

22. Étude du coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique en solutions concentrées, additionnées ou non de chlorures et de saccharose

par M. Duboux et J. Rochat.

(27. XII. 38.)

Les vitesses de réactions catalysées par les acides ne sont plus guère interprétées au moyen de l'ancienne théorie attribuant l'action catalytique soit aux seuls ions H^+ déterminés par conductibilité électrique, soit à la présence simultanée des ions H^+ et des molécules neutres de l'acide (théorie dualiste de la catalyse). Les recherches actuelles sont orientées dans une direction différente où l'on fait intervenir la théorie thermodynamique de l'activité des ions. En d'autres termes, on cherche de plus en plus à relier les vitesses de réactions à l'activité des ions H^+ mesurée par la méthode des forces électromotrices. Considérée à ce point de vue, l'étude de la catalyse par les acides a déjà fait l'objet de maints travaux intéressants, auxquels nous avons contribué nous-mêmes par des recherches effectuées sur l'inversion du saccharose, la décomposition du diazoacétate d'éthyle et l'hydrolyse de l'acétate de méthyle.

De tels travaux n'ont d'intérêt que si l'on apporte le plus grand soin aux mesures cinétiques comme à celles des activités. C'est pourquoi, avant de faire connaître nos premiers résultats obtenus dans le cas de l'inversion du saccharose en présence de l'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure, il convient tout d'abord d'exposer les recherches que nous avons faites en vue de déterminer les coefficients d'activité moyens de cet acide dans les milieux où, précédemment, l'un de nous avait déjà mesuré les constantes de vitesse de réaction¹⁾. C'est dire que nous étudierons le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique dans les milieux suivants:

1) en solutions aqueuses contenant 0,1 à 4,1 mol.-gr. d'acide par 1000 gr. d'eau;

2) dans des solutions renfermant les mélanges $HCl + NaCl$, $HCl + NH_4Cl$, $HCl + MgCl_2$, où l'on faisait varier les proportions respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la molalité totale en ions Cl^- constante et égale à 4,15 ou 0,825.

Enfin, nous avons examiné l'influence du sucre sur le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique dans ces différents milieux, et recherché dans quelle mesure ce coefficient variait au cours de la réaction d'inversion.

¹⁾ M. Duboux, Helv. 21, 236 (1938).

Mesure du coefficient moyen d'activité de l'acide chlorhydrique.

Rappelons d'abord, sans les commenter longuement, quelques relations fondamentales tirées de la théorie de l'activité, que nous utiliserons dans la suite pour calculer nos coefficients.

On sait que l'activité moyenne d'une solution d'acide chlorhydrique est reliée aux activités individuelles des ions H⁺ et Cl⁻ par la formule :

$$a = \sqrt{a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}} \quad (1)$$

En désignant par m la molalité de l'acide (concentration équivalente rapportée à 1000 gr. d'eau), on définit le coefficient d'activité moyen de la solution par :

$$\gamma = \frac{a}{m} \quad (2)$$

et les coefficients d'activité individuels de chacun des ions par :

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{a_{\text{H}}}{m} \quad \gamma_{\text{Cl}} = \frac{a_{\text{Cl}}}{m} \quad (3)$$

car, en solution d'acide chlorhydrique, la molalité des deux ions est identique à celle de l'électrolyte lui-même. Ces coefficients d'activité sont enfin reliés entre eux par la relation :

$$\gamma = \sqrt{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}} \quad (4)$$

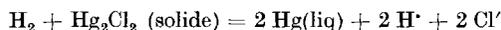
qui permet de calculer l'un d'eux lorsqu'on connaît les deux autres.

Pour déterminer le coefficient moyen de l'acide, nous avons utilisé la méthode des forces électromotrices basée sur l'emploi des piles à un liquide du type suivant :



qui présentent le grand avantage d'éviter les potentiels de diffusion inhérents aux piles à deux liquides. La méthode étant assez connue par les travaux d'*Ellis, Noyes, Harned, Randall* et *Young*, etc., nous nous contenterons d'en rappeler brièvement le principe.

