour $\Delta x = 0,275$) c décroît toujours faiblement. La décroissance de ϵ est plus lente, mais η décroît fortement. Seule la diminution de ϵ justifie celle de Λ si l'on fait abstraction du volume des ions. ϵ variant peu, il semble qu'il faille faire intervenir ce volume, qui

par conséquent doit croître fortement, comme c'est le cas en solution infiniment diluée. En d'autres termes les résultats concernant le volume des ions à dilution infinie doivent être transposables, en valeur relative aux solutions saturées. Dans ce cas la diminution de Λ est due essentiellement à la croissance du rayon des ions Na^+ .

3) $0,375 < x < 0,75$: Λ diminue très peu pour tendre vers une valeur constante. La décroissance de c est un peu plus importante comme le fait apparaître la courbe logarithmique, celle de ϵ est plus faible, ainsi que celle de η .

De par c , l'augmentation de Λ doit être plus forte que précédemment, de par ϵ la décroissance doit être plus faible. La résultante est compensée encore par une croissance de la somme des rayons ioniques, mais une croissance plus faible que dans le cas précédent, ce qui est en accord avec les résultats en solution infiniment diluée, où effectivement la pente de

$$\sum_{ri} = f(x) \text{ décroît de } 0,38 \text{ à } 0,75.$$

On voit que pour $0,73 < x < 0,77$ la tangente à la courbe de solubilité a une pente sensiblement nulle, ce qui élimine l'influence de la concentration. Les courbes de viscosité et de ϵ en fonction de x ayant des pentes faiblement négatives, on peut penser que leurs effets s'annulent. La faible diminution de Λ est due dans ce cas, à l'augmentation des rayons ioniques. Or en solution infiniment diluée, on voit que la pente de la courbe $\sum_{ri} = f(x)$ augmente à partir de $x = 0,7$ (fig.6). La transposition de ce résultat aux solutions saturées n'est donc pas en contradiction avec l'expérience.

$0,75 < x < 0,83$. Λ décroît fortement, c croît ainsi que η , ϵ décroît faiblement. Tous ces effets vont dans le même sens qui n'est pas

en contradiction avec une augmentation du volume ionique.

$0,83 < x < 1$. Λ croît fortement d'abord puis plus faiblement, c et η décroissent fortement, ϵ faiblement. Eliminons en première approximation l'influence de ϵ . L'influence de c et η sur Λ est prépondérante et masque l'effet de croissance de \sum_{ri} . Vers $x = 1$, c et η , décroissent moins. L'augmentation de \sum_{ri} est plus sensible, Λ croît moins vite.

En conclusion, l'analyse qualitative détaillée de la courbe

$\Lambda = f(x)$ relative aux solutions saturées d'acétate montre que les résultats expérimentaux ne sont, à aucun moment, en désaccord avec l'hypothèse que les rayons des ions solvatés restent proportionnels sinon égaux à ceux déterminés pour les solutions diluées.

Ce résultat peut expliquer l'allure de la courbe de solubilité de l'acétate et conduire ultérieurement à la justification des lois de solubilité pour d'autres sels.

IV. - VALEURS DES RAYONS IONIQUES EN SOLUTIONS SATURÉES . -

Nous venons de voir que l'hypothèse de la proportionnalité des rayons ioniques en solution diluée et en solution saturée permet une interprétation qualitative satisfaisante de la variation assez curieuse de $\Lambda = f(x)$ pour l'acétate de sodium en solution saturée.

Il nous a semblé intéressant d'étendre cette hypothèse à l'iodure de potassium et de voir si elle pouvait se justifier à partir des équations de Λ pour les solutions concentrées.

MOLENAT relate dans un bref exposé historique le passage de la formule de KOHLRAUSCH fondée théoriquement par ONSAGER à des relations

semi-empiriques valables pour des solutions de plus en plus concentrées. Il constate que la forme la plus élaborée a été donnée par WISHAW et STOKES (54b).

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{B_2 \sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \right) \left(1 - \frac{B_1 \sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \times F \right) \frac{\eta_0}{\eta}$$

où : $B_1 = 8,20 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2}$

$$B_2 = 82,5 / \eta (\epsilon T)^{1/2}$$

$$Ba\sqrt{c} = K = 50,29 \sqrt{a} / (\epsilon T)^{1/2}$$

$$F = \frac{e^{0,2929 K} - 1}{0,2929 K}$$

En fait la comparaison avec les relations de FALKENHAGEN montre que c'est l'équation de WISHAW-STOKES qui est la plus conforme aux résultats expérimentaux. C'est la raison pour laquelle nous l'avons retenue et étendue jusqu'à la solution saturée (tableau III.7). La figure 24 compare les valeurs expérimentales à celles calculées en faisant varier le paramètre a . Elle montre qu'en utilisant $a = 3,5$ et $a = 4$ la courbe théorique suit de très près le tracé de la courbe expérimentale dans les solutions très diluées et très concentrées. Avec $a = 4,5$ au contraire la concordance est presque parfaite dans le domaine de concentration moyenne. Sans vouloir interpréter pour l'instant ce dernier résultat, le premier nous paraît tout à fait remarquable d'autant plus que a calculé pour les solutions diluées est égal à 3,6.

Nous avons calculé aussi l'équation de WISHAW-STOKES dans un autre cas, celui où $x = 0,188$ (tableau III.8), où la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ présente un minimum, suivi d'un maximum. Pour les faibles concentrations, toutes les courbes

FIG.24

KI-H₂O

- Δ expérimental
- + Δ calculé avec $a = 3,5$ éq. Wishaw-Stokes
- Δ " " = 4
- x Δ " " = 4,5
- △ Δ " " = 5

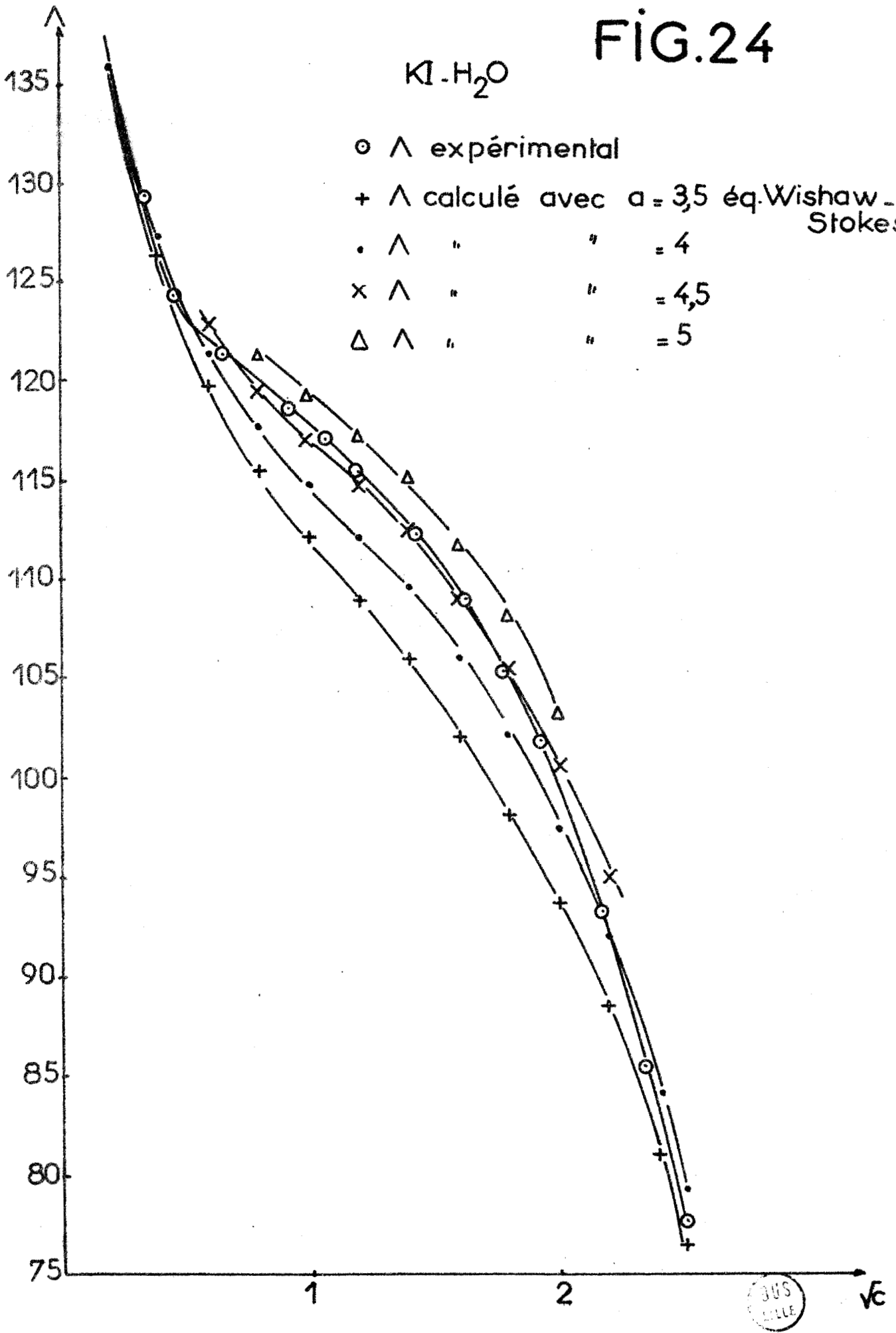


FIG.25

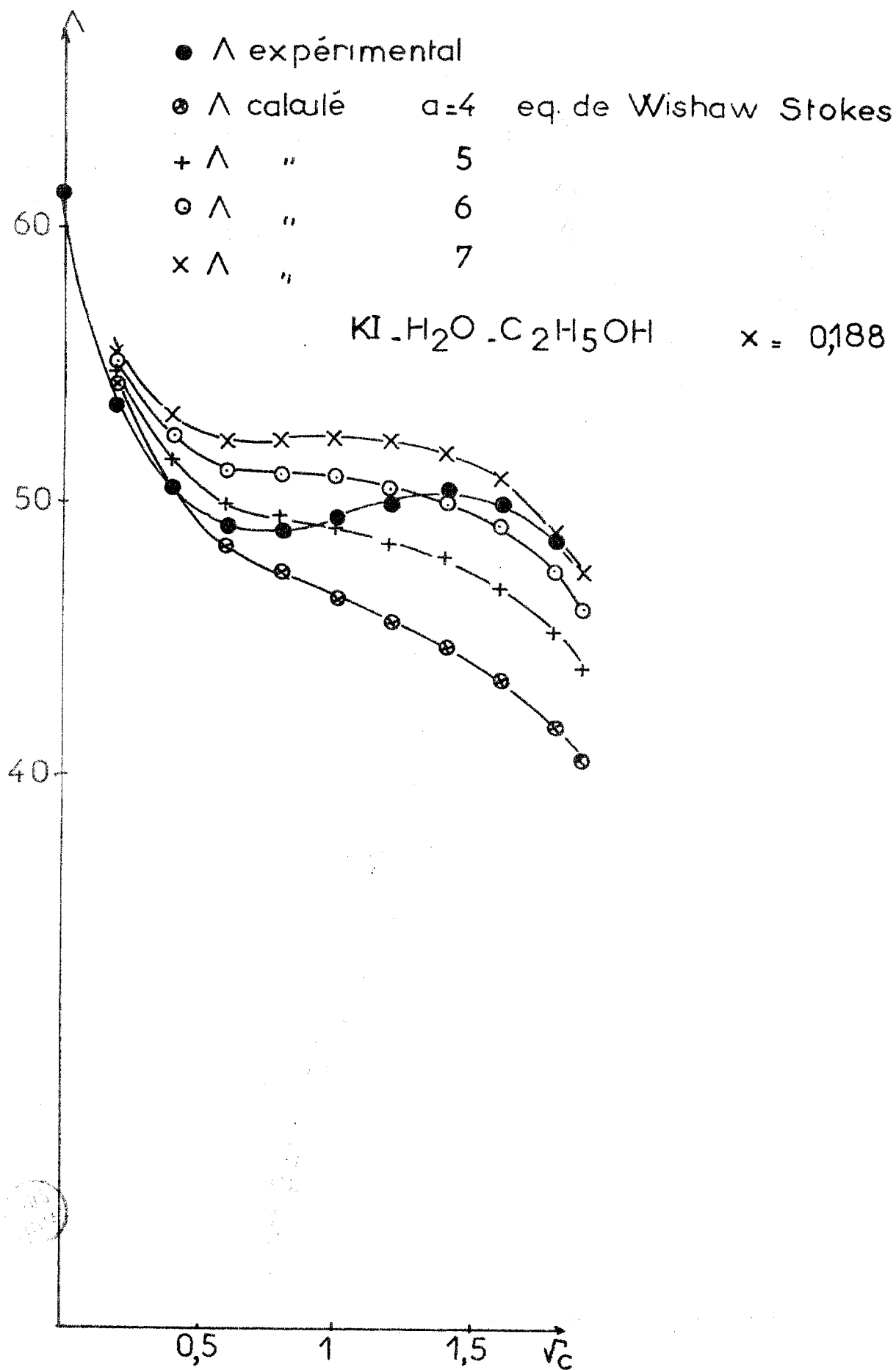
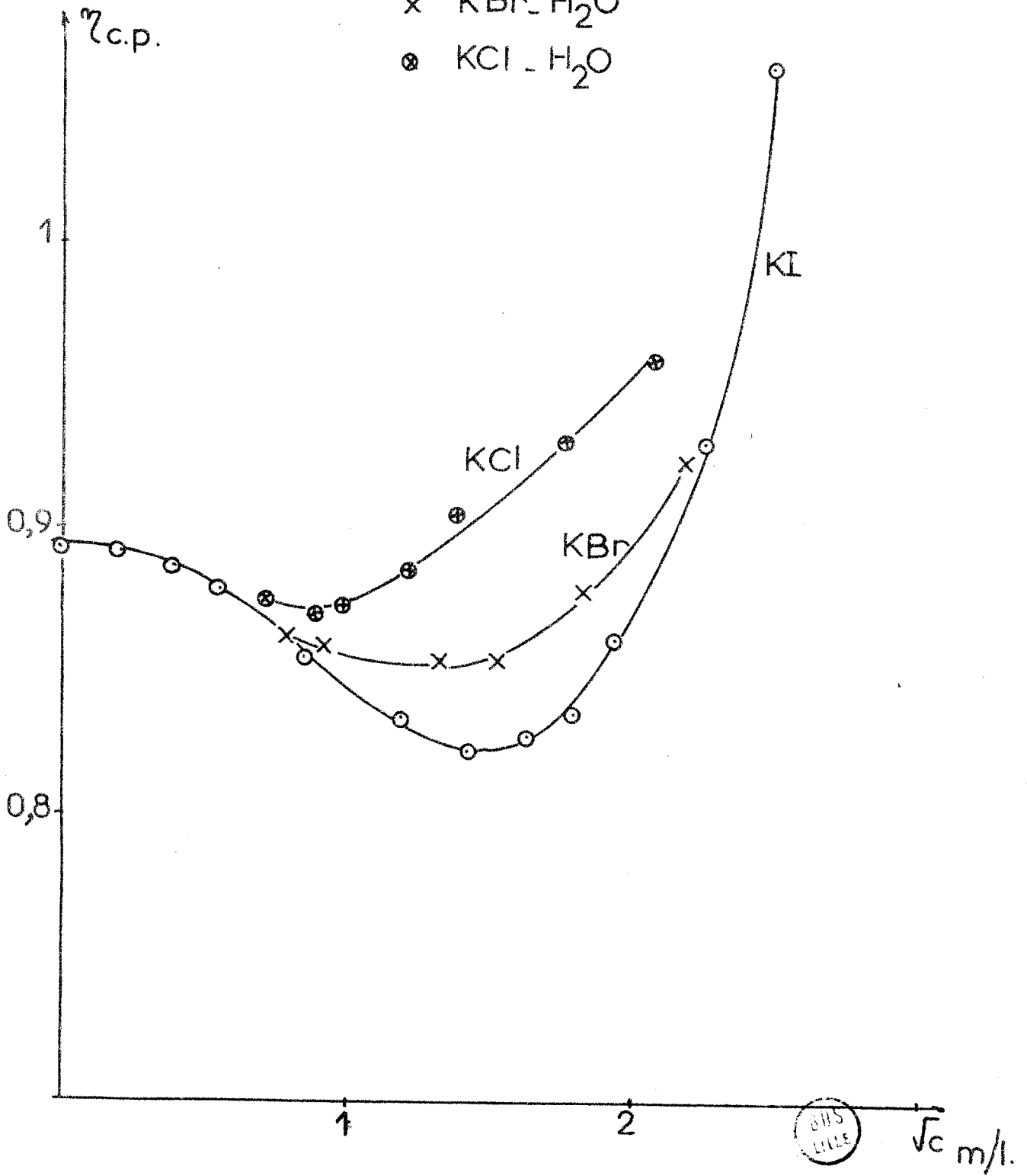


FIG. 26

$$\eta_{c.p.} = f(\sqrt{c})$$

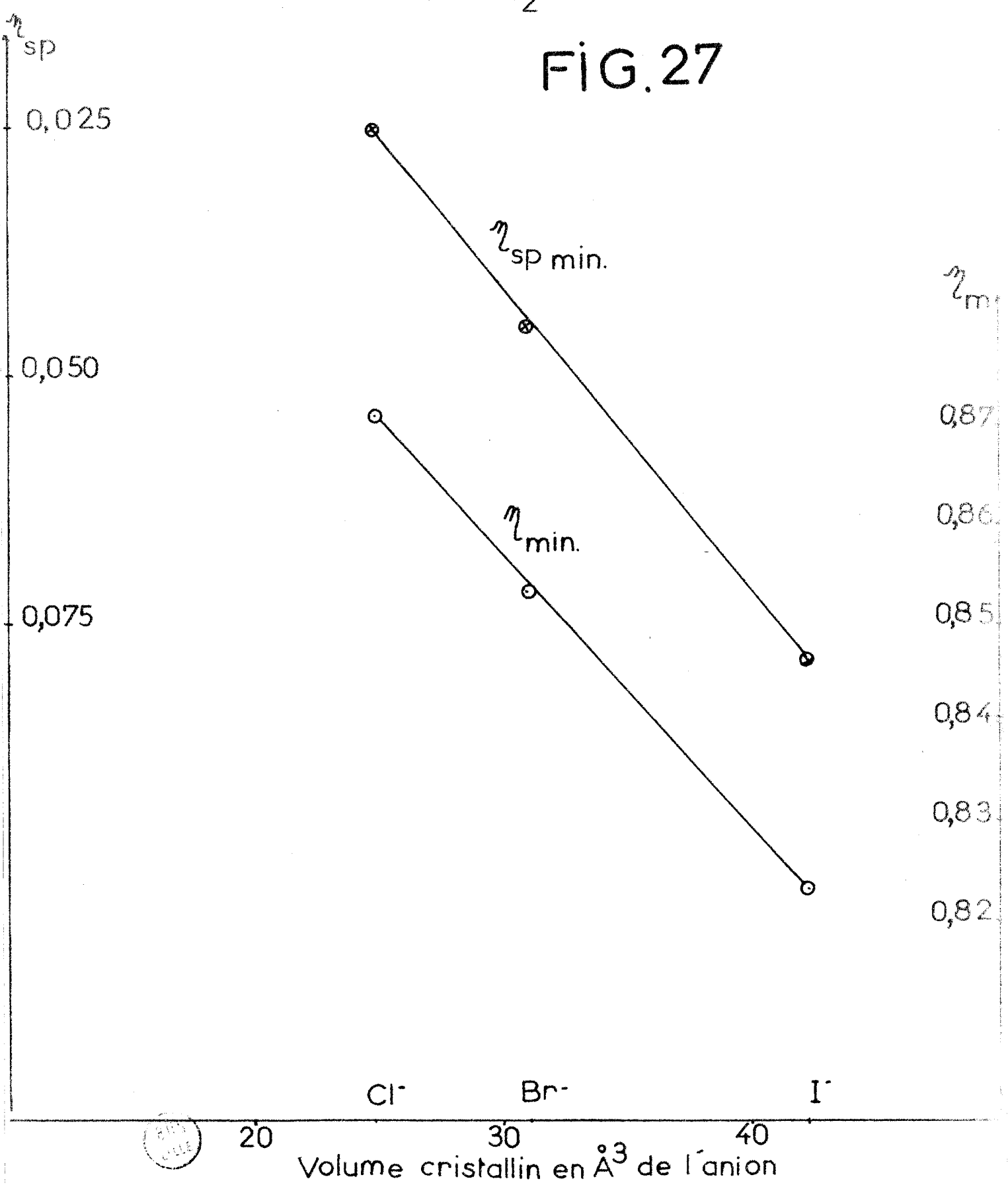
- KI - H₂O
- × KBr - H₂O
- ⊗ KCl - H₂O



BHS
LILLE

η_m et η_{sp} de KCl-H₂O
 KBr-H₂O à 25°
 KI-H₂O

FIG. 27



calculées se rapprochent de la courbe expérimentale (fig.25). Quand la concentration augmente, les courbes correspondant $4 < a < 7$, coupent la courbe expérimentale à une concentration d'autant plus élevée que a est plus grand et ne présentent pas de maximum. Pour $a = 7$, Λ_{calc} est toujours supérieur à Λ_{exp} , sauf à faible concentration et à saturation, où :

$\Lambda_{\text{calc}} = \Lambda_{\text{exp}}$; d'autre part, cette courbe présente de faibles minimum et maximum. Dans la mesure où a représente Σ_{ri} , il signifie une constance approximative de cette somme en solution très diluée et très concentrée.

