

valérianate de butyle-benzène	<i>VB</i>
valérianate de butyle-bromure de propyle . .	<i>VP</i>
sébacate de butyle-benzène	<i>SB</i>
sébacate de butyle-bromure de propyle . . .	<i>SP</i>

2° Ces chaleurs de solution ne paraissent pas présenter de régularités. Les systèmes *VP*, *SB* et *SP* donnent des chaleurs de solution approximativement égales; le système *VB* une chaleur de solution relativement petite.

3° En revanche, en comparant ces chaleurs avec les énergies libres, mesurées pour les mêmes systèmes par *Brönsted et Colmant*, on constate que l'entropie de formation de chaque solution est plus grande que l'entropie de formation de la solution « parfaite ». Elle s'en écarte d'autant plus que les poids moléculaires des deux substances formant la solution sont plus différents.

4° Le fait que ces solutions s'écartent de la solution parfaite dans le sens $a_1/N_1 < 1$ ne peut être « expliqué » par l'évolution de chaleur.

Genève, mai 1937. Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.

98. Propriétés des polymères en solution V¹⁾.

Mesure des pressions de vapeur

par Ch. G. Boissonnas et A. J. van der Wyk.

(3. VI. 37.)

I. INTRODUCTION.

Comme on le sait, les solutions de substances de poids moléculaire élevé présentent des déviations très grandes, par rapport à la solution „parfaite“, dans le sens

$$a_1/N_1 < 1.$$

*K. H. Meyer et R. Lühdemann*²⁾ ont étudié les abaissements de pressions de vapeur de diverses solutions de substances de poids moléculaire moyen (500 à 800). Ils ont montré que ces solutions présentent des déviations du même type que celles des substances de poids moléculaire très élevé.

Pour préciser la connaissance de ces déviations il paraissait désirable d'améliorer, autant que possible, la méthode de mesure des pressions de vapeur des solutions liquides ou sous forme de gel, à diverses températures.

¹⁾ IV: *Helv.* **20**, 768 (1937).

²⁾ *K. H. Meyer et R. Lühdemann*, *Helv.* **18**, 307 (1935).

Dans le présent travail nous décrivons un appareil adapté à cette mesure. Il s'agit d'un perfectionnement de la méthode statique. On mesure simultanément la pression de vapeur de la solution, celle du solvant¹⁾, et la composition de la phase condensée. L'appareil ne nécessite que de petites quantités de substance (de l'ordre de 0,1 gr.) et permet des mesures rapides, même lorsque la solution est très visqueuse.

II. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil, représenté schématiquement par la figure 1, comporte essentiellement trois récipients, *A*, *C* et *D*, reliés entre eux et avec l'extérieur par trois vannes à mercure (*Schott*, Jena). Chaque récipient communique avec un manomètre à mercure. Un quatrième manomètre, *b*, est utilisé comme baromètre. Tout l'appareil est contenu dans une armoire d'aluminium à double paroi, partiellement vitrée. Il suffit de lire, de l'extérieur, au moyen d'un cathétomètre, le niveau supérieur du mercure dans les quatre manomètres, pour connaître la pression de la vapeur dans chacun des trois récipients.

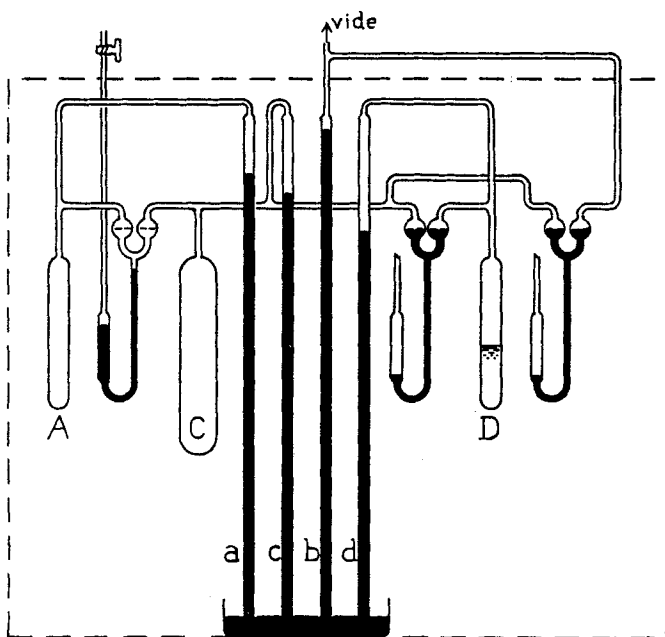


Fig. 1

Le récipient *A* contient la substance à examiner (corps dissous), le récipient *D*, le solvant, le récipient *C* sert à conduire de *D* dans *A*

¹⁾ Nous désignerons du nom de « solvant » le composant le plus volatil, et du nom de « corps dissous » le composant le moins volatil.

une quantité mesurée de vapeur du solvant. Les volumes des récipients *A* et *C* sont déterminés, en fonction de la hauteur du mercure dans les manomètres *a* et *c*, par un étalonnage préalable.