Lors du fonctionnement de la pile suivant la réaction :



le passage de 96500 coulombs est accompagné de la formation d'une mol.-gr. d'acide chlorhydrique. Si E désigne la force électromotrice de la pile, le produit 96500 E représente l'énergie électrique fournie qui est égale et de signe contraire à la variation d'énergie libre du système :

$$\Delta F = - 96500 E$$

Les deux électrodes étant réversibles, l'une par rapport à l'hydrogène et l'autre par rapport au chlore, la grandeur ΔF se laisse facilement calculer. Au pôle négatif, l'hydrogène se dissolvant en passant de l'activité A qu'il a dans l'électrode à l'activité a_{H} qu'il a en solution, la variation d'énergie libre qui en résulte est $RT \lg_e a_{\text{H}}/A$. Au pôle

positif, le chlore entrant en solution en passant de l'activité B qu'il possède dans l'électrode à l'activité a_{Cl} qu'il possède en solution, on aura de même $RT \lg_e a_{\text{Cl}}/B$. La variation totale d'énergie libre de la pile sera donc :

$$\Delta F = RT \lg_e \frac{a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}}{AB}$$

Bien que les quantités A et B soient inconnues, on admet qu'elles sont constantes à température et pression données. En égalant les deux valeurs de ΔF et en posant $\frac{RT}{96500} \lg_e AB = E_0$, on obtient :

$$E = E_0 - \frac{RT}{96500} \lg_e a_{\text{H}} a_{\text{Cl}} \quad (5)$$

Pour introduire le coefficient d'activité dans cette formule, il convient de distinguer le cas où l'acide est pur de celui où il est mélangé à un chlorure.

1) *Cas des solutions d'acide chlorhydrique pur.* Les équations (3) et (4) peuvent s'écrire :

$$a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m \quad a_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{Cl}} m \quad \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} = \gamma^2$$

En substituant dans l'équation (5), il vient :

$$E = E_0 - 2 \frac{RT}{96500} \lg_e \gamma m$$

A la température de 25°, l'expression devient en remplaçant R et T par leurs valeurs numériques et les logarithmes népériens par les vulgaires :

$$E = E_0 - 0,1183 \lg \gamma m$$

D'où l'on tire la relation :

$$\lg \gamma = \frac{E_0 - E}{0,1183} - \lg m \quad (6)$$

permettant de calculer le coefficient d'activité moyen d'une solution d'acide chlorhydrique de molalité m , dès qu'on a mesuré le voltage E de la pile à un liquide et qu'on connaît la constante E_0 dépendant de la pression de l'hydrogène dans l'électrode.

2) *Cas des solutions contenant un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure.* En désignant par MeCl le chlorure ajouté à l'acide, le schéma de la pile devient :



Sa force électromotrice est toujours donnée par la relation (5), mais si l'on veut modifier celle-ci en y introduisant le coefficient d'activité de l'acide, il faut tenir compte du fait que la concentration des deux ions H^+ et Cl^- n'est plus la même. En désignant par m la molalité de l'acide et par m' celle du chlorure, on a :

$$a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m \quad a_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{Cl}} (m + m')$$

d'où

$$E = E_0 - \frac{RT}{96500} \lg_e \gamma_{\text{H}} m \gamma_{\text{Cl}} (m + m')$$

Mais

$$\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} = \gamma^2$$

ce qui permet d'écrire:

$$E = E_0 - 2 \frac{RT}{96500} \lg_e \gamma - \frac{RT}{96500} \lg_e m(m + m')$$

En remplaçant, à 25°, les constantes R et T par leurs valeurs et les logarithmes népériens par les vulgaires, on obtient finalement la relation suivante:

$$\lg \gamma = \frac{E_0 - E}{0,1183} - \frac{1}{2} \lg m(m + m') \quad (7)$$

qui permet d'obtenir le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique dans les mélanges « HCl-chlorure ». Comme on le voit, cette formule diffère nettement de l'expression (6) se rapportant aux solutions d'acide pur.