Si l'on écarte de plus l'hypothèse peu vraisemblable de variations compensatrices, le résultat indique que le rayon des ions est sensiblement le même en solution saturée et en solution diluée, ce qui confirme et précise l'hypothèse faite plus haut .

V. - REMARQUES . -

A; - Viscosité des Solutions de KI, KBr, KCl, dans l'Eau en Fonction de la Concentration :

La courbe $\eta = f(\sqrt{c})$ pour KI en solution aqueuse passe par un minimum ce qui est dû à l'action destructurante de K^+ mais, probablement aussi à celle de I^- . La comparaison des courbes de viscosité des trois halogénures I^- , Br^- , Cl^- (fig.26 - tableaux I.3 et III.9) montre que le minimum est de moins en moins accentué et que l'abscisse correspondante est de plus en plus faible (69b).

Si l'on porte η_{min} en fonction du rayon cristallographique des ions halogénures, on obtient une droite de pente négative qui montre que l'influence de l'anion est d'autant plus marquée qu'il est plus gros (voir aussi 69j).

B. - Tension de Vapeur des Solutions Saturées de KI et NaCH₃CO₂ dans les Mélanges Eau-Ethanol :

1.) Pressions Partielles des Solutions Saturées de KI :

Si l'on compare la variation de la pression partielle d'alcool p'_a en équilibre avec les solutions saturées (tableau III.10), à celle des mélanges eau-alcool p_a en fonction de x , (tableau III.12 (6ld)), on voit que $p'_a > p_a$ pour toutes les valeurs de $x < 0,15$. Dans ce domaine l'activité de l'éthanol dans la solution saturée est donc supérieure à celle de l'éthanol dans le solvant mixte de même composition (fig.28). Ceci indique une solvatation globale préférentielle par l'eau.

Pour $x > 0,15$, $p'_a < p_a$, on a une solvatation globale préférentielle par l'alcool.

Il est impossible de fournir une justification quantitative exacte de la limite $x = 0,15$ puisque la tension de vapeur dépend de trop de variables (concentration, solvatation individuelle).

Mais la variation des rayons ioniques, à dilution infinie que l'on peut transposer aux solutions saturées, montre que le rayon de K^+ garde une valeur presque constante jusqu'à $x = 0,1$, ce qui est compatible avec une solvatation uniquement aqueuse. Au-delà, la croissance rapide du rayon indique un remplacement rapide de l'eau par l'alcool, ce qui peut justifier le passage de p'_a/p_a d'une valeur > 1 à une valeur < 1 et signifie en somme que l'hydratation de I^- qui reste prépondérante jusqu'à des valeurs de x de l'ordre de 0,5 est négligeable devant la solvatation de K^+ .

Cette hypothèse se trouve justifiée par le calcul du volume des couches de solvatation supposées sphériques à partir des rayons de STOKES corrigés (fig.10) (voir chap.III, diviseur 0,43). On trouve ainsi par exemple que pour $x = 0,25$ le volume de la couche de solvatation de K^+ est 252 Å³

FIG. 28

25°

KI - H₂O - C₂H₅OH

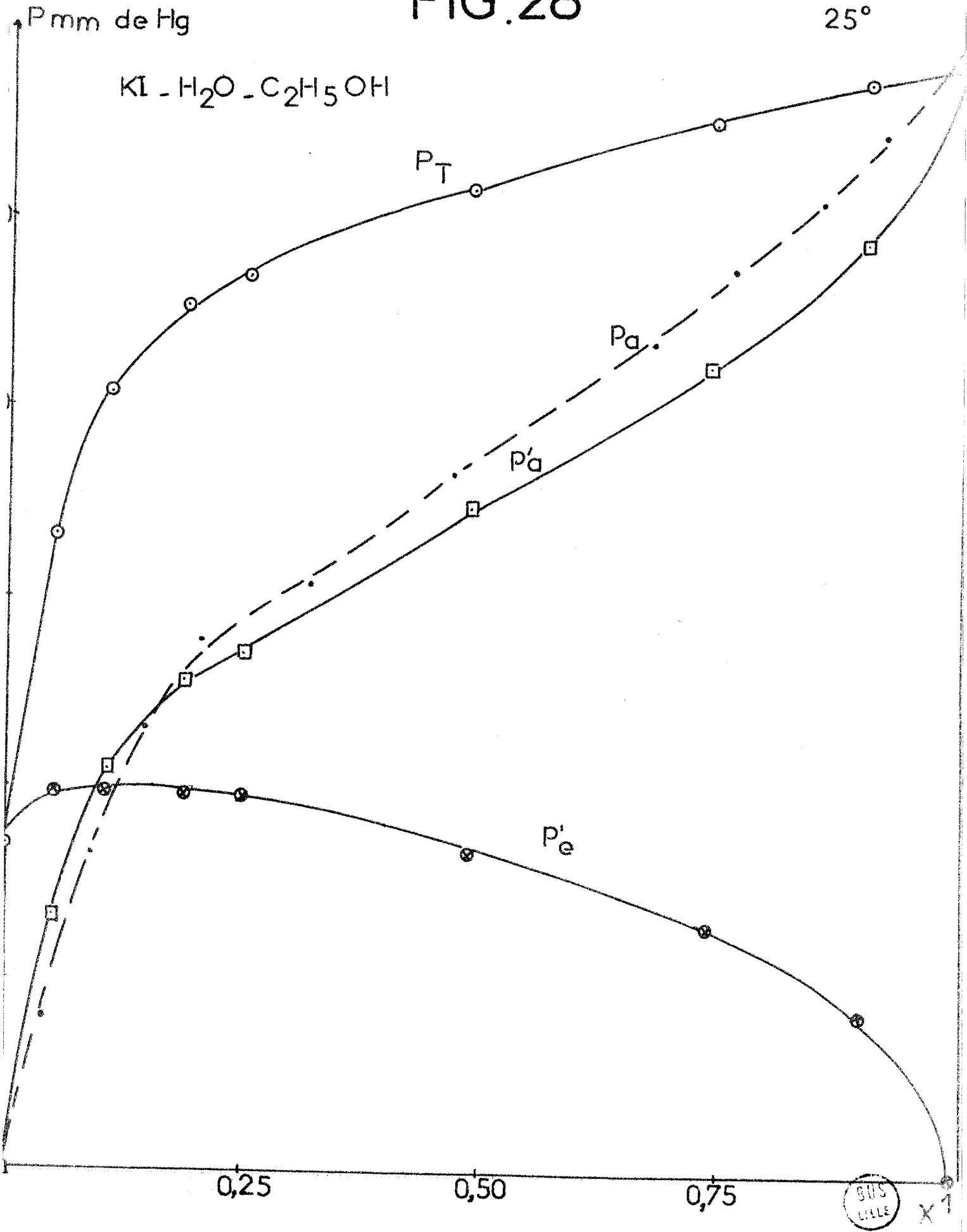
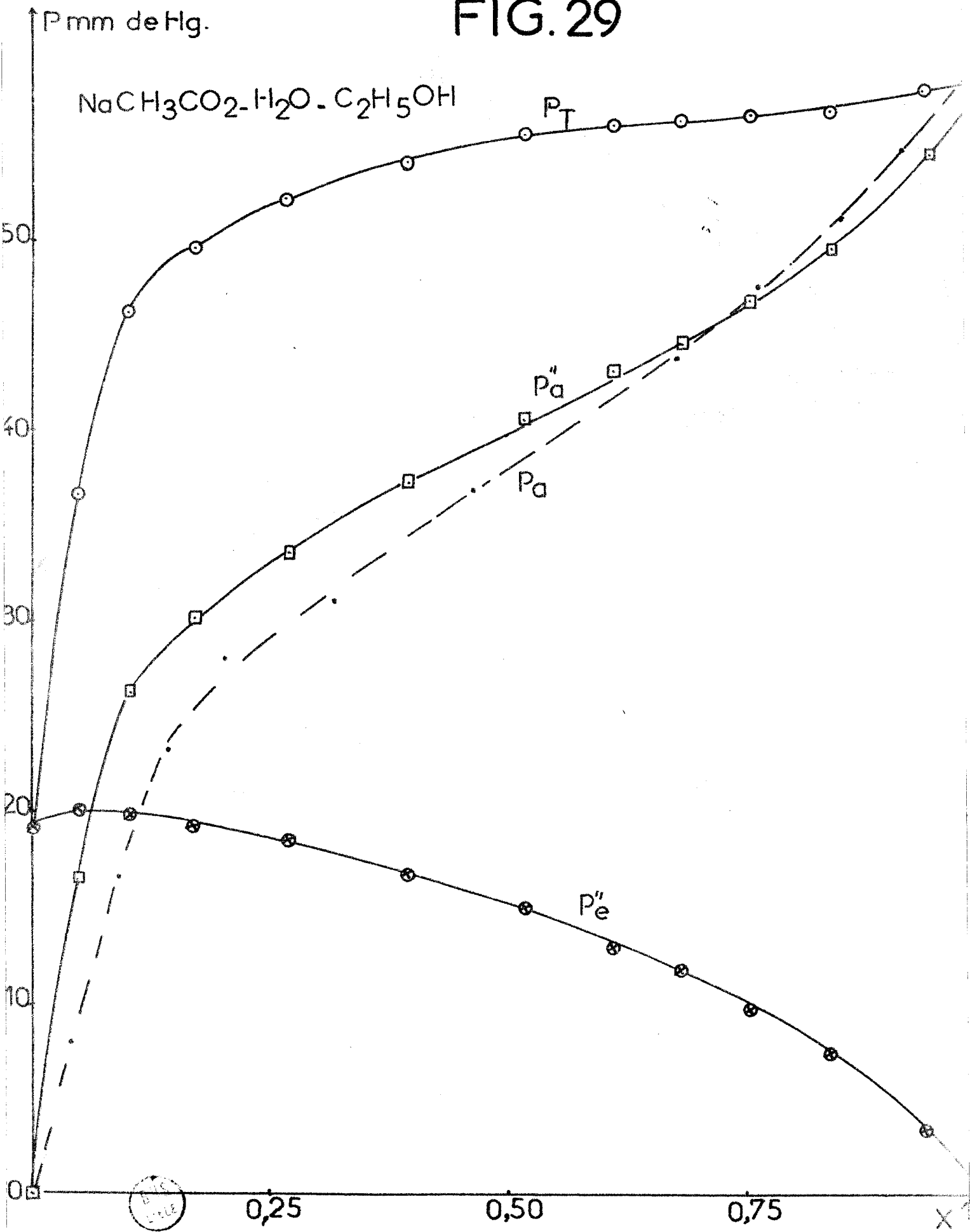


FIG. 29



alors que celui de la couche de solvatation de I^{\ominus} est $5,2 \text{ \AA}^3$.

2) . Pressions Partielles des Solutions Saturées de $NaCH_3CO_2$:

La comparaison des valeurs de pression partielle d'alcool p_a'' (tableau III. 11) en équilibre avec les solutions saturées à celle des mélanges eau-alcool p_a en fonction de x montre que $p_a'' > p_a$ pour toutes les valeurs de $x < 0,72$ (fig.29). Dans ce domaine l'activité de l'éthanol dans la solution saturée est supérieure à celle de l'éthanol dans le solvant mixte de même composition. C'est le signe d'une solvatation globale préférentielle par l'eau.

L'ion sodium se solvate encore préférentiellement par l'eau pour les faibles valeurs de x , puis au-delà de 0,1 par l'alcool mais le volume de la couche de solvatation de AcO^{\ominus} n'est plus négligeable ($V = 100 \text{ \AA}^3$ pour $x = 0,25$) et de plus, d'après des considérations antérieures, elle est constituée d'eau uniquement jusqu'à $x \neq 0,72$.

Le résultat statistique est une solvatation préférentielle par l'eau jusqu'à cette valeur où commence la solvatation alcoolique de AcO^{\ominus} .

CHAPITRE V



MESURES de SOLUBILITÉ

I. - GENERALITES . -

Ces mesures ont été effectuées initialement en vue de fixer les sursaturations pour des études de cristallisation. Ceci explique que nous ne disposons dans les cas qui nous intéressent que de deux isothermes KI à 25°, et 15°C, NaAcO. à 25° et 23°C.

Pour avoir des termes de comparaison utiles nous avons aussi entrepris quelques mesures concernant KBr et KCl et - en collaboration avec DEMEY et HOCHART (69h) NaI.

Ces travaux, envisagés alors davantage sous l'angle de la solubilité, nous ont permis de confirmer la loi empirique d'AKERLÖF et Coll.(35b) dans le cas des halogénures étudiés, avec cependant une modification que nous avons essayée d'expliquer. Quant à NaAcO, nous avons été obligés de constater que la solubilité était loin de suivre la loi d'AKERLÖF. Nous avons tenté d'en donner une explication qui permette de faire rentrer ce cas dans le cadre d'une loi plus générale.

A. - ISOTHERMES DE SOLUBILITE : KI - KBr - KCl - NaI DANS LES MIXTES

EAU-ETHANOL . -

1). Isotherme à 25°C :

Quelques mesures de solubilité de KI à 25°C ont été faites dans l'eau (27a), (33b) et dans l'éthanol (62e), par contre très peu ont été effectuées dans les mélanges eau-éthanol (07b). Les quelques points du diagramme connus, se rapportent à des mélanges riches en eau. Il nous a paru intéressant de combler cette lacune pour un grand nombre de valeurs de x comprises entre 0 et 1 et d'étendre nos mesures aux autres halogénures de potassium pour lesquels les

diagrammes ternaires sont également incomplets (B3c).

Les résultats des mesures de solubilité sont donnés dans les tableaux IV.1 à 4 ; dans tous les cas, le corps de fond est le sel anhydre.

. Nous remarquons :

- . Une forte solubilité de KI dans l'eau : 16,2 moles pour 100 moles d'eau .
- . Une diminution de la solubilité quand on passe de KI à KBr et KCl ; nous avons toujours quelle que soit la valeur de x : $S_{KI} > S_{KBr} > S_{KCl}$ (S = solubilité en moles de sel pour 100 moles de solvant).
Cet ordre est conservé si la concentration est exprimée en moles par litre.
- . Au-delà, d'une fraction molaire de 0,7 la solubilité de KBr et KCl est très faible. Seul KI est soluble de façon appréciable. Ainsi dans l'éthanol pur les solubilités en moles pour 100 moles de solvant se répartissent comme suit :
KI 0,56 - KBr 0,08 - KCl 0,027.

Nous avons reporté les variations du logarithme népérien de la solubilité (en moles pour 100 moles de solvant), en fonction de la fraction molaire d'éthanol (fig.30). Pour les trois systèmes étudiés, les variations sont linéaires. Dans chacun des cas, nous obtenons deux segments de droite, avec une cassure située à : $x = 0,7$ pour KI - $x = 0,5$ pour KBr et KCl.

Dans le cas de NaI, examiné pour voir l'influence du cation, on obtient aussi deux segments de droite, mais contrairement aux cas précédents, la pente du deuxième tronçon est inférieure en valeur absolue à celle du premier et le corps de fond est hydraté pour x faible.