Un ventilateur fait circuler l'air autour de l'appareil et sur un corps de chauffe fait d'ampoules électriques entourées d'écrans d'aluminium. La température de l'air est maintenue constante par le jeu de régulateurs à toluène. De plus, une circulation d'eau à l'intérieur du thermostat à air assure l'égalité de température dans les trois récipients. L'eau est chassée par une pompe centrifuge, parallèlement dans trois jaquettes entourant les récipients *A*, *C* et *D*, puis s'écoule vers la pompe, parcourant un circuit fermé à raison de trois litres par minute. L'eau de circulation étant chauffée par l'air, la température des manomètres et des conduites est supérieure de quelques dixièmes de degrés à celle des récipients, ce qui empêche toute condensation.

Les dimensions de l'appareil rendaient malcommode l'emploi d'un thermostat à eau. D'autre part, la température des objets placés à l'intérieur d'un thermostat à air dépend fortement de la radiation et varie donc avec leur nature et leur forme. L'emploi d'une circulation d'eau supprime cet inconvénient sans nuire à la commodité.

III. PRÉPARATION DE LA MESURE.

Le solvant, séché et distillé, est introduit dans le récipient *D*. L'appareil est alors entièrement évacué au moyen d'une double trompe à mercure, jusqu'à ce que les gaz dissous dans le solvant soient éliminés.

Le contrôle de l'élimination des gaz dissous et de l'homogénéité du solvant se fait de la manière suivante. On distille une petite quantité de solvant de *D* dans *A*. On ferme les vannes à mercure. La pression lue sur le manomètre *a* doit être la même que celle qui est lue sur le manomètre *d*. Une pression plus élevée en *A* qu'en *D* montrerait que les gaz dissous ne sont pas entièrement éliminés ou que le solvant n'est pas homogène. Il y aurait alors lieu de continuer l'évacuation ou, éventuellement, de soumettre le solvant à une nouvelle distillation fractionnée.

Lorsque le solvant a le degré de pureté nécessaire, on détache le tube *A*, dans lequel on introduit la substance à examiner, préalablement séchée et pesée (0,1 gr. environ). S'il s'agit d'une substance solide, elle est répartie uniformément sur la surface du récipient, ce qui permet d'atteindre l'équilibre beaucoup plus rapidement.

Le récipient *A* est soudé à l'appareil. On évacue les récipients *A* et *C* jusqu'à ce que la pression reste inférieure à 0,05 mm. de mercure après un repos de 24 heures. (Les substances que nous avons examinées avaient une pression de vapeur plus petite que 0,05 mm. Hg). L'appareil est prêt pour les mesures.

IV. MESURE.

Ouvrant un moment la vanne *CD*, on laisse pénétrer de la vapeur du solvant dans *C*. On ferme la vanne *CD* et lit la pression de la vapeur contenue dans *C*. La connaissance de cette pression, jointe à celle du volume du récipient *C*, permet de calculer la quantité de vapeur introduite.

On met alors momentanément en communication *C* et *A*. Lorsque l'équilibre est atteint en *A*, on lit la pression en *A* et en *C*. Pour les vapeurs que nous avons utilisées, l'équation d'état correspond à la loi des gaz parfaits dans la limite des erreurs d'expérience. Dans ces conditions

$$PV = nRT = \frac{m_1}{M_1} RT, \text{ d'où } m_1 = M_1 (PV/RT)$$

où m_1 est le poids du solvant
 M_1 son poids moléculaire
 $R = 82,07 \text{ cm}^3 \text{ atm/deg}$
 P la pression en atmosphères
 V le volume en cm^3
 T la température absolue

La quantité de solvant absorbée dans la substance, contenue dans le récipient *A* est donnée par la quantité primitivement introduite dans *C*, moins la quantité de vapeur restant dans le récipient *C*, moins la vapeur non absorbée contenue dans le récipient *A*:

$$\text{gr. absorbés} = \frac{M_1}{RT} (P_c V_c - P_c V_c - P_a V_a)$$

RÉSUMÉ.

Description d'un appareillage pour la mesure précise et rapide de la pression de vapeur en équilibre avec une solution liquide ou sous forme de gel. Cet appareil peut être utilisé avec des quantités de substances inférieures à 0,1 gr.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.
 Genève, mai 1937.