Partie expérimentale.

Nos mesures de forces électromotrices ont été effectuées par la méthode potentiométrique, trop connue pour être décrite ici.

De la précision nécessaire. Pour nous rendre compte de la précision qu'il faut apporter à ces mesures, examinons l'influence exercée sur le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique par une erreur fortuite de 1 millivolt affectant la f. é. m. de la pile à un liquide. Il suffira de mettre la relation (6) sous la forme:

$$E_0 - E = 0,1183 \lg \gamma m$$

et d'admettre que l'erreur possible de 1 millivolt ne peut fausser que le coefficient d'activité de l'acide qui devient ainsi γ' ; on a alors:

$$E_0 - E + 0,001 = 0,1183 \lg \gamma' m$$

En retranchant membre à membre les deux équations, il vient:

$$0,001 = 0,1183 \lg \gamma' / \gamma$$

d'où

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1,02$$

On voit ainsi qu'une erreur de 1 millivolt sur E se traduit par un écart de 2% sur γ . C'est dire que si l'on veut obtenir le coefficient d'activité de l'acide avec une précision suffisante, soit de 0,5 à 1%, il est indispensable de mesurer les f. é. m. à moins de 0,5 millivolt près.

Appareillage. Le potentiomètre, du type *Carpentier*, permettait la mesure directe, à 0,0001 volt près, d'une f. é. m. inférieure à 2 volts. Sa bonne marche a été contrôlée en effectuant conjointement un certain nombre de mesures de comparaison avec un autre potentiomètre de *Siemens & Halske*: la concordance des résultats obtenus avec ces deux appareils fut toujours excellente.

Le galvanomètre à cadran mobile, du type *Deprez* et d'*Arsonval*, avait une période d'oscillation de 13 secondes et une résistance de 700 ohms. Sa sensibilité ($7,5 \times 10^{-9}$ ampère/mm.) nous a toujours permis d'apprécier le centième de millivolt.

La pile *Weston* avait une f. é. m. de 1,01865 volt à 18°. En la comparant fréquemment avec un autre étalon vérifié provenant de la maison *Carpentier*, on s'est assuré que cette valeur est restée constante à 0,05 millivolt près pendant toute la durée du travail.

Le thermostat, dans lequel plongeaient les piles à mesurer, était constitué par un grand bac de verre contenant 40 litres d'eau (fig. 1). Le chauffage était réalisé électriquement jusqu'à obtention de la température de 25° qui a toujours été celle de nos expériences. Le coefficient de température des piles étudiées étant assez élevé, les fluctuations du thermomètre ne devaient pas dépasser 0,03° au cours des mesures. Un rhéostat de réglage intercalé dans le circuit de chauffe et une bonne agitation mécanique de l'eau du thermostat nous ont permis de réaliser aisément la constance de la température. Ajoutons enfin que l'armature métallique du thermostat (supports, pinces, etc.) était reliée à la terre pour rendre possible les mesures de f. é. m. sans être obligé d'interrompre le courant de chauffe.

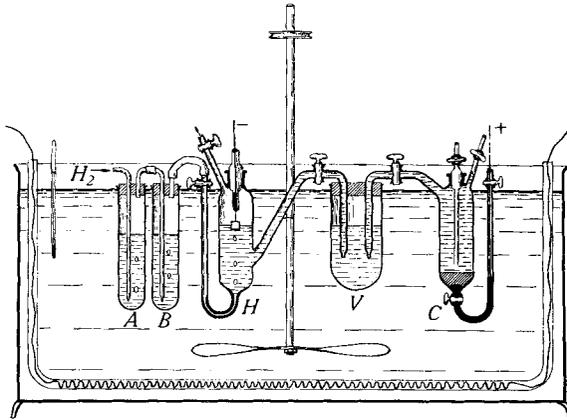


Fig. 1.