FIG.30

$$\text{Log } S = f(X) \quad 25^\circ$$

Log S

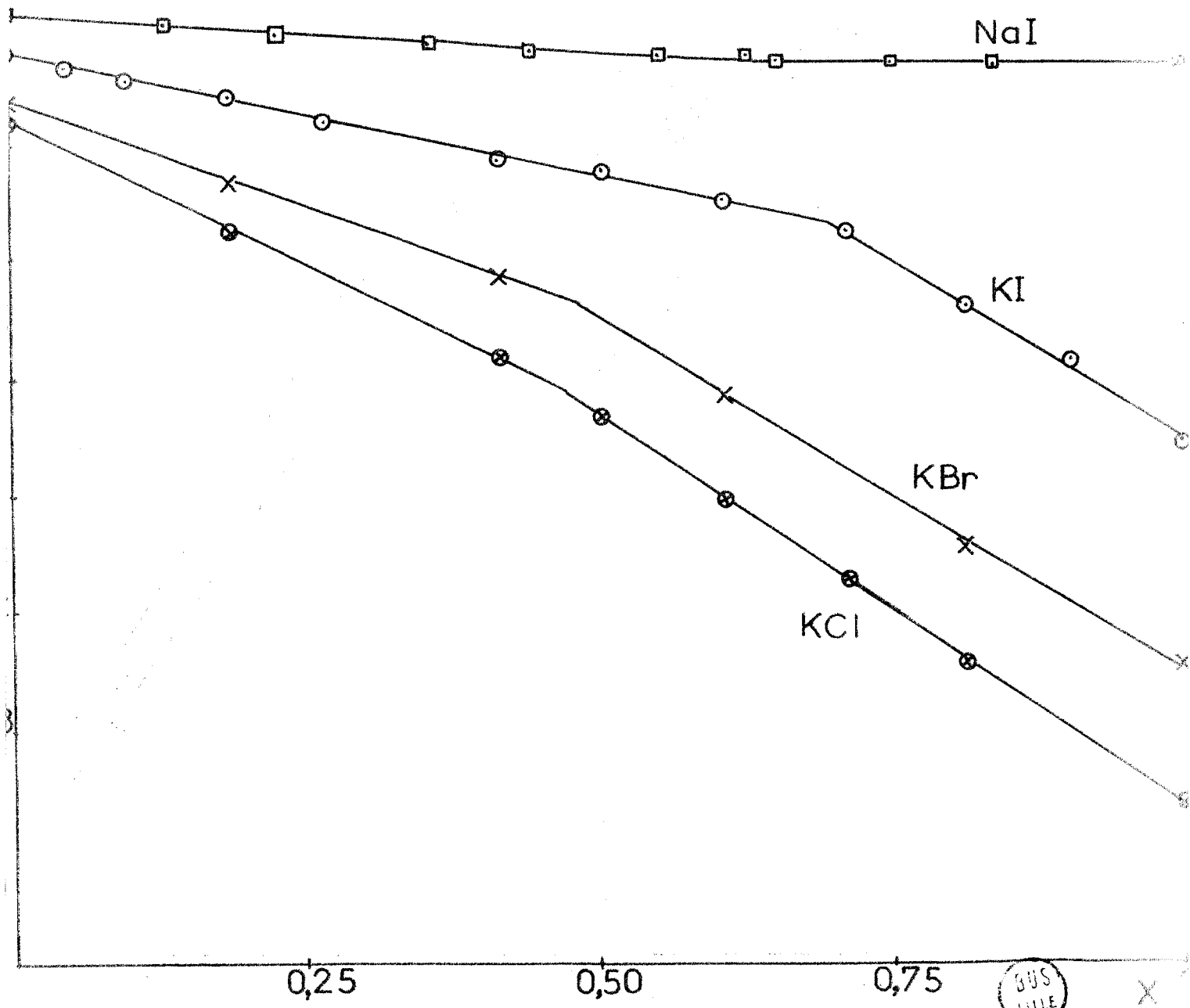


FIG. 31

KI.H₂O . C₂H₅OH

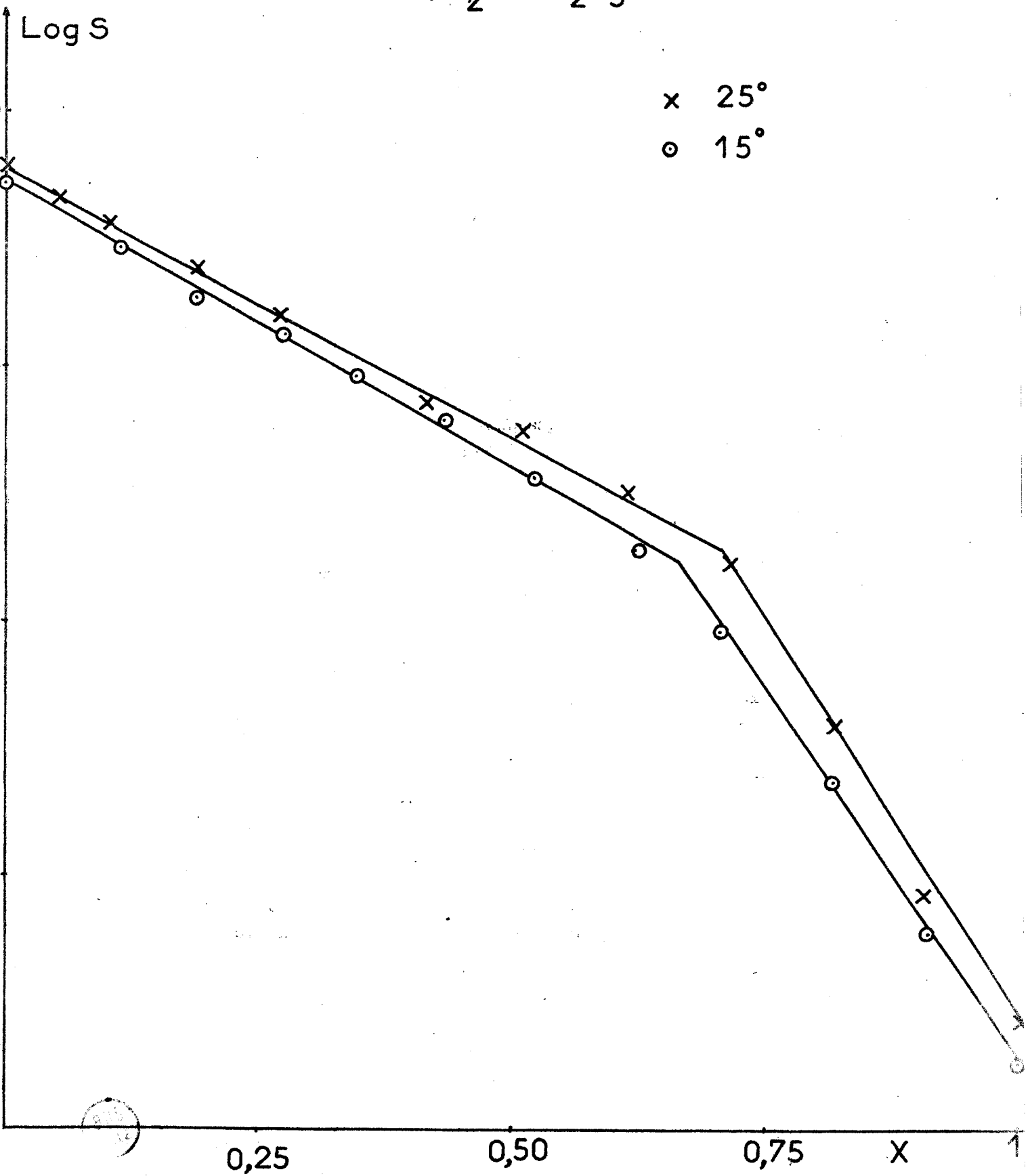
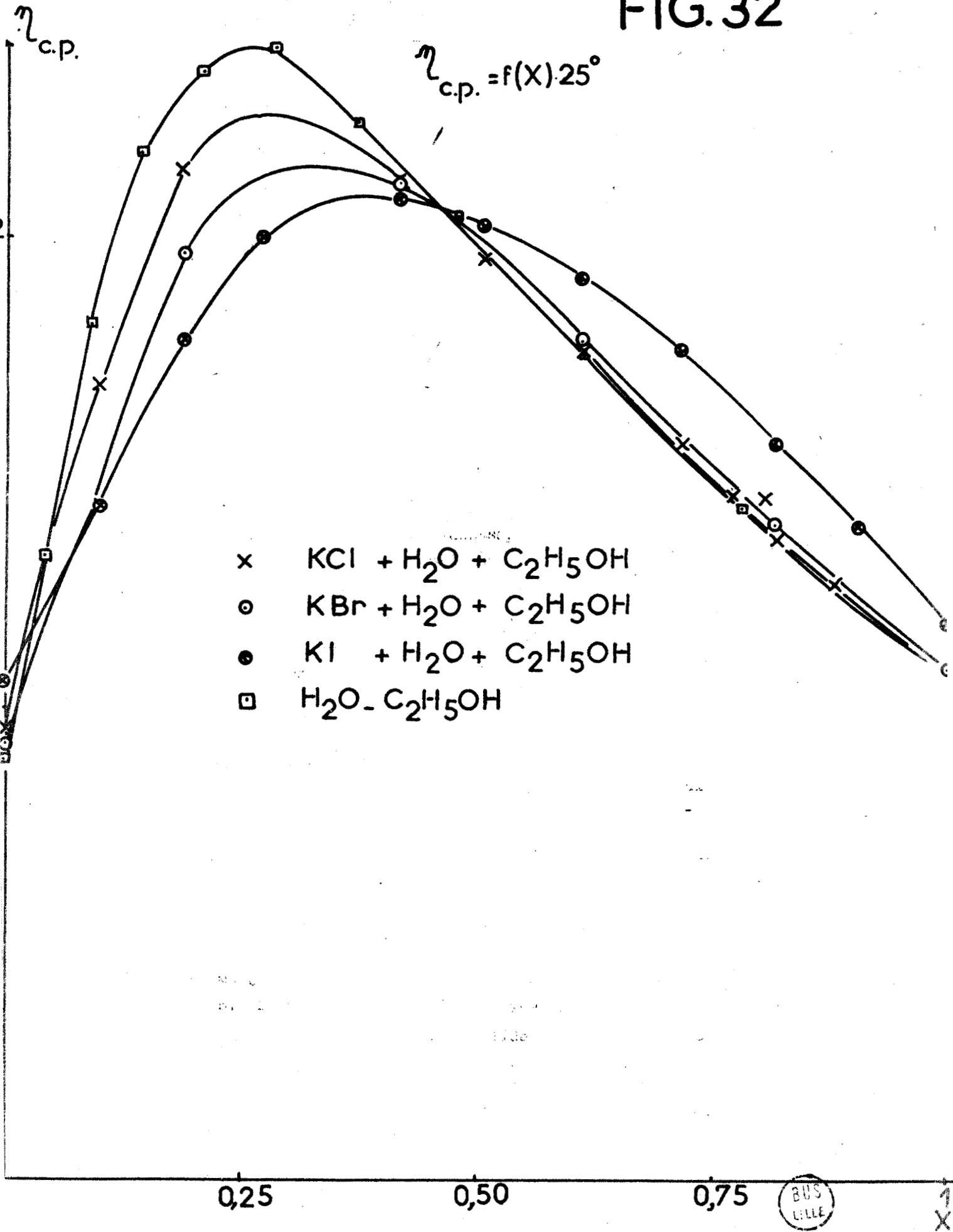


FIG. 32



BUS
LILLE

2). Isotherme à 15°C pour KI :

A 15° la courbe de solubilité de KI en coordonnées semi-logarithmiques en fonction de x a une allure tout à fait semblable à celle établie à 25°. Elle comporte aussi deux tronçons de droite sensiblement parallèles à ceux du diagramme à 25°. (tableau IV.₅) (fig.31).

B. - VISCOSITE DES SOLUTIONS SATUREES DE KCl - KBr - KI DANS LES MIXTES
EAU - ETHANOL . -

La figure 32 reproduit l'ensemble des mesures de viscosité pour le solvant pur et les solutions saturées de KCl, KBr, KI en fonction de x . L'ensemble du diagramme peut se diviser en trois zones que nous classons par valeurs décroissantes de x .

a). $0,45 < x < 1$ - Par ordre de viscosité les trois solutions saturées et le solvant se classent suivant : $\eta_{\text{solvant}} < \eta_{\text{KCl}} < \eta_{\text{KBr}} < \eta_{\text{KI}}$. La solubilité qui croît dans le même sens pour x constant, peut expliquer ce classement. Il est possible que la grosseur des anions solvatés y joue un rôle, mais nous n'avons de données que pour I^- , données qui de plus ne sont que qualitatives en solution concentrée.

b). $0,085 < x < 0,45$ - Le classement est exactement inverse. Or la solubilité est là aussi croissante de KCl à KI. L'influence destructurante des anions - qui va en croissant de Cl^- à I^- - se manifeste donc clairement, ce qui nous était déjà apparu au chapitre précédent (p.54 et fig.26). Dans le même

ordre d'idées, on voit que l'ordonnée du maximum des courbes décroît dans l'ordre : solvant, KCl, KBr, KI, alors qu'en raison des concentrations salines, l'interaction ionique devrait provoquer un classement inverse.

c). $0 < x < 0,085$ - C'est une zone intermédiaire avec compensation des effets, où une analyse poussée est impossible.

d). $x = 0$ - Le classement par viscosité croissante est : solvant, KBr, KCl, KI. KBr a une solubilité un peu supérieure à KCl. Malgré cela la viscosité de la solution saturée est inférieure à celle de KCl. Br^- déstructure d'avantage que Cl^- . Quant à KI la solubilité nettement plus forte fait que l'interaction ionique l'emporte sur l'effet de destruction de I^- .

C. - ISOTHERMES DE SOLUBILITE DE L'ACETATE DE SODIUM DANS $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. -

1. - Isotherme à 25°C :

L'isotherme à 25° avait fait, au laboratoire, il y a quelques années, l'objet de quelques déterminations espacées, couvrant tout le domaine compris entre $x = 0$ et $x = 1$ (61b). Un choix trop restreint de points avait conduit alors à la conclusion que ce système, suivait la loi logarithmique (60d). Ce n'est qu'en essayant de faire des mesures de vitesse de cristallisation entre 25° et 24°5 pour $x \neq 0,65$ que nous avons obtenu en fait une dissolution des germes introduits au lieu d'une cristallisation. L'acétate dans cette zone était donc plus soluble à 24°5 qu'à 25°.

Ce résultat curieux a influé sur l'orientation de notre travail, nous amenant à compléter les données antérieures, pour x compris entre 0,5 et 0,8.

FIG.33

Log S

Log S = f(X)

- 25°
- 23°

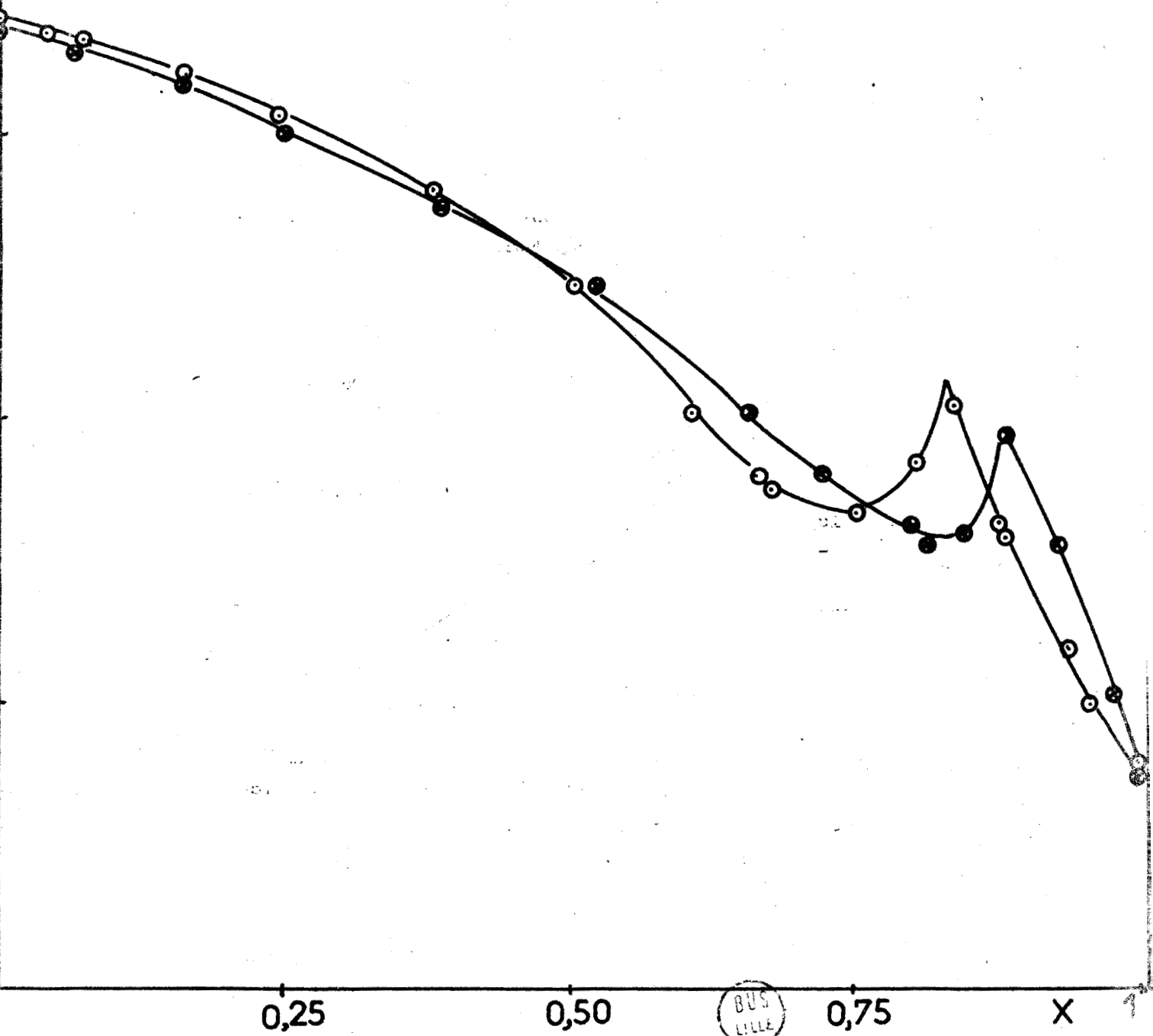


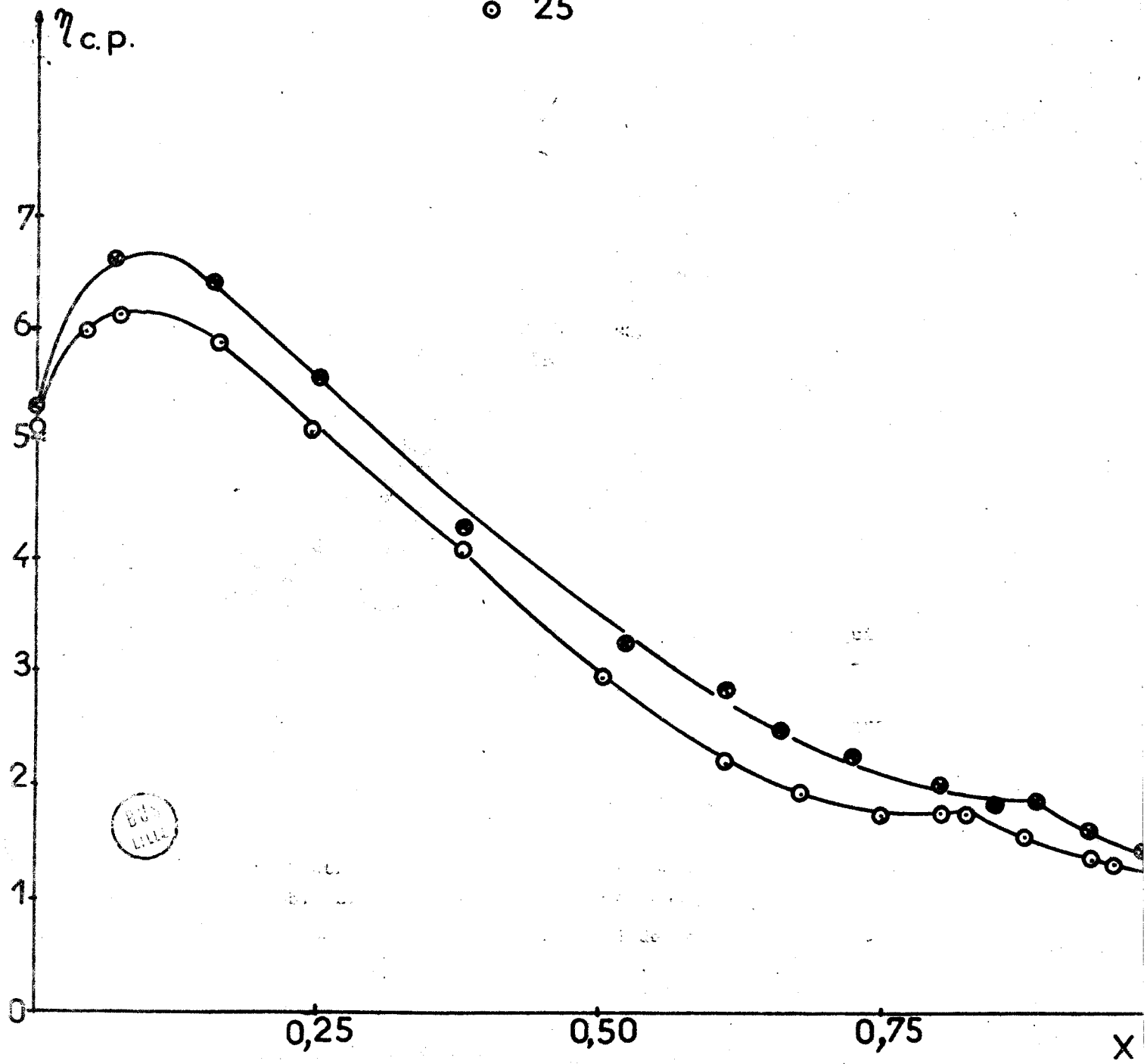
FIG. 34

$\eta_{c.p.} = f(x)$

NaCH₃CO₂·H₂O·C₂H₅OH

● 23°

○ 25°



Le résultat est que la loi logarithmique, telle qu'elle a été présentée, ne s'applique pas dans ce domaine.

Nos déterminations figurent dans le tableau IV.₆ et la courbe 33 les représente en coordonnées semi-logarithmiques. Le corps de fond en équilibre avec les solutions saturées est le trihydrate pour toutes les valeurs de $x < 0,83$, le sel anhydre au-dessus de cette valeur.

Pour être certain que les valeurs trouvées pour $0,5 < x < 0,83$ n'étaient pas dues à des équilibres métastables, nous avonsensemencé les solutions saturées correspondantes avec du sel anhydre, sans jamais provoquer de rupture d'équilibre. Pour ces points une agitation des systèmes pendant plusieurs semaines nous a montré que les équilibres s'établissaient rapidement, puisque les points obtenus après ce délai étaient les mêmes que ceux déterminés quelques heures après le début de l'expérience.

La courbe de viscosité (fig.34) des solutions saturées a une allure particulière et présente un point de rebroussement pour $x = 0,83$. Par ailleurs, elle passe par un maximum $\eta = 6,15$ cp. pour $x \neq 0,08$. Dans tous les cas la viscosité spécifique a une valeur positive. L'effet de destructuration n'est pas sensible ici.

2 . - Isotherme à 23°C :

La courbe de solubilité présente les mêmes anomalies qu'à 25°, le minimum et le maximum se trouvent déplacés vers les valeurs de x croissantes de sorte que la solubilité à 23° est supérieure à celle à 25° pour x compris entre 0,5 et 0,75 d'une part, 0,87 et 0,98 de l'autre. Le corps de fond est du trihydrate si $x < 0,875$, du sel anhydre au-delà. (tableau IV.₇) (fig.33).

Comme à 25°, l'allure de la courbe viscosité en fonction de la fraction molaire présente la même anomalie (fig.34).

D . - DISCUSSION . -

Il apparaît d'après les résultats de ce mémoire, d'après ceux aussi d'AKERLÖF (35b), de HEUBEL et COUPE (60d), de VANDORPE, DEVALLEZ et HEUBEL (63c) et un certain nombre de données inédites (69h), que le logarithme de la solubilité définie comme ci-dessus est fonction linéaire de la fraction molaire x du solvant. Le plus souvent d'ailleurs, on observe non pas une droite unique, mais plusieurs tronçons.

Dans le cas des mélanges eau-éthanol on constate de plus que $\frac{1}{\epsilon_x}$ varie linéairement en fonction de x , si l'on désigne par ϵ_x la constante diélectrique du solvant pur de composition x .

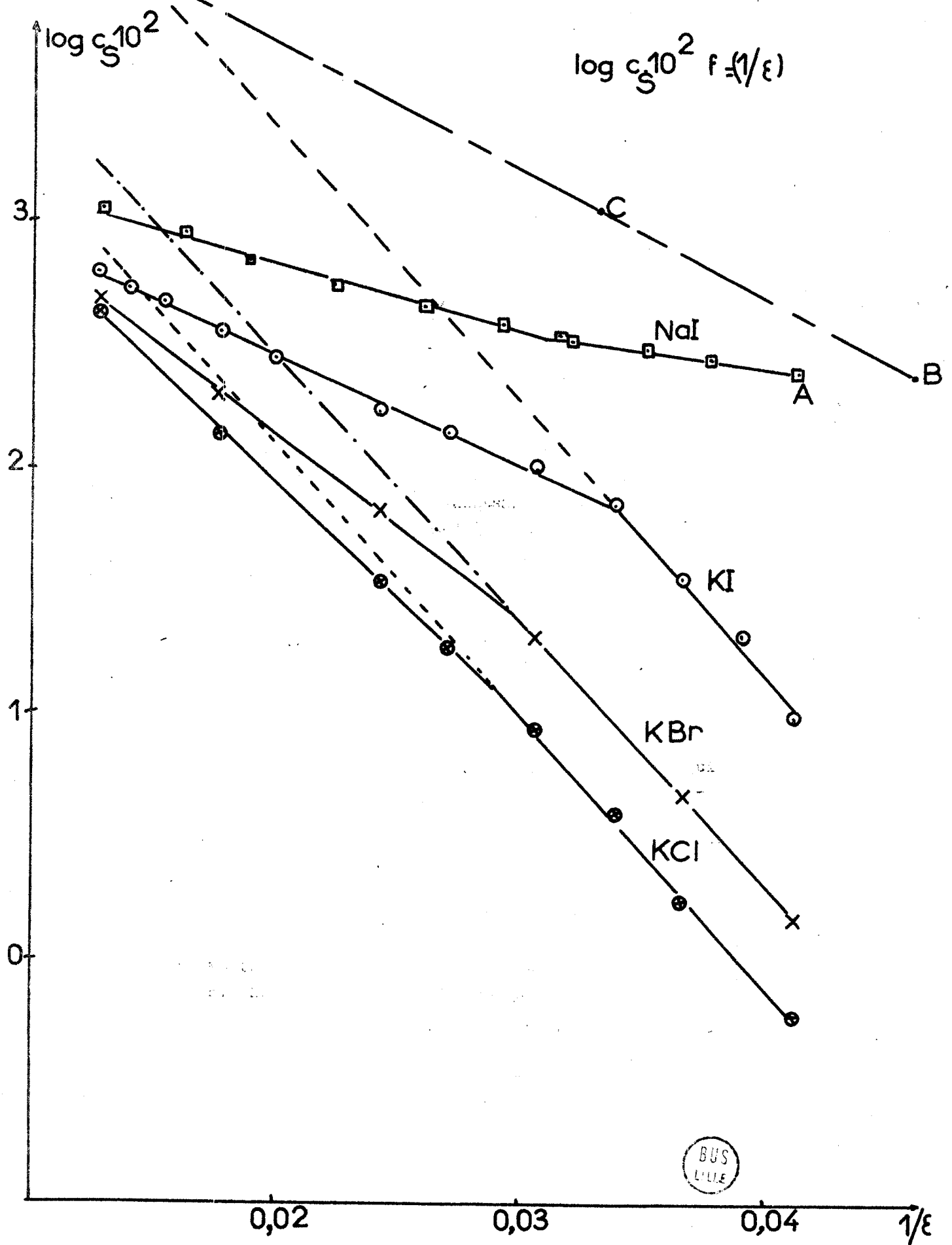
On peut donc dire que $\log S$ varie aussi linéairement en fonction de $\frac{1}{\epsilon_x}$ ce qui est connu d'ailleurs pour un certain nombre de cas (voir AKERLÖF).