L'électrode au calomel *C* et celle à hydrogène *H* étaient reliées par l'intermédiaire d'une large éprouvette *V* contenant la même solution et munie d'un bouchon percé de trous correspondant aux diamètres des tubes de liaison. Ce dispositif a même permis d'effectuer les mesures à double ou à triple en reliant l'éprouvette à un plus grand nombre d'électrodes au calomel ou à hydrogène.

Purification des produits. Le mercure utilisé dans la préparation des électrodes doit être très pur; c'est même une condition essentielle sur laquelle insistent la plupart des expérimentateurs. Les impuretés les plus nocives sont les traces de métaux plus solubles, qu'il est d'ailleurs facile d'éliminer par lavage à l'acide azotique dilué. Nous

avons procédé à cette opération au moyen d'un appareil à marche automatique, analogue à celui utilisé par *Desha*¹⁾ et par *Loomis* et *Acree*²⁾. Après lavage à l'acide, le mercure a été rincé avec de l'eau, séché, puis distillé sous une pression d'un trentième d'atmosphère, de façon à le débarrasser des traces de métaux nobles qu'il pouvait encore contenir.

L'eau distillée, utilisée pour la préparation des solutions, avait une conductibilité spécifique de l'ordre de 10^{-6} .

L'acide chlorhydrique (*Merck*) a été étendu avec un égal volume d'eau, puis purifié par distillation en utilisant comme réfrigérant un tube de silice, et en prenant la précaution d'éliminer l'acide qui se condensait sur les parois de verre de l'appareil à distiller. L'acide a été conservé dans un ballon de pyrex.

Le sucre a été purifié par dissolution et recristallisation dans l'eau distillée, selon les indications de *Jaccard*³⁾. Après avoir éliminé l'eau-mère, nous l'avons mis sécher entre deux feuilles de papier à filtrer et finalement conservé dans un exsiccateur à chlorure de calcium.

Les sels utilisés étaient des produits *Merck* « pour analyse ».

Préparation des solutions. Nous les avons préparées par pesées, ramenées au vide, de substances solides desséchées (sucre, chlorures de sodium et d'ammonium) ou de solutions titrées (acide chlorhydrique, chlorure de magnésium).

Remarquons tout d'abord que la concentration de l'acide chlorhydrique doit être exactement connue. En effet, il serait facile de montrer qu'une erreur de 1% sur le titre d'une solution 0,1-n. se traduit par un écart de f. é. m. de 0,5 millivolt, ce qui correspond à une erreur de 1% sur le coefficient d'activité de l'acide. En solution plus concentrée, les erreurs sont encore exagérées, aussi avons-nous jugé indispensable de doser l'acide par gravimétrie, pour que le titre soit connu à moins de 0,2% près. Une erreur analogue sur un chlorure ajouté aura un effet moins grand. Enfin, une inexactitude de la solution au point de vue de sa teneur en sucre aura encore moins d'importance, l'activité de l'acide chlorhydrique étant assez peu modifiée par l'addition de ce produit.

La préparation des solutions non sucrées se faisait comme suit: dans un ballon jaugé de 500 cm³ on introduisait le poids de solution titrée d'acide chlorhydrique nécessaire pour obtenir la molalité désirée, et éventuellement le poids nécessaire de chlorure ou de solution saline titrée; enfin on complétait au trait de jauge par addition d'un poids d'eau connu. On pouvait ainsi calculer facilement les concentrations d'acide et de chlorure soit en équiv.-gr. par litre de solution (normalité), soit en équiv.-gr. par 1000 gr. d'eau (molalité).

Pour préparer la solution sucrée correspondante, on introduisait dans un autre ballon jaugé le poids de sucre nécessaire pour obtenir une concentration de 11,42 gr. dans 100 cm³ de solution totale, et on complétait au trait de jauge avec la solution précédente non sucrée.

Si les molalités en acide et en chlorure étaient les mêmes pour les deux types de solutions, les normalités étaient, cela va de soi, différentes. En désignant par *C* la normalité d'un composant de la solution non sucrée et par *C*₁ sa normalité dans la solution sucrée correspondante, on a dans tous les cas:

$$C_1 = C \times 0,928$$

On déduit de là que le volume occupé par 1 gr. de sucre en solution est de 0,63 cm³ dans tous les milieux étudiés.

Préparation de l'électrode Hg|Hg₂Cl₂|HCl.

Cette électrode a été utilisée par plusieurs auteurs, entre autres par *Ellis*⁴⁾, *Harned*⁵⁾, *Randall* et *Young*⁶⁾, etc. Les difficultés qu'elle

¹⁾ Am. **41**, 152 (1909).

⁴⁾ Am. Soc. **38**, 737 (1916).

²⁾ Am. **46**, 595 (1911).

⁵⁾ Am. Soc. **38**, 1986 (1916).

³⁾ Thèse, Lausanne 1929.

⁶⁾ Am. Soc. **50**, 989 (1928).

présente en solution diluée d'acide et son « vieillissement » ressortent assez clairement de leurs travaux. En solution plus concentrée par contre, ces auteurs prétendent arriver à une bonne reproductibilité de 0,1 à 0,2 millivolt; mais si l'on compare les résultats obtenus d'un expérimentateur à l'autre, on constate des divergences pouvant s'élever jusqu'à 1 millivolt et plus, ce qui prouve l'existence de causes d'erreur auxquelles on n'a pas toujours prêté une attention suffisante. Si l'on s'accorde en général à reconnaître la nécessité d'utiliser du mercure et du chlorure mercureux aussi purs que possible, on a peut-être trop négligé jusqu'ici le rôle de l'air dans « l'empoisonnement » de l'électrode.

A vrai dire, l'importance de cette constatation, faite par *Randall* et *Young*, nous a tout d'abord échappé, et dans nos premiers essais nous avons utilisé des électrodes du même type que celles à $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$, qui se montrèrent tout à fait insuffisantes parce que l'air n'avait pas été préalablement chassé. Pourtant les précautions les plus minutieuses avaient été prises: le calomel, additionné d'un peu de mercure, était trituré dans un mortier, puis lavé à plusieurs reprises dans un cylindre à décantation avec la solution à examiner. On saturait ensuite la solution de calomel par agitation à la machine pendant plusieurs heures, et versait prudemment le tout sur le mercure de l'électrode de façon à ne pas salir le fil de platine amalgamé. Six électrodes préparées de la sorte avec HCl 0,164-m. et mises en opposition l'une par rapport à l'autre, ont fourni des écarts variables compris entre 0,60 à 0,77 millivolt, qui ne s'atténaient guère avec le temps: elles laissaient donc à désirer aussi bien au point de vue de la reproductibilité qu'à celui de la stabilité, et l'insuffisance de ces résultats n'était pas due à une erreur purement accidentelle, mais bien à un vice de la méthode de préparation.

Cela nous fit supposer que l'agitation de l'électrode pouvait être utile, comme *Ellis* l'avait d'ailleurs constaté auparavant. De fait, nous avons amélioré les résultats en faisant construire des électrodes du type indiqué dans la fig. 1, qui permettaient d'effectuer un brassage à la machine, mais nous avons reconnu bientôt que l'amélioration constatée ne persistait réellement que si on prenait la précaution d'agiter l'électrode *en l'absence complète d'air*. Après quelques tâtonnements, nous nous sommes finalement arrêtés au mode de préparation suivant:

L'électrode *C*, traitée au mélange chromique, est rincée à l'eau ordinaire puis à l'eau distillée. On la sèche dans une étuve électrique, en y faisant passer un courant d'air filtré sur de l'ouate. Les différents robinets sont graissés très légèrement à la vaseline. Le mercure est alors introduit de façon que le niveau atteigne *S* (voir fig. 2), puis on l'aspire en presque totalité dans le tube latéral *t*; on ferme les