Nous avons pu constater qu'en utilisant la fonction concentration à saturation (en moles par litre) que nous désignerons par C_S au lieu de S (en moles pour 100 moles de solvant), on obtient aussi une relation linéaire en coordonnées semi-logarithmiques et nous utiliserons par la suite cette fonction C_S plus classique (fig.35).

La constante diélectrique apparaît comme un facteur primordial dans un certain nombre de formules proposées pour rendre compte de la solubilité (20a), (66a).

Il est clair que plus la constante diélectrique est faible, plus l'attraction se manifeste et tend à former des paires d'ions. Ces paires d'ions peuvent être considérées comme des dipôles. L'augmentation de $\frac{1}{\epsilon}$ favorise l'association entre ions et paires d'ions, puis entre triplets et à la limite

FIG.35



la formation de cristal (avec ou sans perte des molécules solvatantes).
c'est-à-dire saturation.

Nous pouvons rapprocher ceci du fait que le logarithme de la constante d'association - déterminée en solution infiniment diluée - suit aussi la loi linéaire en fonction de $\frac{1}{\epsilon}$ (68e et ce mémoire).

Ce raisonnement n'explique pas le cas où $\log S = f(x)$ présente une ou plusieurs cassures.

C'est que, en fait, la constante diélectrique qui intervient dans les solutions saturées n'est pas celle du solvant pur ϵ_x de fraction molaire x , mais celle de la solution saturée ϵ_{sx} qui nous est inconnue.

Nous admettons donc que la loi de solubilité est une loi logarithmique linéaire en fonction de $\frac{1}{\epsilon_{sx}}$.

Comme nous ne pouvons porter en abscisse que les valeurs de $\frac{1}{\epsilon_x}$, la droite expérimentale ne peut correspondre à la droite théorique que si $\epsilon_x \neq \epsilon_{sx}$ donc dans le cas des très faibles solubilités, sinon la courbe expérimentale se distingue de la courbe théorique. Dans le cas où $\frac{1}{\epsilon_{sx}}$ est une fonction simple de $\frac{1}{\epsilon_x}$, l'expression $\log c = f\left(\frac{1}{\epsilon_x}\right)$ pourra rester linéaire.

1). Cas des Halogénures Alcalins :

Appliquons ce raisonnement au cas de KI. (fig.35).

Pour $0,7 < x < 1$ C_S est inférieur à 0,7 moles/litre et tombe à 0,1 dans l'alcool pur. On peut admettre, compte tenu des mesures faites dans l'alcool (67g), que ϵ_{sx} est peu différent de ϵ_x . Partant de là, on peut extrapoler la droite $\log C_S = f\left(\frac{1}{\epsilon_x}\right)$ (qui se confond dans ce domaine avec $\log C_S = f\left(\frac{1}{\epsilon_{sx}}\right)$) pour les solvants plus riches en eau. Menant une parallèle à l'axe des $\frac{1}{\epsilon}$ à partir des valeurs de $\log C_S$ dans l'eau, on détermine la valeur de $\frac{1}{\epsilon_{sx}}$ correspondante sur la droite théorique. Si notre hypothèse

est valable on détermine ainsi la valeur de la constante diélectrique ϵ_{sx} de la solution aqueuse saturée. Cette valeur est $\epsilon_{sx} \neq 40$. Elle se place exactement sur la partie extrapolée de la courbe $\epsilon = f(c)$ tirée des valeurs de HARRIS et O'KONSKI (57d). Cette courbe est sensiblement linéaire ; la valeur expérimentale la plus élevée correspond à $C = 4$, et $C_S = 6,3$.

($\epsilon_{sx} = 40$, $\epsilon_{sx \text{ ext.}} = 40$).

La concordance est aussi très bonne pour KBr ($C_{\text{max}} = 2$, $C_S = 4,8$ et $\epsilon_{sx} = 58$, $\epsilon_{sx \text{ ext.}} = 61$) et ($C_{\text{max}} = 4$, $C_S = 4,2$ et $\epsilon_{sx} = 61,5$, $\epsilon_{sx \text{ ext.}} = 60$) pour KCl.

Il est assez remarquable que les droites théoriques soient parallèles pour KI, KBr et KCl.

On pourrait l'expliquer en admettant que la loi de variation du rayon ionique solvaté des anions est la même pour les trois ions halogénures. Mais nous n'avons pas de données sur ce sujet.

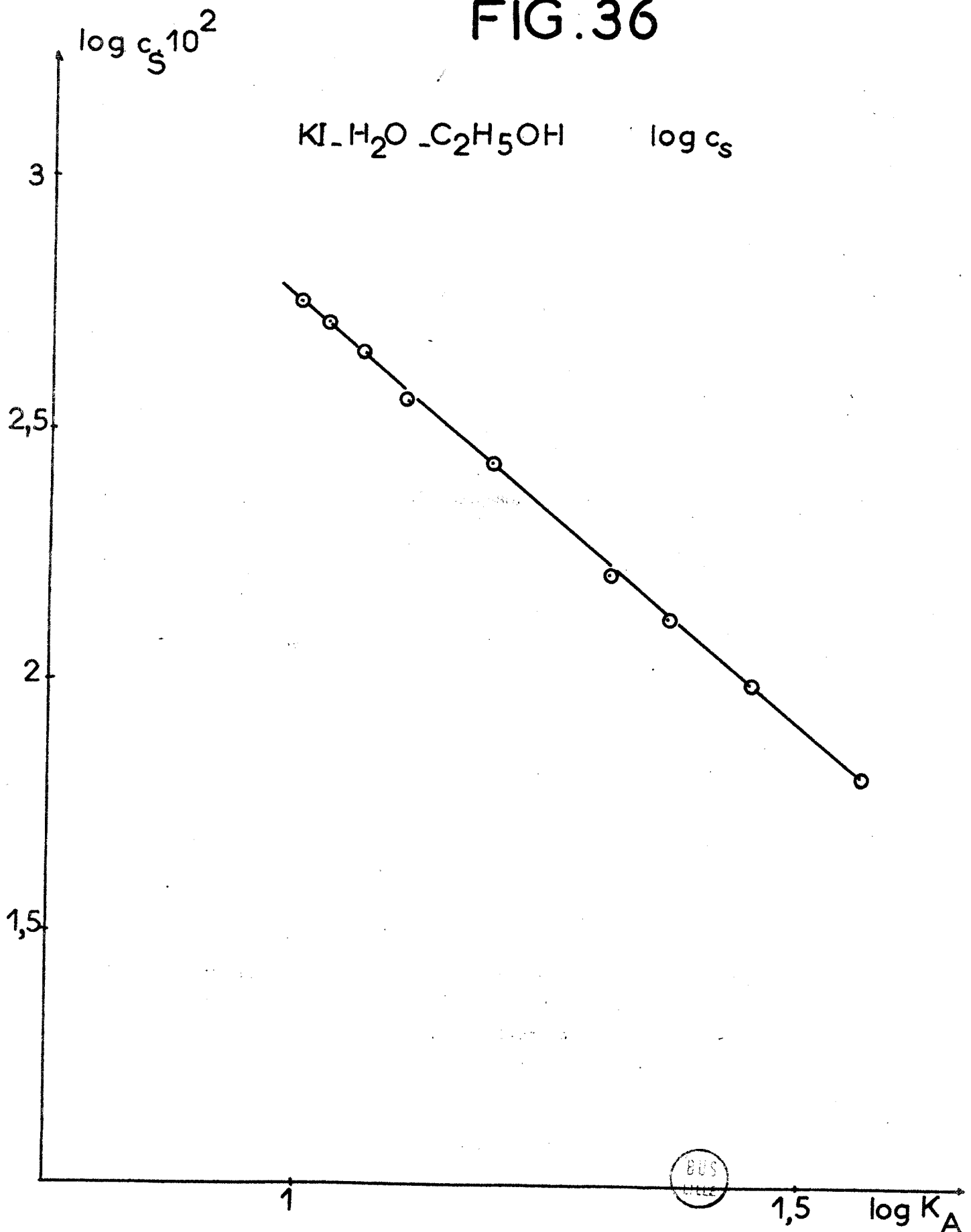
Il serait intéressant de comparer les valeurs des constantes d'association en solution saturée avec les valeurs de solubilité pour une même constante diélectrique effective. Malheureusement, nous ne possédons que les valeurs de K_A en solution infiniment diluée, ce qui enlève à cette comparaison la valeur d'argument rigoureux.

Notons cependant que $\log C_S$ varie linéairement en fonction de $\log K_A$ déterminée en solution infiniment diluée, ainsi que le montre la courbe 36. Celle-ci est obtenue en calculant ϵ_{sx} pour toutes les valeurs de solubilité et en utilisant la valeur de K_A déterminée pour la même valeur de la constante diélectrique.

Ceci tend à montrer que la solubilité est fonction décroissante de la constante d'association ; celle-ci dépend des forces d'attraction.

Plus les ions sont gros, plus la force d'attraction est faible et plus la solubilité est grande.

FIG. 36



C'est le cas de NaI dans l'eau et dans l'alcool puisque aussi bien l'anion que le cation solvatés sont gros.

La solubilité élevée dans l'alcool interdit de faire ici l'approximation

$$\epsilon_{sx} = \epsilon_x .$$

Cependant on peut estimer que dans les milieux riches en alcool la dépression diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon_{sx} - \epsilon_x$ est faible. En effet, les résultats précédents montrent que même si l'on atteint des concentrations voisines de 0,7 moles/l, ϵ_{sx} est voisin de ϵ_x .

Pour avoir un point de la droite théorique de solubilité, il suffit donc de déplacer très peu le point A par exemple en B. Par ailleurs, on peut connaître approximativement ϵ_{sx} pour les solutions aqueuses saturées par extrapolation des valeurs de HARRIS et O'KONSKI qui ont fait des mesures jusqu'à $C = 8$ moles/l, la saturation ayant lieu pour $C = 10,6$; la valeur extrapolée est $\epsilon_{sx} \approx 30$. On peut obtenir ainsi un deuxième point C et donc tracer *approximativement* la droite correspondante : $\log C_S = f\left(\frac{1}{\epsilon_{sx}}\right)$ qui n'a pas comme précédemment une signification quantitative en raison de l'incertitude du point B, mais qui suffira pour interpréter qualitativement les courbes $\log C_S = f\left(\frac{1}{\epsilon_x}\right)$.

Pour cela il faut tenir compte de la dimension des ions et de la constante diélectrique effective ϵ_{sx} elle-même fonction de la concentration.

La complexité des phénomènes interdit tout raisonnement quantitatif. On peut admettre que $\epsilon = f(c)$ a une pente nettement moins forte dans les milieux riches en alcool puisque les molécules d'alcool sont moins polaires; d'autre part, on ne connaît pas les rayons ioniques en solution saturée, mais il semble d'après les résultats des chapitres précédents, que leur évolution en fonction de x suit la même loi qu'en solution diluée, ce qui nous permet d'examiner qualitativement les facteurs de solubilité.

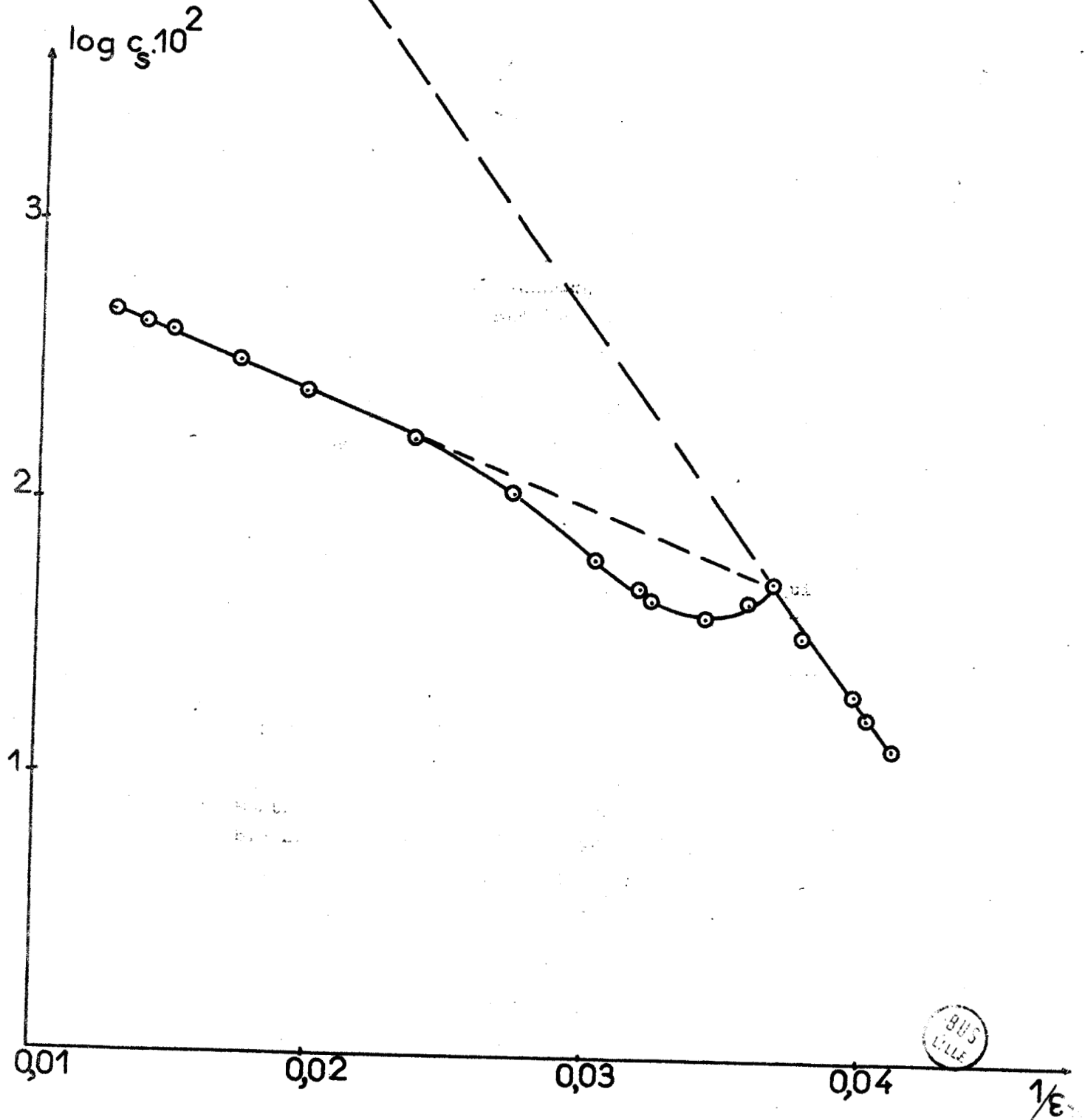
- a) $x = 0$ L'ion Na^+ solvaté, Na_S^+ , est nettement plus volumineux que K_S^+ . A même constante diélectrique, C_{NaI} est supérieur à C_{KI} . Ceci reste vrai si l'on tient compte des dépressions diélectriques.
- b) $0 < x < 0,7$. Le rayon des cations croît, celui de l'anion reste sensiblement constant. Si cette situation favorise la solubilité, l'abaissement de constante diélectrique a un effet contraire. L'influence de cette dernière est prépondérante. Si la solubilité de NaI décroît moins vite, c'est que le rayon de Na_S^+ reste supérieur à celui de K_S^+ dans tout le domaine et que la constante effective ϵ_{sx} varie moins pour NaI que pour KI.
- c) $x = 0,7$. Pour la raison qui vient d'être évoquée, la solubilité de KI devient très faible, alors que celle de NaI reste importante. D'autre part nous remarquons que les deux cations ont atteint leur rayon maximum (fig.5).
- d) $x > 0,7$. Le rayon de l'anion I^- croît fortement ; comme celui de Na^+ est grand, l'influence de la constante diélectrique est faible. Celui de K^+ est plus faible. La constante diélectrique joue, dans ce dernier cas, un rôle prédominant. C_S décroît rapidement.

2). - Cas de l'Acétate de Sodium :

L'acétate de sodium est un cas particulier intéressant (fig.37) : La première partie de la courbe montre une variation linéaire régulière de la solubilité. Lorsque $\frac{1}{\epsilon_x}$ atteint la valeur $2,4 \times 10^{-2}$ ce qui correspond approximativement à $x = 0,38$, on observe une déviation négative par rapport à la linéarité. On peut attribuer ceci à une solvatation selective et discontinue de l'anion. En effet la cassure sur la courbe $r_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = f(x)$ (fig..5),

FIG. 37

NaCH3CO2H2O.C2H5OH $\log c_s$



BUS
LILLE

cassure que l'on observe pour un rayon identique à celui dans l'eau, nous suggère une solvatation sélective par l'eau jusqu'à une valeur de $x = 0,75$. Outre que le rayon est inférieur à ce qu'il serait si la solvatation par l'alcool était progressive (fig. 25, courbe pointillée), la dépression diélectrique est probablement plus forte (la solvatation par l'eau peut l'expliquer), ce qui va dans le sens d'une diminution de solubilité.

Lorsque le retard de solvatation est rattrapé, nous obtenons un point solubilité qui se replace sur la droite d'origine. Il est remarquable que le minimum de solubilité coïncide avec le point où la phase solvatation par l'eau s'arrête ($x = 0,75$, fig. 5) et le maximum sensiblement avec le point de raccordement de la courbe pointillée théorique de solvatation progressive de l'anion.

La dernière partie de la courbe peut s'expliquer comme en d).

On peut se demander pourquoi l'acétate dont la somme des rayons est supérieure à celle de NaI n'est pas plus soluble. La réponse est sans doute que les rayons de STOKES mesurés se rapportent à des ions supposés sphériques ce qui n'est certainement pas le cas pour AcO^- et seule l'évolution du rayon de STOKES reste une grandeur comparative.

Ces quelques remarques ne prétendent pas résoudre le problème très complexe de la solubilité, mais simplement faire ressortir quelques modestes éléments de solution.

Si nos conclusions sont valables, toute déviation à la loi linéaire est due à une anomalie dans la continuité de la solvatation.

CHAPITRE VI



CRISTALLISATION de l'IODURE de POTASSIUM
et de l'ACETATE de SODIUM dans les MELANGES
EAU-ETHANOL

I. - DONNEES EXPERIMENTALES PARTICULIERES . -

A. - GENERALITES . -

De nombreuses études sur les phénomènes de cristallisation ont été effectuées dans des solutions aqueuses de divers sels , (54a, 56a, 65a), par contre, on ne possède que très peu de renseignements sur la précipitation à partir des solutions saturées de sels dans les solvants mixtes (25a). Nous avons donc entrepris une étude de la cristallisation à 25° des deux systèmes :

Iodure de Potassium - Eau- Ethanol

Acétate de Sodium - Eau-Ethanol

par ensemencement des solutions sursaturées avec des cristaux tamisés du soluté.

Nous avons limité notre étude à des solutions de fraction $x < 0,6$ pour KI, en raison de la faible solubilité au-delà et $x < 0,35$ dans le cas de NaAcO à cause des anomalies de solubilité évoquées plus haut. La fréquence des cristallisations spontanées d'une part, la dispersion des résultats expérimentaux de l'autre, dispersion courante dans ce genre d'expérimentation (57f, 61c) nécessite des mesures très nombreuses, si l'on veut en tirer des conclusions sûres.

B . - CONDUITE D'UN ESSAI DE CRISTALLISATION . -

(On se reportera pour les détails techniques au chapitre I et à la thèse de P.DEVRAINNE (65a)).

Lorsque l'équilibre solution corps de fond à la température de saturation est atteint, nous arrêtons l'agitation dans le saturateur et nous laissons déposer les cristaux pendant environ 1 heure. Un volume constant ($63,8 \text{ cm}^3$) de solution saturée est prélevé à l'aide d'une pipette préchauffée puis versé dans le vase de cristallisation en équilibre de température avec la solution. Le vase est alors équipé de ses divers accessoires de mesure et d'agitation. Nous élevons alors la température du thermostat de $0,5^\circ$ et nous agitons la solution. Cette surchauffe de quelques heures a pour but de dissoudre tous les germes de cristallisation qui pourraient subsister et de diminuer le risque de cristallisation spontanée lors du refroidissement de la solution.

Puis nous abaissons rapidement la température du thermostat pour sursaturer la solution. La solution, non agitée, se refroidit lentement. Lorsqu'on arrive au voisinage de la température d'équilibre, on met en route l'agitation (980 t/mn) ainsi que l'enregistrement. Quand le nouvel équilibre est atteint, ce qui est indiqué sur l'enregistrement par un palier horizontal, nous ensemençons rapidement la solution. Cet ensemencement (100 ou 200 mg suivant les cas, tamis 120/150) est préalablement mis à équilibre de température au thermostat dont la température est contrôlée avec un thermomètre Roberteau au 1/100.