robinets R_1 et R_3 . Le calomel — préalablement malaxé avec le mercure et lavé par décantation 4 ou 5 fois avec la solution à examiner — est introduit dans l'électrode et on complète avec l'acide jusqu'à ce que le niveau atteigne S' . L'air dissous est chassé au moyen d'un courant d'hydrogène passant tout d'abord dans deux flacons laveurs L_1 et L_2 contenant du pyrogallol en solution de potasse caustique (1 volume de solution de pyrogallol à 15 % + 5 volumes de solution de KOH à 60 %) pour absorber les traces d'oxygène. L'hydrogène circule ensuite dans un troisième flacon laveur L_3 contenant de l'eau distillée, puis dans deux éprouvettes A et B à moitié remplies de la même solution que celle contenue dans l'électrode; de cette façon, on évitait un changement de concentration de l'acide dans l'électrode lors du passage du courant gazeux. L'hydrogène pénètre dans l'électrode à raison de 2 à 4 bulles par seconde

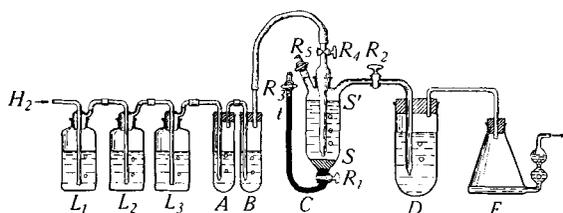


Fig. 2.

et se dirige ensuite dans un récipient D contenant la même solution acide; il traverse enfin un flacon E rempli à moitié d'eau distillée et fonctionnant comme fermeture hydraulique. Le courant gazeux est maintenu pendant $1\frac{1}{2}$ à 2 heures, temps jugé suffisant pour chasser tout l'air contenu dans l'électrode.

On ferme ensuite le robinet R_4 , ouvre R_5 et aspire la solution du récipient D dans l'électrode de façon qu'il ne reste plus aucune bulle de gaz; on ferme R_2 et R_3 . L'électrode est alors agitée à la machine, en la fixant sur un disque tournant dans un plan vertical à la vitesse de 10 à 20 tours par minute. Il faut 6 à 8 heures d'agitation pour assurer une saturation parfaite du liquide en calomel. Lorsqu'elle est terminée, on reprend l'électrode, ouvre les robinets R_1 , R_2 et R_3 pour que le mercure puisse pénétrer dans le corps de l'électrode. On referme R_2 mais R_3 et R_1 restent ouverts. On paraffine soigneusement ce dernier robinet afin d'assurer son étanchéité parfaite lorsque l'appareil sera immergé dans le thermostat. L'électrode est alors prête à fonctionner après introduction du fil de platine amalgamé dans le tube latéral t ; son potentiel d'équilibre s'établit très rapidement, surtout si on a pris la précaution de la saturer avec la solution acide à une température voisine de celle de l'expérience.

Reproductibilité et effet de l'air. Nous avons procédé à un certain nombre d'essais dans le but de vérifier la reproductibilité des élec-

trodes préparées comme il vient d'être indiqué. Ces essais ont été faits à des époques différentes et avec divers échantillons de mercure, de calomel et d'acide. Toutes ces électrodes ont été chaque fois mesurées par rapport à une même électrode à hydrogène dont la reproductibilité était de $\pm 0,05$ millivolt. Suivant la molalité de l'acide, nous avons ainsi été conduits à étudier les deux piles suivantes :

a) Pile avec HCl de molalité $m = 0,1$:



Voici, à titre d'exemple, quelques valeurs de f. é. m. obtenues à 25°, en ramenant l'hydrogène à la pression normale de 760 mm. :

1re série	2e série	3e série	4e série, etc.
$E = 0,39838$ v.	$E = 0,39826$ v.	$E = 0,39827$ v.	$E = 0,39816$ v.
0,39834 v.	0,39826 v.	0,39823 v.	0,39816 v.
0,39827 v.	0,39828 v.	0,39834 v.	0,39815 v.
0,39838 v.	0,39815 v.	moyenne 0,39828 v.	moyenne 0,39816 v.
moyenne 0,39834 v.	0,39815 v.		
	0,39811 v.		
	moyenne 0,39820 v.		

En tenant compte de toutes les mesures effectuées avec une vingtaine d'électrodes au calomel différentes, nous avons obtenu pour cette pile une f. é. m. moyenne

$$E = 0,39826 \text{ volt } \pm 0,00012$$

Ces résultats témoignent en faveur de l'excellente reproductibilité de nos électrodes préparées en l'absence complète d'air.

Nous avons également préparé quelques électrodes sans chasser l'air dissous dans la solution (donc sans faire passer le courant d'hydrogène), mais en prenant toutes les autres précautions indiquées, en particulier celle qui consiste à ne pas laisser de bulles d'air dans l'électrode. Les résultats obtenus ont conduit à la f. é. m. moyenne $E = 0,39868$ volt, soit une valeur nettement supérieure de 0,4 millivolt à celle qui a été mesurée en l'absence d'air dissous.

A titre de comparaison, rappelons que *Randall* et *Young*¹⁾ ont obtenu pour la même pile avec des électrodes au calomel préparées en l'absence d'air, la valeur moyenne $E = 0,3982$ ²⁾ qui concorde remarquablement avec la nôtre. D'autres auteurs ont, sans élimination de l'air, obtenu les valeurs suivantes : *Ellis*³⁾ 0,3990 ; *Harned*⁴⁾ 0,3990 ;

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Après correction pour ramener la concentration exactement à $m = 0,1$. Cette remarque s'applique aussi aux autres valeurs indiquées plus loin, lorsque les concentrations utilisées par les auteurs diffèrent légèrement des nôtres.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Am. Soc. **42**, 1813 (1920).

Loomis et *Meacham*¹⁾ 0,39865, etc., valeurs qui, à 0,1—0,3 millivolt près, sont identiques à celle que nous avons observée dans les mêmes conditions.

b) Pile avec HCl de molalité $m = 1$:



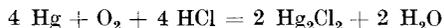
Les valeurs observées avec différentes électrodes au calomel attestent, comme dans le cas précédent, une bonne reproductibilité. Nous avons obtenu une f. é. m. moyenne

$$E = 0,27885 \text{ volt} \pm 0,00010$$

alors que *Ellis* a observé 0,2798; *Harned* 0,2795²⁾; *Randall* et *Breckenridge*³⁾ 0,2793; etc. L'écart entre ces valeurs et la nôtre atteint donc plusieurs dixièmes de millivolt⁴⁾.

Il convient de remarquer que la f. é. m. de cette pile ne dépend plus au même degré du mode de préparation des électrodes au calomel: la valeur de E est sensiblement la même que l'électrode soit ou non débarrassée de l'air qu'elle contient.

Cette action de l'air, si sensible en solution diluée d'acide et presque nulle en solution plus concentrée, s'explique aisément si l'on admet la suggestion de *Mukherjee* et *Kumar*⁵⁾, d'après laquelle l'oxygène dissous dans l'acide donnerait lieu à la réaction suivante:



L'action de l'oxygène se traduirait ainsi par une diminution de la concentration de l'acide et par une augmentation correspondante de la f. é. m. de la pile, qui est d'autant plus élevée que l'acide est plus dilué. Pratiquement, c'est bien ce que l'on observe: la f. é. m. de la pile a toujours tendance à augmenter lorsqu'elle n'est pas suffisamment protégée contre l'action de l'air.

Le rôle joué par une quantité d'air dissous sera, cela va de soi, d'autant plus net que l'acide est plus dilué. La variation de concentration dans la solution $m = 0,1$ sera égale en valeur absolue à celle qui se produira dans la solution $m = 1$, mais elle sera dix fois plus grande en valeur relative. On comprend dès lors pourquoi nous avons pu, suivant que l'air dissous a été chassé ou pas de l'électrode au calomel, déceler très nettement une différence de f. é. m. dans la pile a), tandis qu'elle est imperceptible dans la pile b).

Stabilité. Nous avons éprouvé la stabilité d'un certain nombre d'électrodes Hg/Hg₂Cl₂/HCl $m = 0,1$, en les opposant l'une par rapport

¹⁾ Am. Soc. **38**, 2310 (1916).