La température de la solution s'élève rapidement à cause de l'effet thermique dû à la cristallisation. Puis, elle se stabilise et tend vers un palier. Quand le palier est atteint, nous arrêtons la manipulation, nous

enlevons les accessoires et filtrons la solution aussi isothermiquement que possible, pour récupérer les cristaux. Par différence avec la masse d'ensemencement, nous obtenons la masse cristallisée. La sursaturation et les ensemencements sont choisis de telle manière que la cristallisation provoque une élévation de température raisonnable comprise entre $0,03^{\circ}$ et $0,2^{\circ}$. Cette gamme est la plus compatible avec une bonne précision. Pour ce faire, on opère en première approximation par interpolation à x constant entre les valeurs lues sur les isothermes en admettant une variation de solubilité linéaire .

C. - MESURE DE LA CAPACITE CALORIFIQUE DES SOLUTIONS SATUREES . -

La capacité calorifique des solutions saturées varie avec la composition de la solution, il est donc nécessaire de la déterminer dans chaque cas pour pouvoir comparer nos mesures qui portent sur une variation de température.

Dans ce but, nous introduisons dans la solution saturée, une résistance connue de 5,5 ohms qui est reliée à une batterie de grande capacité (2 V, 75 AH). Lorsque la solution agitée à 980t/mn est en équilibre de température, nous faisons débiter la batterie dans la résistance pendant un temps déterminé, en contrôlant la tension. Nous suivons l'évolution de la température par enregistrement. Quand nous arrêtons le chauffage, la température se stabilise , puis nous suivons la courbe de refroidissement de la solution, pour faire les corrections de température.

D. - EXPLOITATION DES COURBES . -

1. - Correction de température :

Les courbes obtenues représentant l'élévation de température en fonction du temps , ne sont pas exploitables directement, il faut tenir compte des

échanges avec le milieu extérieur, d'autant plus importants que la cristallisation est plus lente. Pour obtenir l'élévation de température corrigée, on trace les tangentes à la courbe enregistrée à intervalles réguliers. La valeur de la pente est corrigée en fonction de l'écart avec la température d'équilibre, en se basant sur des essais de refroidissement à $\Delta\theta$ variable. La pente corrigée est proportionnelle à la vitesse réelle. L'intégration graphique de la courbe corrigée en fonction du temps donne l'élévation de température en fonction du temps.

Dans chacun des cas, on peut déterminer le rapport :

$$K = \frac{\text{Masse précipitée}}{\text{Elévation de température corrigée}}$$

2 . - Calcul de la Capacité Calorifique de la Solution :

A partir de l'élévation de température corrigée $\Delta'\theta_1$, nous déterminons la capacité calorifique C de la solution par la formule :

$$C = \frac{V^2}{R} \times \frac{t}{4,18} \times \frac{1}{\Delta'\theta_1} \text{ en calorie/degre}$$

où : V = f.e.m. de la batterie en volts,

t = temps de chauffage en secondes,

R = résistance en ohms ($R = 5,5 \Omega$).

3. - Calcul de la Chaleur de Cristallisation I :

Si $\Delta'\theta_2$ est l'élévation de température corrigée ; m la masse précipitée, K le rapport $\frac{m}{\Delta'\theta_2}$; M = la masse moléculaire du sel, C = la capacité calorifique de l'ensemble solution + vase + accessoires, la chaleur de

cristallisation L est donnée par :

$$L = \frac{C}{K} \times \frac{M}{1\ 000} \text{ en Kcal/mole.}$$

4. - Vitesse de Cristallisation :

A partir de la courbe $\Delta\theta = f(\text{temps})$ corrigée et en utilisant le facteur de corrélation K on détermine la vitesse de cristallisation initiale dans des conditions de sursaturation parfaitement déterminées :

$$\frac{dm}{dt} = K \frac{d\theta}{dt} \quad (54a, 56a)$$

Afin d'obtenir le maximum de précision sur $(d\theta/dt)_0$, nous avons effectué les expériences avec des masses d'ensemencement variables à granulation constante et à des sursaturations différentes. Aussi pour comparer les résultats, nous les ramenons à un même ensemencement (100 mg) et à une même sursaturation en admettant que la formule $\frac{dm}{dt} = kS\Delta M$ (où S représente la surface de l'ensemencement et ΔM la sursaturation), reste valable dans les solvants mixtes. La sursaturation a été déterminée à partir des mesures de solubilité à deux températures différentes. Les mesures de $(dm/dt)_0$ sont la moyenne de quatre ou cinq expériences et les résultats sont exacts à $\pm 2\%$ près si $x < 0,2$ et à ± 3 ou 4% si $x > 0,2$.

II. - CHALEUR DE CRISTALLISATION . -

A. - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Comme la cristallisation est exothermique, les valeurs de L, chaleur de cristallisation, sont comptées négativement.

En portant les valeurs de L exprimées en Kcal/mole de sel cristallisé en fonction de x fraction molaire d'alcool dans le solvant, on

obtient les courbes (fig.38). Toutes deux présentent un minimum situé à $x = 0,35$ pour KI et $x = 0,25$ pour NaAcO. Les valeurs absolues trouvées pour l'acétate sont environ 5 fois plus fortes que celles obtenues pour l'iodure (tableaux V.1 - 2).

B. - INTERPRETATION . -

Celle-ci ne pourra être au mieux que quantitative puisqu'il s'agit de solutions très concentrées.

La cristallisation peut se décomposer en plusieurs processus élémentaires :

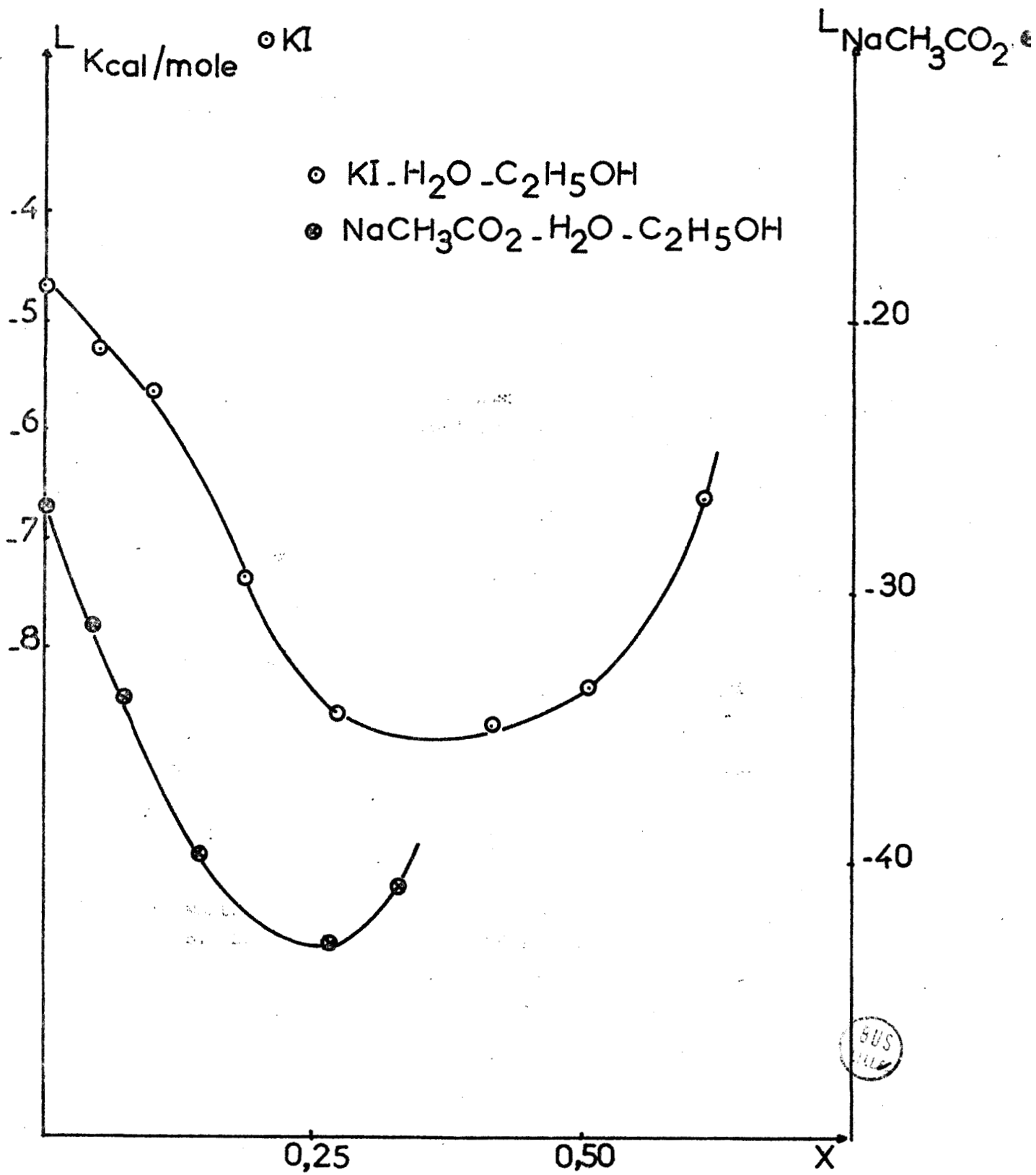
1. *Eloignement des ions de leur distance moyenne en solution saturée à l'infini. Ce processus correspondant à une dilution est endothermique.*
2. *Desolvatation en solution infiniment diluée. Ce processus, endothermique, s'accompagne d'une absorption d'énergie égale à l'énergie de solvatation.*
3. *Passage des ions à l'infini au cristal avec libération de l'énergie réticulaire.*
4. *Réarrangement des couches de solvatation avec formation de liaisons intermoléculaires, phénomène exothermique.*
5. *Hydratation du sel, phénomène exothermique.*

Dans le cas de KI le dernier phénomène est exclu.

C'est sans conteste le bilan énergétique de l'opération 1 qui est le plus difficile à évaluer puisque nous ne savons pas calculer l'interaction ionique

FIG.38

Chaleur de cristallisation $L=f(X)$



en solution saturée.

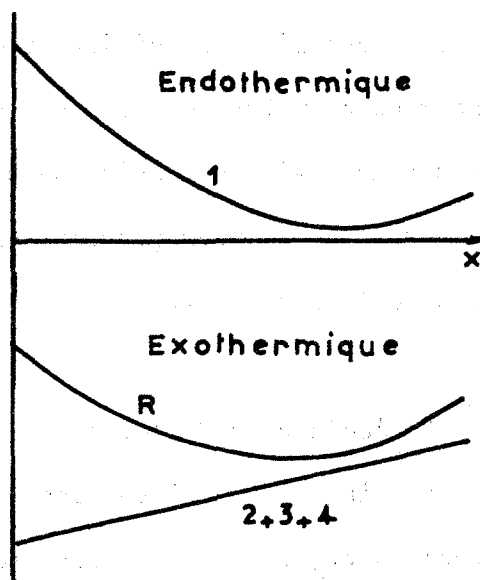
D'autre part l'éloignement à l'infini des ions doit s'accompagner d'un réarrangement du solvant et d'une variation de ϵ .

Enfin si des paires d'ions existent - et c'est certainement le cas dans les solutions où la constante diélectrique est faible - la distance moyenne statistique des ions se trouve raccourcie.

Tout ce que nous croyons pouvoir affirmer, c'est que dans l'évaluation des forces interioniques, la distance entre particules chargées joue un rôle prépondérant.

En conséquence l'énergie nécessaire pour éloigner les ions à l'infini doit décroître, si la concentration décroît, au moins dans les milieux de constante diélectrique élevée. Si cette dernière décroît, l'abaissement de concentration qui conduit normalement à un écartement des particules, peut se traduire, en raison des associations à une diminution de la distance moyenne qui les sépare et l'énergie correspondante peut croître à nouveau.

Si l'on porte cet effet dans le sens positif (endothermique), l'allure présumée de la courbe est celle représentée par 1. Les effets 2 - 3 - 4 correspondent à l'inverse du phénomène de dissolution à dilution infinie.



Il sera plus exothermique pour x faible que pour x élevé. Les effets 2 - 3 - 4 globalement exothermiques sont portés dans le sens négatif. La résultante R est la courbe chaleur de cristallisation.

Si ce raisonnement est exact les résultats expérimentaux montrent que l'association intervient pour des x plus faibles dans le cas de AcONa, dont la constante déterminée en solution infiniment diluée est plus forte que celle de KI.

III. - VITESSE DE CRISTALLISATION . -

A. Résultats Expérimentaux :

Les résultats ont été exprimés en nombre de moles cristallisées dans l'unité de temps à sursaturation molaire constante (6×10^{-2} moles/l) et à masse d'ensemencement constante (0,1 g), ce qui compte tenu du tamisage fixe la surface des germes introduits.

1. Iodure de Potassium :

Les résultats sont consignés dans le tableau V.₃. On voit que la vitesse de cristallisation diminue très rapidement jusqu'à $x = 0,15$ puis plus lentement pour tendre vers une valeur limite faible à partir de $x = 0,4$. Nous avons poursuivi les essais jusqu'à $x = 0,61$, mais la valeur de la vitesse est trop faible pour pouvoir être exploitée valablement. Notre courbe s'arrête donc à $x = 0,417$.

2. Acétate de Sodium :

La vitesse de cristallisation de NaAcO est moins élevée que celle de KI (tableau V.₄), mais la courbe fonction de x a la même allure que la

précédente : décroissance rapide et tendance vers la stabilité pour $x > 0,25$.

B. - Discussion et Interprétation . -

La formule $\frac{dm}{dt} = KS\Delta M$ (65a), avec S = surface de l'ensemencement, ΔM = sursaturation, est valable telle quelle en solution aqueuse à une température donnée. Dans ce cas n'apparaissent ni le facteur viscosité, ni la constante diélectrique, ni les caractéristiques propres des ions qui restent sensiblement constantes .

Si, au contraire, on change de solvant η, ϵ et les caractéristiques des ions tels que solvatation et vitesses de migration changent. Pour arriver à mettre en évidence l'influence de ces nouveaux paramètres il est, bien entendu, nécessaire de maintenir constants S et ΔM non seulement quand le solvant change, mais encore quand on passe d'un sel à un autre. D'autre part, il faut utiliser les mêmes unités pour exprimer la vitesse.

1. - Expression de la Vitesse et Fixation de la Sursaturation :

La vitesse est généralement exprimée en masse cristallisée par unité de temps par, la dérivée $\frac{dm}{dt}$. Si l'on veut comparer les vitesses de deux sels différents, il faut passer aux grandeurs molaires et remplacer $\frac{dm}{dt}$ par $\frac{dn}{dt}$ (tableau V.3).

La sursaturation pour un système sel-eau unique peut être exprimée indifféremment en degrés, grammes de sel cristallisable ou sursaturation relative.

Si au contraire on change de sel, nous pensons qu'il faut comparer les vitesses en les rapportant à un même nombre de moles cristallisables, donc en "sursaturation molaire" (tableau V.3).

2. - Fixation de la Surface d'Ensemencement :

Le problème comporte ici deux alternatives. On peut ramener les résultats à une même surface géométrique ou bien, ce qui paraît plus logique à un même nombre d'ions réels à l'interface cristal-solution. Nous avons calculé les vitesses de KI en moles par unité de temps pour une sursaturation de 6×10^{-2} moles cristallisables et une masse d'ensemencement de 0,1 g recueillie entre les tamis 120/150 (tableau V.3).

Pour NaAcO la sursaturation est la même et les mesures faites avec la même masse d'ensemencement ont été rapportées soit à la même surface géométrique des germes, soit à une surface ionique équivalente.

a) *Résultats ramenés à "une même surface géométrique"* soit m_1 g. la masse de l'ensemencement dans les deux cas. Celui-ci est supposé constitué de cristaux identiques de même géométrie. Par exemple : cristaux cubiques.

Dans le cas de KI, l'ensemencement comporte n_1 cristaux de volume V_1 . Dans le cas de NaAcO, on a n_2 cristaux de volume V_1 (tamisage identique). Si d_1 et d_2 sont les densités respectives des deux sels, on a : $V_1 d_1 n_1 = m_1 = V_1 d_2 n_2$ d'où : $\frac{n_2}{n_1} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{3,13}{1,45} = 2,16$.

Si D représente la dimension moyenne de la maille des tamis utilisés, la surface totale de l'ensemencement est $n_2 \times 6 D^2$ pour l'acétate, et $n_1 \times 6 D^2$ dans le cas de KI.

Les surfaces sont donc dans le rapport $\frac{n_2}{n_1}$. m_1 g. NaAcO ont une surface 2,16 fois plus grande que m_1 g de KI. Toutes les vitesses déterminées avec m_1 g d'ensemencement, sont à diviser par 2,16 pour NaAcO.

b) *Résultats ramenés à un même nombre d'ions à l'interface ("surface ionique équivalente")*.

Dans m_1 g de KI on a $\frac{m_1}{166}$ moles, soit par grain $\frac{m_1}{166} n_1$. Exprimée en ions vrais, cette quantité devient $\frac{m_1 \times 2N}{166 n_1}$ avec N = nombre d'Avogadro.

Par grain de NaAcO, 3 H₂O on a de même : $\frac{m_1 \times 2 N}{136 \times 2,16 n_1}$ ions vrais.
Toujours dans l'hypothèse de cristaux cubiques le rapport du nombre d'ions réels à l'interface solide-solution est :

$$\frac{N_2 \text{ (NaAcO)}}{N_1 \text{ (KI)}} = \frac{\left(\frac{m_1 \times 2 N}{136 \times 2,16 n_1} \right)^{2/3} \times 6 \times 2,16 n_1}{\left(\frac{m_1 \times 2 N}{166 n_1} \right)^{2/3} \times 6 \times n_1}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{(166)^{2/3} \times 2,16}{(136 \times 2,16)^{2/3}} = 1,475$$

Pour comparer les vitesses à "surface ionique équivalente" il faut donc diviser toutes les vitesses trouvées avec $m_1 g$ d'ensemencement par 1,475 pour NaAcO.

Les résultats correspondants figurent dans le tableau V.4.

L'ensemble de ces opérations fixe donc des valeurs de la vitesse de cristallisation où les termes S et ΔM n'interviennent que sous forme de constantes. Pour mettre en évidence les autres paramètres nous avons, dans un premier temps, émis l'hypothèse que la vitesse de cristallisation dépendait de la vitesse de migration des ions et devait varier dans le même sens. Pour ce faire nous avons représenté, pour un même sel $\frac{dN}{dt}$ puis $\log \frac{dN}{dt}$ en fonction de $\log (U + V)$.

Aucun résultat intéressant ne s'est dégagé, ce qui n'est pas surprenant puisque U et V se rapportent à des solutions infiniment diluées.

Il eut été intéressant de connaître la vitesse de migration en solution saturée. Faute d'avoir un tel renseignement, on peut tenter une approche en remarquant que cette vitesse doit croître si la viscosité décroît. Si l'on tenait compte de ce seul facteur, on aurait en appelant par exemple U_x la mobilité du cation dans un milieu de viscosité η et U_0 la mobilité du même cation dans un milieu de viscosité η_0 :

$$U_x = \frac{U_0 \times \eta_0}{\eta}$$

D'autre part, la force d'attraction entre ions croît si la constante diélectrique décroît. Il faut introduire un deuxième correctif de la vitesse de migration et nous avons utilisé le rapport $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{sx}}$ où ϵ_0 est la constante diélectrique du solvant pur, ϵ_{sx} celle de la solution saturée. La variable que nous avons choisi est, en fin de compte, :

$$y = \frac{(U_0 + V_0) \eta_0 \epsilon_0}{\eta \epsilon_{sx}}$$

Nous avons alors porté les valeurs de $\log \frac{dN}{dt} = -f(\log y)$ pour KI à sursaturation molaire constante avec une masse d'ensemencement de 0,1 g (120/150), courbe a. fig. 39. Sur la même figure nous avons représenté en même temps $\log \frac{dN_1}{dt}$ et $\log \frac{dN_2}{dt}$ pour l'acétate. $\frac{dN_1}{dt}$ se rapporte à une même surface géométrique d'ensemencement (courbe b), $\frac{dN_2}{dt}$ à une surface ionique équivalente (courbe c).

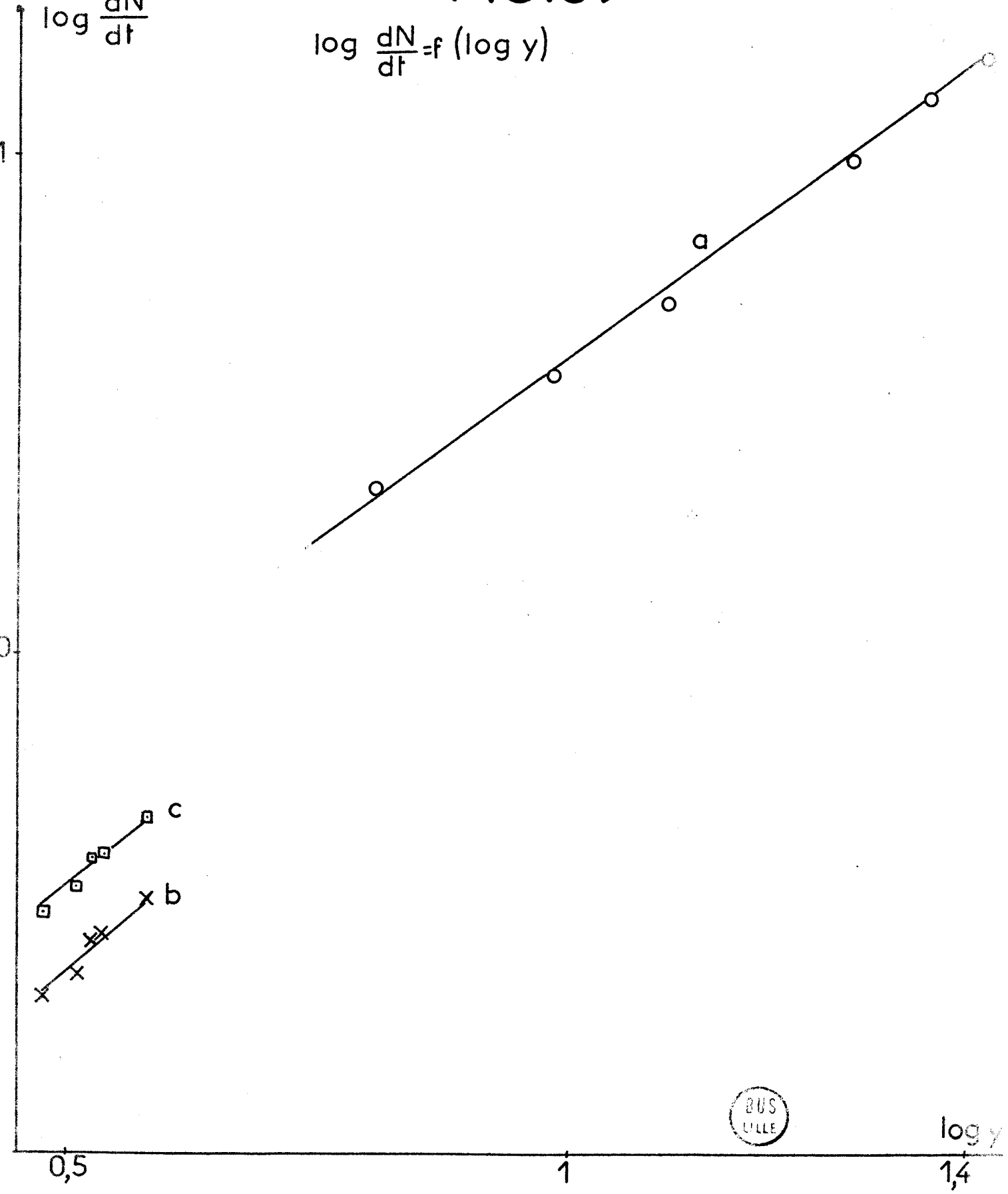
Toutes ces droites ont même pente, mais différent par l'ordonnée à l'origine.

Mais on peut faire remarquer que les cristaux d'ensemencement de KI ont sensiblement la forme de cubes et que les cristaux de NaAcO sont plutôt

FIG. 39

$$\log \frac{dN}{dt} = f(\log y)$$

$\log \frac{dN}{dt}$



BUS
LILLE

$\log y$

sphériques. Or nous avons supposé que les deux ensemencements étaient constitués de cubes de même dimensions.

Si nous comparons une sphère de diamètre D à un cube d'arête D la surface de la sphère est 1,9 fois plus faible que celle du cube. Si la densité ionique superficielle reste la même le nombre d'ions en contact avec la solution sera à diviser par 1,9. Pour ramener à une "surface ionique équivalente" il faut alors multiplier les vitesses de cristallisation de l'acétate par le facteur $f = 1,9$. Expérimentalement on constate que la différence d'ordonnée à l'origine pour la courbe c est voisine de 0,3, ce qui correspond à un facteur f voisin de 2.

Il est donc parfaitement concevable que la courbe c soit en réalité dans le prolongement de a ce qui n'est guère possible pour b .

La conclusion est que c'est probablement la "surface ionique équivalente" qui est la véritable critère de surface et il apparaît de plus possible que la loi de vitesse soit une loi unique de type :

$$v = b y^a \times S \times \Delta N$$

Il est évident que pour confirmer une telle loi qui nous paraît séduisante dans sa simplicité, il serait nécessaire de disposer de nombreux autres résultats.

Son importance pratique n'échappera à personne, puisque permettant d'agir sur la vitesse par les termes η et ϵ on doit pouvoir, soit orienter la cristallisation vers la formation de gros cristaux, soit vers celle de "fines" (65a). L'influence des termes U_0 et V_0 qui dépendent entre autres de la solvataion avait déjà été reconnue implicitement dans un travail qui a mis en évidence une augmentation de la vitesse de cristallisation, grâce à une solvataion concurrentielle (57e). Le lecteur se rendra

facilement compte de l'énorme masse de travail que suppose une généralisation expérimentale et qui ne peut être fournie dans le cadre d'une seule thèse.

RÉSUMÉ et CONCLUSION



Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés physicochimiques de solutions saturées dans les solvants mixtes eau-alcool, dans lesquels la fraction molaire d'alcool varie entre 0 et 1. Les mesures ont été effectuées à concentration variable, depuis les solutions infiniment diluées jusqu'aux solutions saturées, dans le but de mieux comprendre le phénomène de solubilité et celui de cristallisation.

Deux électrolytes ont été choisis plus particulièrement en raison de leur solubilité non négligeable dans l'éthanol. L'un d'eux est l'iodure de potassium. L'ion potassium est connu comme étant destructurant et les deux ions sont réputés être peu solvatés dans l'eau.

L'autre est l'acétate de sodium dont le cation, fortement solvaté n'est pas destructurant.

Quelques autres sels ont été examinés pour renforcer nos conclusions : KCl, KBr, NaI. La mesure des chaleurs de dissolution à grande dilution, des rayons ioniques et de la viscosité des solutions de KI montre qu'il existe deux régions pour une fraction molaire d'alcool $x \neq 0,8$ et surtout $x \neq 0,1$ où le solvant eau-éthanol est fortement structuré, ce qui influe sur la solvation des ions.

Cette solvation est hétérosélective : l'alcool sature rapidement le cation ($x \neq 0,7$) la solvation anionique reste essentiellement aqueuse dans un vaste domaine de fraction molaire.

La comparaison entre les valeurs de a_K distance minimum d'approche et $\sum r_i$, somme des rayons ioniques en solution, selon STOKES, montre que non seulement AcO^- et Na^+ , mais K^+ et I^- sont solvatés dans l'eau. Il en est de même dans les solvants mixtes sauf pour I^- si $x \neq 0,2$. La comparaison entre a_K et $\sum r_i$ semble être un moyen efficace pour atteindre les rayons vrais.

Les solutions à concentration variable constituent une transition entre la première partie du travail et les mesures de solubilité et de cristallisation. Y sont examinées la viscosité et la conductivité. Une explication qualitative des courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ y est donnée pour les deux électrolytes. Les anomalies dans le cas de AcONa sont comparées aux anomalies de la courbe de solubilité.

Les résultats obtenus sont compatibles avec l'hypothèse que le rayon de l'ion solvaté est approximativement le même en solution saturée et en solution diluée.

En utilisant l'équation de WISHAW-STOKES pour des solutions saturées de KI dans deux solvants différents, on constate que la courbe théorique se rapproche beaucoup de la courbe expérimentale dans les solutions très diluées et les solutions très concentrées (et que, de plus les paramètres a_K qui interviennent sont proches de la somme des rayons ioniques en solution infiniment diluée). Les mesures de tension de vapeur peuvent s'accorder avec les conclusions précédentes.

Deux isothermes de solubilité complètes dans le ternaire eau-sel alcool ont été établies pour chacun des sels, ainsi qu'une isotherme pour: KCl, KBr, NaI.

En portant le logarithme de la concentration à saturation en fonction de $\frac{1}{\epsilon_x}$ où ϵ_x désigne la constante diélectrique du solvant pur, on obtient généralement deux ou plusieurs droites. Admettant qu'en solution diluée $\epsilon_x \neq \epsilon_{sx}$ constante effective de la solution saturée, nous avons émis l'hypothèse que la loi : $\log c_{sat} = \frac{a}{\epsilon} + b$ pouvait être considérée comme générale, à condition de faire figurer dans l'expression ϵ_{sx} . Le fait que les valeurs de ϵ_{sx} calculées à partir de cette loi pour les solutions aqueuses saturées sont en accord avec les valeurs tirées de la bibliographie donnent une certaine consistance à cette hypothèse, par

ailleurs logique. Les particularités de la solubilité de AcONa sont expliquées sur cette base et en faisant appel aux rayons ioniques.

Enfin sont abordées les mesures de chaleur et de vitesse de cristallisation. Les premières sont expliquées qualitativement sur la base d'un modèle analogue à celui utilisé pour les chaleurs de dissolution. La vitesse de cristallisation est reliée aux mobilités ioniques en faisant intervenir une correction de viscosité et de constante diélectrique. Ceci permet d'aboutir à une loi simple valable pour chacun des sels pris isolément mais qui semble, en fait, générale. Cependant nous la considérons, pour le moment, comme limitée faute d'avoir suffisamment d'exemples d'application .

BIBLIOGRAPHIE



1907 :

- a. E. BOSE. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* A 58, (1907), 585.
- b. H. E. ARMSTRONG et J. V. EYRE *Proc. Roy. Soc. (London) Série A.* 79 (1907) 569.

1920 :

- a. M. BORN. *Z. Physik* 1 (1920) 45.

1925 :

- a. J. D. JENKINS. *J. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925) 903.

1927 :

- a. SCOTT et FRAZIER. *J. Phys. Chem.* 31 (1927) 462.

1929 :

- a. G. JONES et M. DOLE. *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 2950.

1930 :

- a. COPLEY , MURRAY-RUST et HARTLEY.
J. Chem. Soc. 137 (1930) 2492.

1931 :

- a. H. LUNG et N. BJERRUM. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 64 (1931) 210.

1932 :

- a. D. A. MAC-INNES et T. SHEDLOVSKY.
J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 1429.
- b. H. FALKENHAGEN. *Physik. Z.* 33 (1932) 140.

1933 :

- a. J. BERNAL et R. FOWLER. *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515.
- b. HILL, WILSON et BISHOP. *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 521.
- c. R. FLATT et A. JORDAN. *Helv. Chim. Acta.* 16 (1933) 49.

1934 :

- a. L. C. CONNELL, R. T. HAMILTON et J. A. BUTLER.
Proc. Roy. Soc. (London) série A,
147 (1934) 418.

1935 :

- a. W. ZACHARIASEN. *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 158.
- b. G. AKERLOF et H. E. TURCK. *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 1746.

1936 :

- a. N. A. SHALBEROV et V. V. OSTRAUMOV. *J. Phys. Chem. U.S.S.R.* 7 (1936) 552.

1939 :

- a. J. CORDEBART. *J. Pharm. Chim.* 30 (1939) 263.

1945 :

- a. H. S. FRANK et M. W. EVANS. *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 507.

1948 :

- a. J. B. HASTED, D. M. RITSON et C. H. COLLIE.
J. Chem. Phys. 16 (1948) 1.

1950 :

- a. J. LENNARD-JONES et J. POPLE. *Proc. Roy. Soc. (London) série A,* 202
(1950) 166.

- b. R. MECKE. *Disc. Faraday. Soc.* 9 (1950) 161.
c. G. KORTÜM et A. WELLER. *Z. Naturforschg.* 5a (1950) 598.
d. B. OWEN et H. ZELDES. *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1083.
- 1951 :
- a. P. PASCAL. *L'individu physico-chimique*
Masson Ed. Paris (1951).
- 1952 :
- a. E. FORSLIND. *Acta Polytech.* 115(9) (1952).
b. H. GUERIN. *Traité de Manipulation et d'Analyse*
des gaz. Masson Ed. Paris (1952).
c. H. FALKENHAGEN, M. LEIST et G. KELBG.
Ann. Physik (Leipzig) (6) 11(1952)51.
- 1953 :
- a. J. SAXTON et J. LANE. *Trans. Faraday. Soc.* 49 (1953) 86.
b. R. E. JERVIS, D. R. MUIR, J. P. BUTLER et A. R. GORDON.
J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 2855.
- 1954 :
- a. A. CHRETIEN, J. HEUBEL et P. TRIMOLE.
C. R. Acad. Sc. 239 (1954) 814.
b. B. F. WISHAW et R. H. STOKES. *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2065.
c. R. GURNEY. *Ionic Processes in Solution*
Mc Graw-Hill . New-York (1954).
- 1955 :
- a. M. KAMINSKY. *Z. Physik Chem.* 5 (1955) 154.
- 1956 :
- a. A. CHRETIEN et J. HEUBEL. *C. R. Acad. Sc.* 242 (1956) 2837.
b. M. L. MILLER. *J. Phys. Chem.* 60(1956) 189.

- c. A. CAMPBELL, G. DEBUS et E. KARTZMARK.
Canad. J. Chem. 34 (1956) 1232.

1957 :

- a. M. KAMINSKY. Disc. Faraday. Soc. 24(1957)171.
b. O. SAMOÏLOV. Disc. Faraday. Soc. 24(1957) 141-216.
c. H.S. FRANK et W.Y. WEN. Disc. Faraday. Soc. 24(1957) 133.
d. F.E. HARRIS et C.T. O'KONSKI. J. Phys. Chem. 61 (1957) 310.
e. M. GOUPIL. D.E.S. Paris (1957).

1958 :

- a. A. CAMPBELL et W. PATERSON. Canad. J. Chem. 36 (1958) 1004.
b. H. HARNED et B. OWEN. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. Reinhold Publishing Corporation, New-York, (1958).
c. H. STREHLOW et H.M. KOEPP. Z. Electrochem. 62 (1958) 373.
d. J.F. CHAMBERS. J. Phys. Chem. 62 (1958) 1136.
e. G. L. KOBUS. Referat. Zhur. Khim. (1958).
f. H. NEELS. Freiburger Forsch. A. 123(1958)405.
g. R.M. FUOSS. J. Amer. Chem. Soc. 80(1958)5059.

1959 :

- a. J. POPLÉ, W. SCHNEIDER et H. BERNSTEIN.
High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. Mac Graw-Hill, New-York (1959).

1960 :

- a. E. et G. DARMOIS. Electrochimie Théorique. Masson Ed. Paris (1960).
b. J. TIMMERMANS. The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in concentrated solutions. Vol. 4, Interscience Publishers, Inc., New-York, (1960).

- c. R.L.KAY. *J.Amer.Chem.Soc.* 82 (1960) 2099.
- d. J.HEUBEL et D.COUBE. *C.R.Acad.Sc.* 250 (1960) 1058.

1961 :

- a. S.GORBACHEV et V.KONDRAT'EV. *Tr.Mosk.Khim.Fekhnol.Inst.* N° 32 (1961), 100.
- b. B.DEVALLEZ. *D.E.S. Lille* (1961).
- c. L.MALICKO. *Magyar.Fiz.Folyvirat.* t.9. (1961) 415.
- d. *HANDBOOK of Chemistry* 10° ed.(1961).

1962 :

- a. V.F.SERGEEVA et M.A.MISCHENKO. *Zur.obs.Chim.* 32 (1962) 676.
- b. J.O.WEAR, C McNULLY et E.AMIS. *J.Inorg.Nuclear. Chem.* 20(1962)100.
- c. M.BERGQVIST et E.FORSLIND. *Acta Chem.Scand.* 16 (1962)2069.
- d. G.NEMETHY et H.SCHERAGA. *J.Chem.Phys.* 36 (1962) 3382.
- e. J.THOMAS. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 24(1962)1477.
- f. H.BRUSSET et M.KIKINDAI. *Bull.Soc.Chim.* (1962)1150.

1963 :

- a. H.S.FRANK. *Solvation Phenomena. Symp.Reprints.* 1(1963)6.
- b. L.B.MAGNUSSON. *J.Chem.Phys.* 39 (1963)1953.
- c. J.HEUBEL, B.VANDORPE, ET B.DEVALLEZ. *Bull.Soc.Chim.* (1963) 531.

1964 :

- a. G.NEMETHY et H.SCHERAGA. *J.Chem.Phys.* 41 (1964) 680.
- b. P.SOUCRAY. *Thermodynamique chimique.* Masson Ed. Paris (1964).
- c. J.L.KAVENAU. *Water and Solute -Water Interactions"* Holden Day, Inc, San Francisco.(1964)58

1965 :

- a. P. DEVRAINNE. Thèse, Lille (1965).
- b. B. CONWAY, R. VERRALL et J. DESNOYERS. *Z. Phys. Chem.* 230 (1965) 157.
- c. J. L. HAWES et R. L. KAY. *J. phys. Chem.* 69 (1965) 2420.
- d. R. A. ROBINSON et R. H. STOKES. *Electrolyte Solutions*. 2nd. ed. Academic Press, New-York, (1965).
- e. P. SOUCHAY. *Etude de l'hydratation des ions Colloques Nationaux du CNRS - Bordeaux : sept. (1965).*
- f. O. SAMOÏLOV. *Structure of aqueous electrolyte solutions and hydration of ions - Consultants Bureau, New-York. (1965).*

1966 :

- a. G. NANCOLLAS. *Interactions in electrolyte solutions Elsevier Publishing, New-York (1966).*
- b. F. FRANKS et D. J. IVES. *Quart. Rev. (London)* 20 (1966) 1.
- c. KORTÜM. *Lehrbuch der Electrochemie - Verlag Chemie 4.*
- d. WATANABLE, AKIRA. *Kagaku. Kogaku* 30 (1966) 788.

1967 :

- a. R. L. KAY. *Amer. Chem. Soc. Div. Water Waste Chem* 7 (1967) 15.
- b. J. GREYSON. *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2210.
- c. B. BRUN. Thèse, Montpellier (1967).
- d. J. MOLENAT. Thèse, Montpellier (1967).
- e. R. M. FUOSS, et K. L. HSIA. *Proc. Natl. Acad. Sc. U.S.* 57 (1967) 1550 - 1818.
- f. O. SPIVEY et T. SHEDLOVSKY. *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2165.
- g. J. P. BADIALI, H. CACHET et J. C. LESTRADE. *J. Chim. Phys.* 64 (1967) 1350.

1968 :

- a. YING CHECH CHIU et R. M. FUOSS. *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4123.

- b. H. DELEPIERRE. D.E.A. Lille (1968).
- c. R. KAY, G. CUNNINGHAM et D. EVANS. *Hydrogen Bonded Solvent Syst. Proc. Symp.* (1968) 240.
- d. G. DELESALLE, P. DEVRAINNE et J. HEUBEL. C.R. Acad. Sc. 267 (1968) 1464.
- e. R.M. FUOSS. *Rev. Pure and Appl. Chem.* 18 (1968) 125.

1969 :

- a. J. DESNOVERS et C. JOLICOEUR. *Modern Aspects of Electrochemistry - N°5, Plenum Press* (1969).
- b. J. SALVINIEN, B. BRUN et J. MOLENAT. *J. Chim. Phys.* N° spécial - Octobre 1969, p. 19.
- c. G. EBERT et J. WENDORFF. *Kolloid Z. Z. Polym.* 230 (1969) 255.
- d. A. DILL et O. POPOVYCH. *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 156.
- e. B. MARIN. *Rapport CEA, R-3775* (1969).
- f. L. PAULING. *Hydrogen Bonding - Pergamon Press New-York*, (1969).
- g. G. DELESALLE, P. DEVRAINNE et J. HEUBEL. C.R. Acad. Sc. 268 (1969) 553.
- h. J. P. DEMEY et J. M. HOCHART. D.E.A. Lille (1969).
- i. J. C. LAFANECHERE et J. P. MOREL. C.R. Acad. Sc. 268 (1969) 1222.
- j. B. BRUN, M. SERVENT et J. SALVINIEN. C.R. Acad. Sc. 269 (1969) 1.
- k. R. FERNANDEZ-PRINI. *Trans. Faraday. Soc.* 65 (1969) 3311.
- l. J. CHIMIE PHYSIQUE N° Spécial octobre (1969).

1970 :

- a. E. AMIS et J. CASTEL. *J. Electro. Soc.* 117 (1970) 213.
- b. B. R. BRESLAU et I. F. MILLER. *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1056.
- c. G. J. JANZ, B. G. OLIVER, G. R. LAKSHMINARAYANAN et G. E. MAVER. *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1285.
- d. L. S. FRANKEL, C. H. LANGFORD et T. R. STENGLE. *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1376.
- e. F. J. MILLERO. *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 356.

TABLEAUX



- . TABLEAU I.1 . -

Chaleur de dissolution de KI dans $H_2O - C_2H_5OH$;

X	$\Delta H_{Kcal.}$	X	$\Delta H_{Kcal.}$
0	9,96	0,37	8,25
0,041	11,72	0,47	7,05
0,089	12,58	0,61	6,09
0,143	12,45	0,78	6,0
0,207	11,18	0,87	5,58
0,281	9,90	0,95	4,08

- . TABLEAU I.2 . -

KI - $H_2O - C_2H_5OH$ 25°



X	Λ_0	η_0	Λ_0	η_0	λ_0 K^+	λ_0 I^-	λ_0	η_0 K^+	λ_0	η_0 I^-
0	150,83	0,00894	1,349		73,90	76,77		0,661		0,687
0,05	105,611	0,0143	1,510		47,31	58,30		0,676		0,834
0,099	80,00	0,0192	1,536		34,30	45,70		0,660		0,878
0,188	61,221	0,0231	1,414		23,45	37,77		0,542		0,872
0,269	54,742	0,0240	1,314		19,16	35,58		0,460		0,854
0,417	49,51	0,0215	1,064		14,36	35,15		0,309		0,756
0,505	48,53	0,0197	0,956		13,65	34,88		0,269		0,687
0,61	48,982	0,0175	0,857		14,68	34,30		0,257		0,600
0,715	49,65	0,0154	0,765		16,30	33,35		0,251		0,514
0,815	50,04	0,0136	0,680		18,26	31,78		0,248		0,432
0,902	50,19	0,0122	0,612		20,42	29,77		0,249		0,363
1	50,75	0,01096	0,556		23,59	27,16		0,257		0,298

-. TABLEAU I.3 . -

Mesures de viscosité : KI - H₂O - C₂H₅OH 25°
 X = 0 $\eta_0 = 0,8937$

$C_{m/l}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,1	0,181	0,889	- 0,005	1,012
0,153	0,277	0,887	- 0,008	1,018
0,305	0,557	0,879	- 0,017	1,036
0,738	1,378	0,856	- 0,043	1,087
1,411	2,725	0,834	- 0,067	1,166
2,049	4,09	0,823	- 0,080	1,242
2,654	5,49	0,828	- 0,074	1,311
3,206	6,84	0,836	- 0,065	1,376
3,72	8,17	0,861	- 0,037	1,436
5,1	12,26	0,930	+ 0,040	1,595
6,21	16,06	1,061	+ 0,187	1,727

-. TABLEAU I.4 . -

X = 0,05 $\eta_0 = 1,430$

$C_{m/l}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,317	0,638	1,310	- 0,084	1,016
0,629	1,286	1,255	- 0,122	1,054
1,227	2,581	1,185	- 0,172	1,126
1,780	3,867	1,147	- 0,198	1,189
2,292	5,117	1,128	- 0,211	1,250
2,797	6,42	1,108	- 0,225	1,310
3,27	7,71	1,112	- 0,222	1,365
4,016	9,91	1,132	- 0,208	1,453
4,68	12,04	1,175	- 0,178	1,531
5,31	14,18	1,255	- 0,122	1,605



- . TABLEAU I. 5 . -

$X = 0,0995$

$\eta_0 = 1,920$

C_m/ℓ	$C_m/100m$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,162	0,352	1,796	- 0,065	0,986
0,25	0,544	1,766	- 0,081	0,996
0,297	0,648	1,746	- 0,091	1,002
0,726	1,618	1,628	- 0,151	1,054
1	2,279	1,585	- 0,175	1,078
1,403	3,24	1,527	- 0,205	1,133
2,281	5,53	1,427	- 0,256	1,236
3,094	7,86	1,386	- 0,278	1,332
3,588	9,376	1,399	- 0,272	1,391
4,183	11,327	1,412	- 0,264	1,462
4,64	12,97	1,430	- 0,255	1,514

- . TABLEAU I. 6 . -

$X = 0,188$

$\eta_0 = 2,315$

C_m/ℓ	$C_m/100m$ solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,202	0,505	2,208	- 0,046	0,964
0,296	0,744	2,176	- 0,060	0,974
0,578	1,474	2,076	- 0,104	1,009
0,861	2,227	1,983	- 0,143	1,042
1,140	2,997	1,947	- 0,158	1,074
1,678	4,547	1,854	- 0,198	1,137
2,17	6,05	1,801	- 0,221	1,194
3,06	8,98	1,764	- 0,237	1,300
3,358	10,05	1,771	- 0,234	1,335
3,590	10,84	1,784	- 0,229	1,366



- . TABLEAU I. 7 . -

$X = 0,269$ $\eta_0 = 2,400$

$C_{m/\ell}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,285	0,807	2,228	- 0,072	0,948
0,560	1,609	2,169	- 0,096	0,982
1,088	3,218	2,035	- 0,152	1,044
1,571	4,770	1,993	- 0,169	1,102
2,030	6,329	1,954	- 0,186	1,156
2,470	7,890	1,943	- 0,190	1,209
2,740	8,912	2,000	- 0,166	1,240

- . TABLEAU I. 8 . -

$X = 0,417$ $\eta_0 = 2,150$

$C_{m/2}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,145	0,494	2,108	- 0,018	0,894
0,284	0,972	2,077	- 0,034	0,914
0,822	2,892	2,012	- 0,064	0,980
1,342	4,861	2,019	- 0,062	1,042
1,592	5,842	2,046	- 0,048	1,073
1,725	6,409	2,085	- 0,031	1,085

- . TABLEAU I. 9 . -

$X = 0,505$ $\eta_0 = 1,970$

$C_m / \text{ l }$	$C_m / 100m \text{ de solvant}$	$\eta \text{ c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,213	0,806	1,922	- 0,024	0,884
0,349	1,329	1,921	- 0,024	0,902
0,689	2,669	1,944	- 0,013	0,944
0,947	3,718	1,955	- 0,008	0,976
1,215	4,831	1,984	+ 0,007	1,009
1,404	5,633	2,024	+ 0,027	1,034

- . TABLEAU I. 10 . -

$X = 0,61$ $\eta_0 = 1,750$

$C_m / \text{ l }$	$C_m / 100m \text{ de solvant}$	$\eta \text{ c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,248	1,046	1,777	+ 0,015	0,872
0,486	2,073	1,800	+ 0,028	0,903
0,715	3,088	1,834	+ 0,048	0,931
0,833	3,618	1,846	+ 0,054	0,946
1,016	4,431	1,917	+ 0,095	0,973



- . TABLEAU I. 11 . -

$$X = 0,715$$

$$\eta_0 = 1,540$$

$C_{m/l}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,245	1,144	1,594	0,035	0,856
0,379	1,779	1,626	0,056	0,873
0,492	2,324	1,642	0,066	0,887
0,718	3,392	1,760	0,143	0,914

- . TABLEAU I. 12 . -

$$X = 0,815$$

$$\eta_0 = 1,360$$

$C_{m/l}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,109	0,553	1,408	0,035	0,826
0,208	1,055	1,464	0,076	0,839
0,353	1,798	1,564	0,150	0,860

- . TABLEAU I. 13 . -

$$X = 0,902$$

$$\eta_0 = 1,220$$

$C_{m/l}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,096	0,521	1,289	0,056	0,812
0,205	1,124	1,395	0,143	0,823

- . TABLEAU I. 14 . -

$$X = 1$$

$$\eta_0 = 1,096$$

$C_{m/l}$	$C_{m/100m}$ de solvant	$\eta_{c.p.}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	d
0,056	0,330	1,120	0,022	0,796
0,096	0,561	1,189	0,085	0,802



-. TABLEAU II.1 . -

X	KI					NaI				
	Λ_0	t_{I^-}	t_{K^+}	λ_{I^-}	λ_{K^+}	Λ_0	t_{I^-}	t_{Na^+}	λ_{I^-}	λ_{Na^+}
0	150,83	0,509	0,490	76,77	73,90	126,974	0,605	0,395	76,82	50,15
0,033						102,03	0,637	0,363	65,00	37,03
0,05	105,611	0,552	0,448	58,3	47,31					
0,093						71,467	0,660	0,340	47,17	24,30
0,099	80,00	0,572	0,428	45,70	34,3					
0,142						60,143	0,671	0,328	40,38	19,76
0,188	61,221	0,617	0,383	37,77	23,45					
0,235						51,787	0,705	0,295	36,51	15,28
0,269	54,742	0,650	0,350	35,58	19,16					
0,417	49,51	0,710	0,290	35,15	14,36					
0,418						47,345	0,742	0,257	35,14	12,20

-. TABLEAU II.2 . -

KI - H₂O - C₂H₅OH 25°



X	Λ_0	λ_{K^+}	λ_{I^-}	η_0	ν_{K^+}	ν_{I^-}
0	150,83	73,90	76,77	0,00894	1,24	1,19
0,05	105,611	47,31	58,30	0,0143	1,21	0,98
0,099	80,00	34,30	45,70	0,0192	1,24	0,93
0,188	61,221	23,45	37,77	0,0231	1,51	0,94
0,269	54,742	19,16	35,58	0,0240	1,78	0,96
0,417	49,51	14,36	35,15	0,0215	2,65	1,08
0,505	48,53	13,65	34,88	0,0197	3,04	1,19
0,61	48,982	14,68	34,30	0,0175	3,19	1,36
0,715	49,650	16,30	33,35	0,0154	3,26	1,59
0,815	50,04	18,26	31,78	0,0136	3,29	1,89
0,902	50,19	20,42	29,77	0,0122	3,29	2,25
1	50,75	23,59	27,16	0,01096	3,19	2,75

- . TABLEAU II. 3 . -

X	Λ_0	λ_0 Na ⁺	λ_0 CH ₃ CO ₂ ⁻	η_0	$\Lambda_0 \eta_0$	$\lambda_0 \eta_0$ Na ⁺	$\lambda_0 \eta_0$ CH ₃ CO ₂ ⁻	μ Na ⁺	μ CH ₃ CO ₂ ⁻
0	91,363	50,15	41,21	0,00894	0,817	0,448	0,368	1,83	2,22
0,076	56,755	26,75	30,00	0,0170	0,965	0,455	0,510	1,80	1,60
0,162	43,195	18,70	24,49	0,0224	0,967	0,419	0,548	1,95	1,64
0,246	38,306	14,72	23,58	0,0239	0,915	0,352	0,563	2,33	1,45
0,381	36,111	12,23	23,88	0,0222	0,803	0,271	0,530	3,02	1,55
0,504	36,204	12,40	23,80	0,0197	0,713	0,244	0,469	3,35	1,75
0,69	38,136	14,10	24,04	0,0159	0,606	0,224	0,382	3,65	2,14
0,761	39,859	15,30	24,56	0,0145	0,578	0,222	0,356	3,69	2,30
0,82	38,70	16,55	22,15	0,0135	0,522	0,223	0,299	3,67	2,74
0,84	38,691	16,97	21,72	0,0132	0,510	0,224	0,287	3,65	2,80
0,877	39,100	17,70	21,40	0,0125	0,489	0,221	0,267	3,70	3,00
0,944	40,144	19,15	21,00	0,116	0,466	0,222	0,243	3,69	3,36
1	41,324	20,30	21,02	0,01096	0,453	0,222	0,230	3,69	3,55



-. TABLEAU II.4 . -

KI - H₂O - C₂H₅OH 25°

X	a _k	Σn _i	K _A	log K _A	ε	100/ε	n _{K⁺v}	n _{I⁻v}
0	3,6	2,43	0,2	- 0,70	78,54	1,27	2,88	2,77
0,05	4,8	2,19	1,78	0,25	71,7	1,39	2,81	2,28
0,099	5,3	2,17	2,55	0,40	65,5	1,53	2,88	2,16
0,188	5,7	2,45	3,4	0,53	56,5	1,77	3,51	2,18
0,289	6,4	2,74	4	0,60	50,0	2,0	4,14	2,23
0,417	7,6	3,73	7,6	0,884	40,5	2,47	6,16	2,51
0,505	8,6	4,23	12	1,08	36,5	2,74	7,07	2,77
0,61	9,5	4,55	22,6	1,35	32,7	3,06	7,42	3,16
0,715	10,8	4,85	36,2	1,56	30	3,33	7,58	3,70
0,815	12	5,18	49	1,69	27,5	3,64	7,65	4,39
0,902	12,75	5,54	67	1,826	25,8	3,87	7,65	5,23
1	13,8	5,94	104	2,01	24,3	4,11	7,65	6,39

-. TABLEAU II.5 . -

NaCH₃CO₂ - H₂O - C₂H₅OH 25°

X	a _k	Σn _i	K _A	log K _A	ε	100/ε	n _{Na⁺v}	n _{CH₃CO₂⁻v}
0	4,4	4,05	1,04	0,019	78,54	1,27	4,07	4,93
0,076	5,1	3,40	2,67	0,426	68,3	1,46	4,00	3,56
0,162	6,3	3,44	6,9	0,838	59,1	1,69	4,33	3,31
0,246	6,7	3,78	7,6	0,894	51,8	1,93	5,18	3,22
0,381	8,7	4,56	23,4	1,37	42,5	2,35	6,71	3,42
0,504	10,1	5,10	40	1,60	36,2	2,76	7,44	3,89
0,69	11,6	5,79	92	1,96	30,8	3,24	8,11	4,75
0,761	13,4	5,99	143	2,15	28,8	3,47	8,20	5,11
0,82	13,5	6,41	157	2,19	27,5	3,64	8,16	6,09
0,84	13,6	6,51	164	2,21	27	3,70	8,16	6,35
0,877	14,5	6,76	199	2,30	26,1	3,83	8,20	6,80
0,944	15,5	7,05	315	2,50	25,0	4,0	8,20	7,46
1	16,5	7,24	370	2,56	24,3	4,11	8,20	7,89



Mesures de conductivité KI - H₂O - C₂H₅OH 25°.

A) x = 0

$C_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,005	0,07	$7,232 \cdot 10^{-4}$	144,66
0,01	0,10	14,240	142,40
0,02	0,14	27,890	139,45
0,04	0,20	54,304	135,76
0,06	0,24	80,200	133,66
0,09	0,30	118,182	131,31
0,12	0,34	155,26	129,38
0,212	0,46	263,385	124,34
0,305	0,55	374,91	122,88
0,443	0,665	538,74	121,53
0,587	0,766	708,04	120,54
0,863	0,93	1024,53	118,65
1,146	1,07	1342,85	117,105
1,405	1,18	1623,64	115,51
2,036	1,43	2286,38	112,29
2,648	1,63	2887,06	109,01
3,180	1,78	3356,33	105,545
3,687	1,92	3758,81	101,93
4,684	2,16	4374,44	93,38
5,483	2,34	4693,72	85,60
6,209	2,49	4827,28	77,743

σ en $\Omega^{-1} \cdot cm^2$

Λ en $\Omega^{-1} cm^2 \cdot eq. g^{-1}$



B) x = 0,05

$C_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,936 \cdot 10^{-4}$	104,00
0,0025	0,05	2,551	102,05
0,0036	0,06	3,642	101,16
0,005	0,07	5,036	100,72
0,01	0,10	9,849	98,49
0,04	0,20	37,636	94,09
0,09	0,30	81,887	90,98
0,16	0,40	143,284	89,55
0,25	0,50	219,213	87,68
0,36	0,60	312,752	86,87
0,64	0,80	546,212	85,34
1	1,00	846,42	84,64
1,224	1,10	1034,49	84,51
1,794	1,34	1500,12	83,61
2,324	1,52	1922,40	82,70
2,814	1,68	2299,61	81,71
3,306	1,82	2635,78	79,72
3,921	1,98	3001,70	76,54
4,569	2,14	3316,74	72,58
5,148	2,27	3531,83	68,60

C) $x = 0,099$

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,709 \cdot 10^{-4}$	78,82
0,0025	0,05	1,926	77,06
0,0036	0,06	2,749	76,36
0,005	0,07	3,791	75,82
0,01	0,10	7,451	74,51
0,04	0,20	28,363	70,91
0,09	0,30	61,832	68,70
0,16	0,40	108,25	67,66
0,25	0,50	166,86	66,74
0,371	0,61	242,60	65,30
0,577	0,76	376,69	65,25
0,886	0,94	580,97	65,57
1,127	1,06	742,94	65,88
1,637	1,27	1082,62	66,09
2,131	1,46	1413,12	66,29
2,592	1,61	1708,03	65,88
3,037	1,74	1976,14	65,05
3,437	1,85	2193,91	63,82
3,831	1,96	2388,25	62,33
4,190	2,05	2553,09	60,92
4,496	2,12	2669,98	59,38

D) $x = 0,188$

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,538 \cdot 10^{-4}$	59,77
0,0016	0,04	0,947	59,24
0,0025	0,05	1,463	58,53
0,0036	0,06	2,088	58,20
0,005	0,07	2,902	58,00
0,01	0,10	5,680	56,80
0,02	0,14	11,02	55,13
0,04	0,20	21,42	53,56
0,06	0,24	31,46	52,44
0,09	0,30	46,43	51,59
0,16	0,40	80,69	50,43
0,25	0,50	124,23	49,69
0,401	0,63	195,94	48,79
0,776	0,88	380,39	49,00
1,187	1,09	589,77	49,67
1,736	1,31	872,61	50,24
2,228	1,49	1119,26	50,21
2,693	1,64	1342,31	49,83
3,189	1,78	1558,29	48,86
3,397	1,84	1635,06	48,12

E: $x = 0,269$

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,477 \cdot 10^{-4}$	53,07
0,0016	0,04	0,843	52,70
0,0025	0,05	1,299	51,98
0,0036	0,06	1,845	51,26
0,005	0,07	2,545	50,90
0,01	0,10	4,976	49,76
0,04	0,20	18,54	46,35
0,09	0,30	40,04	44,49
0,16	0,40	69,07	43,16
0,25	0,50	105,79	42,31
0,433	0,66	177,67	41,01
0,843	0,92	347,46	41,17
1,306	1,14	542,05	41,47
1,753	1,32	728,43	41,53
2,165	1,47	894,00	41,28
2,343	1,53	958,56	40,90
2,704	1,64	1093,42	40,42

F) $x = 0,417$

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,009	0,03	$0,427 \cdot 10^{-4}$	47,54
0,016	0,04	0,756	47,27
0,0025	0,05	1,158	46,35
0,0036	0,06	1,642	45,63
0,005	0,07	2,258	45,16
0,01	0,10	4,354	43,54
0,04	0,20	15,81	39,54
0,09	0,30	33,40	37,11
0,16	0,40	56,67	35,42
0,25	0,50	85,50	34,20
0,426	0,65	140,74	33,00
0,738	0,86	236,59	32,05
1,026	1,01	325,54	31,70
1,309	1,14	410,47	31,35
1,588	1,26	491,18	30,92



G) $x = 0,505$

$C_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,417 \cdot 10^{-4}$	46,33
0,0016	0,04	0,735	45,94
0,0025	0,05	1,122	44,90
0,0036	0,06	1,583	43,99
0,005	0,07	2,165	43,31
0,01	0,10	4,138	41,38
0,04	0,20	14,755	36,88
0,09	0,30	30,759	34,17
0,16	0,40	51,59	32,24
0,25	0,50	77,11	30,84
0,424	0,65	125,14	29,46
0,632	0,79	180,36	28,50
0,872	0,93	242,99	27,85
1,177	1,08	319,62	27,13
1,349	1,16	362,13	26,84

H) $x = 0,61$

$C_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,412 \cdot 10^{-4}$	45,83
0,0016	0,04	0,723	45,20
0,0025	0,05	1,098	43,93
0,0036	0,06	1,548	43,02
0,005	0,07	2,11	42,23
0,01	0,1	3,99	39,92
0,04	0,2	13,86	34,66
0,09	0,3	28,31	31,46
0,16	0,4	46,75	29,22
0,248	0,49	68,19	27,44
0,457	0,67	117,52	25,71
0,679	0,82	167,57	24,65
0,886	0,94	211,82	23,89
0,887	0,94	211,82	23,87

I) $x = 0,715$

$C_{m/\ell}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0016	0,04	$0,726 \cdot 10^{-4}$	45,40
0,0025	0,05	1,101	44,04
0,0036	0,06	1,545	42,92
0,005	0,07	2,090	41,81
0,01	0,1	3,927	39,26
0,02	0,14	7,24	36,24
0,039	0,20	12,66	32,47
0,091	0,30	26,65	29,47
0,232	0,48	58,70	25,25
0,336	0,58	80,83	24,03
0,449	0,67	103,65	23,07
0,550	0,74	123,58	22,44

J) $x = 0,815$

$C_{m/\ell}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,410 \cdot 10^{-4}$	45,66
0,0016	0,04	0,709	44,34
0,0025	0,05	1,070	42,80
0,0036	0,06	1,496	41,57
0,005	0,07	2,022	40,45
0,01	0,10	3,724	37,24
0,04	0,20	12,28	30,71
0,090	0,30	24,45	27,32
0,16	0,40	39,83	24,89
0,302	0,549	66,99	22,16



K) $x = 0,902$

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,409 \cdot 10^{-4}$	45,48
0,0016	0,04	0,697	43,58
0,0025	0,05	1,046	41,86
0,0036	0,06	1,454	40,40
0,005	0,07	1,948	38,97
0,009	0,094	3,315	36,83
0,039	0,197	11,41	29,26
0,0895	0,299	22,60	25,25
0,159	0,398	36,26	22,81

L) $x = 1$

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0008	0,028	$0,367 \cdot 10^{-4}$	45,36
0,0014	0,037	0,603	43,41
0,0024	0,049	1,000	41,05
0,004	0,063	1,534	38,36
0,0094	0,097	3,187	33,90
0,040	0,20	10,47	26,18
0,073	0,27	17,03	23,36
0,096	0,309	21,67	22,59

M)

Valeurs de $\Delta n / n_0$ KI - H₂O - C₂H₅OH 25°

$C_{m/l}$	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,099$	$x = 0,188$	$x = 0,269$	$x = 0,417$
0	150,8	105,5	80,9	60,8	54,4	50,1
0,04	135,3	91,1	68,3	52,6	45,2	39,1
0,16	125,9	83,8	63,4	48,4	40,9	34,7
0,36	120,2	78,6	59,3	45,4	38,2	32,0
0,64	115,5	74,8	56,0	43,2	36,6	30,6
1	111,3	71,4	54,1	41,7	35,7	29,6
1,44	107,7	68,4	52,2	40,6	34,8	29,4
1,96	103,6	66,2	50,3	39,5	33,8	
2,56	101	63,9	48,1	38,2	33,0	
3,24	98,5	61,8	46,5	37,0		
4,0	96,3	60,5	45,0			
4,84	93,4	59,2				
5,76	91,75					



- . TABLEAU III.2 . -

$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 25° . Mesures conductimétriques

$C_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0016	0,04	$1,41 \cdot 10^{-4}$	88,23
0,0025	0,05	2,18	87,39
0,0036	0,06	3,11	86,49
0,005	0,07	4,30	86,06
0,01	0,1	8,35	83,46
0,04	0,2	31,04	77,61
0,09	0,3	65,66	72,96
0,16	0,4	111,34	69,59
0,25	0,5	164,78	65,91
0,36	0,6	224,75	62,43
0,64	0,8	357,63	55,88
1	1	493,34	49,33
1,5	1,224	633,35	42,22
2	1,414	723,10	36,16
2,5	1,58	774,70	30,99
2,847	1,69	790,52	27,76
3,406	1,846	792,08	23,25
4,817	2,195	692,08	14,367

σ en $\Omega^{-1} \text{cm}^2$

Λ en $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq.g}^{-1}$

- . TABLEAU III.3 . -

$C_{m/l}$	\sqrt{c}	$\log c$	η_{poise}	η_{sp}	Λ	$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$	$\log \frac{\Lambda_0' - \Lambda}{\Lambda_0}$
0	0		0,00894	0	91,36	0	
0,04	0,2	-1,398	0,0091	0,0179	78,0	0,146	- 0,835
0,16	0,4	-0,796	0,0095	0,0626	69,5	0,239	- 0,621
0,36	0,6	-0,44	0,010	0,141	62,5	0,316	- 0,501
0,64	0,8	-0,194	0,0109	0,219	55,5	0,392	- 0,406
1	1	0	0,0120	0,342	49,0	0,464	- 0,334
1,44	1,2	0,168	0,0137	0,538	42,5	0,535	- 0,272
1,96	1,4	0,292	0,0167	0,874	37,0	0,595	- 0,225
2,56	1,6	0,408	0,0212	1,378	31,0	0,660	- 0,180
3,24	1,8	0,511	0,0275	2,075	26,0	0,715	- 0,145
4	2	0,602	0,0365	3,085	20,5	0,775	- 0,111
4,817	2,195	0,683	0,0519	4,805	14,37	0,843	- 0,074



- . TABLEAU III. 4 . -

$\text{NaCH}_3\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25° Mesures conductimétriques

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	σ	Λ
0,0009	0,03	$0,266 \cdot 10^{-4}$	29,61
0,0016	0,04	0,422	26,37
0,0025	0,05	0,615	24,59
0,0076	0,087	1,421	18,65
0,0152	0,123	2,287	15,01
0,0305	0,174	3,606	11,83
0,0609	0,247	5,574	9,14
0,1220	0,350	8,444	6,93
0,128	0,358	8,666	6,76

σ en $\Omega^{-1} \text{cm}^2$

Λ en $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq.g}^{-1}$

- . TABLEAU III. 5 . -

$c_{m/l}$	\sqrt{c}	$\log c$	η_{poise}	$10^2 \eta_{\text{sp}}$	Λ	$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$	$\log \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}$
0			$1,096 \cdot 10^{-2}$	0	41,32		
$0,64 \cdot 10^{-2}$	0,08	-2,19	1,108	1,094	19,4	0,540	- 0,268
1,44	0,12	-1,84	1,176	1,916	15,4	0,627	- 0,203
2,56	0,16	-1,59	1,126	2,737	12,6	0,695	- 0,158
4,0	0,20	-1,40	1,137	3,744	10,5	0,746	- 0,127
5,76	0,24	-1,24	1,150	4,927	9,3	0,775	- 0,111
7,84	0,28	-1,10	1,163	6,113	8,3	0,799	- 0,097
10,24	0,32	-0,99	1,178	7,48	7,5	0,818	- 0,087
12,81	0,358	-0,89	1,198	9,306	6,76	0,836	- 0,078

- . TABLEAU III. 6 . -

$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25° Solutions saturées.

X	Λ	$\cdot 10^2 \eta$ poises	$10^2 \Delta n$
0	14,36	5,186	74,5
0,045	12,52	6,0	75,1
0,075	11,68	6,14	71,7
0,16	10,38	5,90	61,2
0,235	9,37	5,24	49,1
0,375	8,02	4,14	33,2
0,483	7,42	3,45	25,6
0,613	7,34	2,24	16,4
0,682	7,4	1,96	14,6
0,752	7,0	1,77	12,4
0,807	5,72	1,76	10,1
0,837	4,85	1,78	8,6
0,878	5,70	1,54	8,8
0,937	6,36	1,36	8,7
0,956	6,42	1,29	8,3
0,985	6,64	1,24	8,3
1	6,76	1,23	8,3

- . TABLEAU III. 7 . -

KI - H_2O

\sqrt{c}	Λ exp.	Λ calc. par équation WISHAW-STOKES			
		$a = 3,5$	$a = 4$	$a = 4,5$	$a = 5$
0,2	136,0	135,8	136,2		
0,4	127,0	126,3	127,2		
0,6	122,5	119,8	121,3	122,8	
0,8	120	115,4	117,6	119,6	121,3
1	118	112,05	114,8	117,1	119,2
1,2	115,5	108,90	112,1	114,8	117,2
1,4	112,5	105,95	109,5	112,5	115,1
1,6	109	102,2	105,9	109,1	111,8
1,8	105	98,2	102,2	105,4	108,1
2	99,5	93,7	97,5	100,6	103,2
2,2	92	88,5	92,1	95,0	
2,4	82,5	81,0	84,1		
2,49	77,5	76,5	79,3		



- . TABLEAU III. 8 . -

KI - H₂O - C₂H₅OH

x = 0,188

\sqrt{c}	Λ exp.	Λ calc. par équation WISHAW-STOKES			
		a = 4	a = 5	a = 6	a = 7
0,2	53,60	54,36	54,74	55,09	55,4
0,4	50,50	50,61	51,58	52,38	53,07
0,6	49,10	48,40	49,89	51,10	52,09
0,8	48,90	47,37	49,37	50,95	52,20
1	49,40	46,51	48,97	50,84	52,30
1,2	49,90	45,61	48,44	50,55	52,15
1,4	50,30	44,66	47,80	50,08	51,74
1,6	49,90	43,47	46,81	49,15	50,79
1,8	48,60	41,81	45,18	47,45	48,92
1,9	47,45	40,71	43,98	46,13	47,46

- . TABLEAU III. 9 . -

Viscosité des solutions.

KCl - H₂O

25°

KBr - H₂O

25°



$c_{m/l}$	$\eta_{c.p.}$
0	0,8937
0,503	0,875
0,786	0,871
0,99	0,873
1,48	0,884
1,93	0,905
3,11	0,930
4,31	0,959

$c_{m/l}$	$\eta_{c.p.}$
0	0,8937
0,208	0,888
0,412	0,865
0,617	0,861
0,826	0,858
1,77	0,854
2,34	0,854
3,37	0,878
4,80	0,923

-. TABLEAU III.10 . -

KI - H₂O - C₂H₅OH 25° Mesures de tension de vapeur

X	P	x	p' _a	p' _e
0	17,1	0	0	17,10
0,05	33,45	0,405	13,35	19,90
0,105	40,95	0,515	21,10	19,85
0,188	45,50	0,565	25,70	19,80
0,25	46,95	0,58	27,20	19,75
0,488	51,70	0,675	34,90	16,80
0,74	55,35	0,765	42,35	13,00
0,90	57,60	0,85	49,00	8,60
1	58,50	1	58,50	0

-. TABLEAU III.11 . -

NaCH₃CO₂ - H₂O - C₂H₅OH 25° Mesures de tension de vapeur

X	P	x	p" _a	p" _e
0	19,20	0	0	19,20
0,048	36,75	0,453	16,65	20,10
0,102	46,15	0,568	26,20	19,95
0,17	49,55	0,61	30,20	19,35
0,27	52,15	0,645	33,60	18,55
0,395	54,0	0,69	37,25	16,75
0,518	55,60	0,73	40,60	15,0
0,613	55,95	0,77	43,05	12,90
0,682	56,35	0,79	44,50	11,85
0,752	56,60	0,827	46,80	9,8
0,837	56,90	0,87	49,50	7,4
0,937	58,10	0,94	54,60	3,5
1	58,50	1	58,50	0



-. TABLEAU III. 12 . -

$H_2O - C_2H_5OH$ 25° Pressions partielles.

x	P	p_a	p_e
0	23,50	0	23,5
0,04	30,80	8	22,8
0,09	38,70	16,65	22,05
0,142	42,25	23,25	19,0
0,202	46,50	28,0	18,5
0,317	49,00	31,1	17,9
0,466	53,00	36,9	16,1
0,675	56,75	43,75	13,0
0,76	57,50	47,5	10,0
0,85	58,25	51,2	7,05
0,913	58,70	54,7	4,0
1	59,80	59,8	0

x : fraction molaire d'éthanol dans la solution.

P : pression totale en mm de Hg.

x : fraction molaire d'éthanol dans la vapeur.

p_a, p'_a, p''_a : pression partielle d'éthanol en mm Hg.

p_e, p'_e, p''_e : pression partielle d'eau en mm Hg.

- TABLEAU IV.1 -

Solubilité, densité, viscosité de KCl - H₂O - C₂H₅OH à 25°.

x	g pour 100g de solution			S	Log S	d	n _{c.p.}	C _{Sm/l}	log c _S 10 ²	1/ε
	KCl	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O							
0	27,18	0	72,8	9,02	2,19	1,181	0,959	4,31	2,63	1,27.10 ⁻²
0,188	10,26	33,4	56,3	3,57	1,27	1,001	2,143	1,37	2,14	1,76
0,417	2,86	62,8	34,3	1,13	0,16	0,895	2,125	0,34	1,53	2,42
0,506	1,58	71,2	27,2	0,69	- 0,37	0,869	1,955	0,18	1,26	2,70
0,61	0,75	79,2	20	0,34	- 1,03	0,847	1,761	0,086	0,93	3,06
0,715	0,34	86,2	13,4	0,18	- 1,73	0,828	1,561	0,038	0,58	3,39
0,815	0,16	91,7	8,1	0,08	- 2,45	0,813	1,362	0,017	0,233	3,66
1	0,045	99,95	0	0,027	- 3,6	0,789	1,096	0,006	- 0,236	4,10

- TABLEAU IV.2 -

Solubilité, densité, viscosité de KBr- H₂O - C₂H₅OH à 25°.

x	g pour 100g de solution			S	Log S	d	n _{c.p.}	C _{Sm/l}	log c _S 10 ²	1/ε
	KBr	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O							
0	41,3	0	58,6	10,66	2,36	1,384	0,923	4,80	2,68	1,27.10 ⁻²
0,188	21,5	29,2	49,2	5,35	1,67	1,101	1,965	1,98	2,30	1,76
0,417	8,5	59,1	32,3	2,32	0,83	0,935	2,108	0,67	1,82	2,42
0,61	2,8	77,6	19,6	0,84	- 0,17	0,861	1,78	0,20	1,30	3,06
0,815	0,67	91,2	8,1	0,23	- 1,46	0,815	1,392	0,046	0,66	3,66
1	0,22	99,78	0	0,085	- 2,48	0,789	1,096	0,014	0,161	4,10

S = solubilité en moles de sel pour 100 moles de solvant.

d = densité.

C_S = solubilité en moles de sel par litre.

ε = constante diélectrique du solvant.



- TABLEAU IV. 3. -

Solubilité, densité, viscosité de KI - H₂O - C₂H₅OH à 25°.

x	g pour 100 g solution			S	Log S	d	n _{c.p.}	C _{Sm/l}	log c _S 10 ²	1/ε
	KI	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O							
0	59,9	0	40,1	16,19	2,78	1,727	1,061	6,22	2,80	1,27.10 ⁻²
0,05	55,0	5,4	39,6	14,27	2,65	1,605	1,255	5,3	2,72	1,39
0,099	51,0	10,8	38,2	13,01	2,56	1,514	1,430	4,64	2,67	1,53
0,188	43,8	20,95	35,2	10,92	2,39	1,366	1,784	3,59	2,55	1,76
0,269	36,7	30,7	32,6	8,93	2,18	1,240	2,00	2,74	2,44	1,99
0,417	26,4	47,5	26,0	6,43	1,86	1,085	2,085	1,73	2,23	2,42
0,505	22,5	56,0	21,4	5,64	1,73	1,034	2,024	1,40	2,15	2,70
0,61	17,4	66,1	16,5	4,45	1,49	0,973	1,917	1,01	2,01	3,06
0,715	12,9	75,4	11,7	3,39	1,22	0,924	1,760	0,72	1,85	3,39
0,815	6,8	85,6	7,6	1,79	0,58	0,860	1,564	0,35	1,54	3,66
0,902	3,48	92,6	3,92	0,94	- 0,06	0,823	1,388	0,17	1,31	3,92
1	1,99	98,0	0	0,56	- 0,57	0,802	1,189	0,096	0,98	4,10

- . TABLEAU IV. 4 . -

Solubilité, densité et viscosité de NaI - H₂O - C₂H₅OH à 25°

g pour 100g de solution

x	NaI	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	S	Log S	n _{c.p.}	C _{m/l}	log c _s .10 ²	1/ε
0	65,0	0	35,0	22,4	3,10	3,43	10,91	3,04	1,27.10 ⁻²
0,136	58,7	11,8	29,5	20,7	3,03	3,85	8,8	2,94	1,61
0,229	53,5	20,0	26,5	18,7	2,93	4,06	6,85	2,83	1,88
0,36	47,9	30,7	21,4	17,2	2,84	4,20	5,27	2,72	2,23
0,447	44,1	37,6	18,3	16,0	2,77	4,24	4,44	2,64	2,60
0,554	40,6	45,1	14,3	15,3	2,72	4,10	3,78	2,57	2,92
0,63	38,4	50,1	11,5	14,8	2,69	3,85	3,40	2,53	3,15
0,653	37,3	51,9	10,8	14,4	2,66	3,67	3,24	2,51	3,20
0,753	35,4	57,2	7,4	14,3	2,656	3,40	2,94	2,47	3,51
0,84	33,8	61,6	4,6	14,1	2,645	3,20	2,71	2,43	3,77
1	31,3	68,7	0	14,0	2,634	3,17	2,38	2,37	4,10



- TABLEAU IV. 5. -

Solubilité, densité et viscosité de KI - H₂O - C₂H₅OH à 15°.

x	g pour 100 g de solution			S	Log S	d	η _{c.p.}
	KI	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O				
0	58,4	0	41,6	15,2	2,72	1,704	1,167
0,11	47,9	12,7	39,4	11,7	2,46	1,466	1,867
0,18	40,9	21,9	37,1	9,7	2,27	1,331	2,216
0,27	35,1	31,7	33,1	8,36	2,12	1,231	2,480
0,34	30,0	40,0	29,9	7,16	1,97	1,153	2,612
0,43	24,7	49,8	25,5	5,97	1,78	1,077	2,628
0,52	19,5	59,3	21,2	4,76	1,56	1,009	2,529
0,62	14,3	69,4	16,2	3,57	1,27	0,950	2,354
0,70	10,3	77,0	12,7	2,61	0,96	0,906	2,150
0,81	5,7	86,6	7,8	1,47	0,39	0,857	1,825
0,91	3,0	93,3	3,7	0,804	- 0,218	0,826	1,614
1	1,7	98,3	0	0,48	- 0,740	0,805	1,377

- TABLEAU IV. 6. -

Solubilité, densité et viscosité de $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 25°C.

x	g pour 100 g solution		S	Log S	d	$\eta_{c.p.}$	$c_{Sm/l}$	g pour 100 g corps de fond		
	NaCH_3CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$						NaCH_3CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
0	33,5	0	11,07	2,40	1,179	5,186	4,82	59,8	0	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$
0,045	30,9	7,5	10,52	2,35	1,148	6,010	4,32	59,7	0,7	"
0,076	29,6	12,3	10,33	2,33	1,130	6,150	4,08	60,1	0,3	"
0,162	24,8	24,8	9,08	2,20	1,068	5,896	3,23	59,3	0,8	"
0,246	20,4	36,2	7,79	2,05	1,016	5,120	2,53	59,5	0,4	"
0,381	14,8	52,1	6,07	1,80	0,954	4,110	1,72	59,0	0,5	"
0,504	10,0	65,0	4,35	1,47	0,905	2,973	1,105	59,2	1,2	"
0,613	6,1	75,3	2,78	1,02	0,865	2,236	0,643	59,1	1,7	"
0,668	4,77	79,7	2,24	0,81	0,848	-	0,494	59,5	1	"
0,682	4,47	80,8	2,12	0,75	0,845	1,966	0,461	59,0	1,8	"
0,752	3,90	85,1	1,93	0,65	0,832	1,770	0,396	58,5	2	"
0,807	4,54	87,3	2,35	0,856	0,828	1,764	0,458	58,9	2,1	"
0,837	5,31	88,0	2,84	1,042	0,827	1,778	0,535	97,3	2,3	NaCH_3CO_2
0,878	3,46	91,5	1,86	0,622	0,814	1,540	0,344	97	2,3	"
0,881	3,37	91,8	1,81	0,596	0,811	-	0,334	97,1	2,5	"
0,937	2,21	95,3	1,22	0,19	0,802	1,364	0,216	97	2,7	"
0,956	1,81	96,5	1,01	0,009	0,798	1,291	0,176	96,6	2,9	"
1	1,42	98,6	0,805	-0,216	0,794	1,235	0,137	96,7	3	"

- TABLEAU IV. 7. -

Solubilité, densité et viscosité de $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 23°C.



x	g pour 100 g solution		S	Log S	d	$\eta_{c.p.}$	g. pour 100 g. Corps de fond		
	NaCH_3CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$					NaCH_3CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
0	32,85	0	10,74	2,37	1,178	5,32	59,8	0	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$
0,07	28,8	11,6	9,89	2,29	1,109	6,63	60,0	0,3	"
0,164	24,2	25,3	8,77	2,17	1,069	6,41	59,2	0,7	"
0,252	19,7	37,1	7,49	2,01	1,015	5,58	59,5	0,4	"
0,382	14,2	52,5	5,80	1,75	0,955	4,24	59,3	0,8	"
0,522	9,6	66,6	4,25	1,45	0,899	3,25	58,9	1,2	"
0,658	5,9	78,2	2,77	1,02	0,861	2,49	59,1	1,7	"
0,722	4,6	82,9	2,26	0,81	0,847	2,24	59,5	1	"
0,800	3,7	87,7	1,89	0,637	0,835	2,03	58,5	2	"
0,816	3,42	88,7	1,76	0,567	0,831	1,96	58,7	2,1	"
0,847	3,46	90,2	1,82	0,600	0,822	1,84	58,8	2	"
0,883	4,69	90,6	2,56	0,940	0,821	1,89	97,3	2,3	NaCH_3CO_2
0,930	3,16	94,0	1,75	0,560	0,815	1,63	97,2	2,5	"
0,977	1,84	97,2	1,01	0,036	0,802	1,41	96,9	2,7	"
1	1,38	98,6	0,08	-0,244	0,794	1,29	96,5	2,9	"

- . TABLEAU V. 1 . -

Chaleur de cristallisation KI - H₂O - C₂H₅OH

x	C _{cal/d°}	K	L _{Kcal/mole}
0	111,1	3,95	- 4,69
0,05	115,05	3,54	- 5,26
0,099	116,2	3,36	- 5,64
0,188	115,9	2,56	- 7,35
0,269	112,05	2,16	- 8,59
0,417	106,2	2,0	- 8,71
0,506	103	2,10	- 8,36
0,61	100,2	2,42	- 6,62

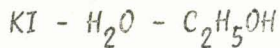
- . TABLEAU V. 2 . -

Chaleur de cristallisation NaCH₃CO₂ - H₂O - C₂H₅OH

x	C _{cal/d°}	K	L _{Kcal/mole}
0	149,9	0,764	- 26,7
0,044	149,5	0,654	- 31,1
0,075	149,1	0,600	- 33,8
0,144	145,4	0,500	- 39,6
0,266	131	0,415	- 42,8
0,327	127,7	0,426	- 40,7

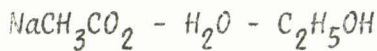


- . TABLEAU V. 3 . -



x	$\frac{dN}{dt}$ millimoles/mn.	$\log \frac{dN}{dt}$	u_0 10^{-4} cm/s	v_0 10^{-4} cm/s	y	$\log y$
0	15,5	1,19	7,66	7,95	26,35	1,42
0,05	12,83	1,11	4,90	6,04	23,25	1,365
0,099	9,86	0,99	3,55	4,73	19,25	1,285
0,188	5,00	0,70	2,43	3,91	12,7	1,103
0,269	3,66	0,56	1,98	3,69	9,65	0,984
0,417	2,14	0,33	1,49	3,64	6,43	0,808

- . TABLEAU V. 4 . -



x	$\frac{dN}{dt}$ millimoles/mn.	$\frac{dN_1}{dt}$	$\log \frac{dN_1}{dt}$	$\frac{dN_2}{dt}$	$\log \frac{dN_2}{dt}$	u_0 10^{-4} cm/s	v_0 10^{-4} cm/s	y	$\log y$
0	0,696	0,322	- 0,492	0,472	- 0,326	5,19	4,27	3,80	0,58
0,044	0,588	0,272	- 0,565	0,398	- 0,400	3,44	3,44	3,44	0,54
0,075	0,574	0,266	- 0,576	0,388	- 0,411	2,76	3,11	3,36	0,53
0,144	0,496	0,230	- 0,640	0,336	- 0,474	2,07	2,63	3,21	0,51
0,266	0,445	0,206	- 0,687	0,302	- 0,520	1,47	2,43	2,98	0,48
0,327	0,489	0,226	- 0,650	0,330	- 0,480	1,32	2,44	2,89	0,46

$\frac{dN}{dt}$ = vitesse de cristallisation pour $\Delta M = 6 \cdot 10^{-2}$ moles/l et masse d'ensemencement de 0,1 g.

$\frac{dN_1}{dt}$ = vitesse de cristallisation pour $\Delta M = 6 \cdot 10^{-2}$ moles/l et surface géométrique d'ensemencement égale à celle de KI.

$\frac{dN_2}{dt}$ = vitesse de cristallisation pour $\Delta M = 6 \cdot 10^{-2}$ moles/l et "surface ionique" d'ensemencement égale à celle de KI.