²⁾ Am. Soc. **48**, 326 (1926).

³⁾ Am. Soc. **49**, 1435 (1927).

⁴⁾ Remarquons qu'en utilisant les valeurs très précises de *Scatchard* (Am. Soc. **47**, 641 (1925) relatives à la pile $-\text{Pt-H}_2/\text{HCl } m = 1/\text{AgCl}/\text{Ag} +$, pour laquelle $E = 0,23295$ volt, ainsi que celles de *Randall* et *Young* concernant la pile $+\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{AgCl}/\text{Ag} -$, pour laquelle $E' = 0,0458$ volt, on obtient en sommant les deux voltages la f. é. m. de notre pile, soit $E + E' = 0,27875$ volt, en excellent accord avec notre propre valeur.

⁵⁾ Am. Soc. **52**, 2179 (1930).

à l'autre pendant plusieurs jours. Pour trois d'entre elles, les écarts observés ont été les suivants en millivolt :

Temps après la préparation :	qq. heures	1 jour	10 jours	20 jours	50 jours
C ₁ /C ₂	- 0,02	+ 0,01	0,00	+ 0,01	+ 0,20
C ₁ /C ₃	- 0,02	- 0,04	- 0,05	- 0,02	- 0,04

Ces électrodes se conservent donc pendant plus d'un mois sans subir de modification notable. Les résultats ayant été aussi satisfaisants en présence d'acide plus concentré, nous avons ainsi la preuve que nos électrodes au calomel étaient aussi stables que reproductibles. C'est pourquoi, dans la suite, nous les avons toutes préparées en déplaçant l'air par l'hydrogène, bien que cette précaution ne soit indispensable qu'en solution diluée; nous avons cependant estimé qu'elle pouvait être utile même en solution concentrée.

Ajoutons encore que l'addition de chlorure ou de sucre à l'acide n'entraîne aucune nouvelle cause d'erreur.

Electrode à hydrogène.

a) En solution d'acide chlorhydrique pur.

Cette électrode permet des mesures qui ne laissent plus rien à désirer au point de vue de la précision. Parmi les travaux qui ont le plus contribué à la mettre au point, citons ceux de *Lewis, Brighton et Sebastian*¹⁾, *Harned*²⁾, *Ellis*³⁾, *Beans et Hammet*⁴⁾, etc. Les indications de ces auteurs nous dispenseront de longues explications, aussi nous contenterons-nous d'insister ici sur certaines observations personnelles permettant d'obtenir des électrodes parfaitement stables et reproductibles.

L'hydrogène a été préparé de deux manières différentes: 1) par électrolyse d'une solution de soude caustique à 10 % entre deux électrodes de nickel. Le gaz était simplement lavé à l'eau distillée au moyen de flacons laveurs, puis conduit dans deux éprouvettes A et B contenant la même solution que l'électrode⁵⁾ et placées dans le thermostat (voir fig. 1).

2) Par réaction de l'acide sulfurique sur le zinc pur. En sortant de l'appareil de *Kipp*, l'hydrogène passait dans trois flacons laveurs contenant respectivement des solutions de permanganate de potassium, de chlorure mercurique et de soude caustique, puis, comme précédemment, dans les éprouvettes renfermant la solution étudiée.

¹⁾ Am. Soc. **39**, 2245 (1917).

²⁾ Am. Soc. **37**, 2460 (1915) et articles suivants.

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ Am. Soc. **47**, 1215 (1925).

⁵⁾ En prenant cette précaution, on constate que le changement de titre de l'acide contenu dans l'électrode, dû au passage de l'hydrogène, ne dépasse pas 0,3‰ par heure lorsque la concentration de l'acide est $m = 0,1$ ou $m = 1$.

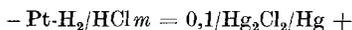
La constance et la régularité des résultats obtenus ont prouvé que la pureté de l'hydrogène préparé de ces façons était suffisante et nous n'avons pas jugé utile de pousser plus loin la purification. Les expériences de *Beans* et *Hammet* ont d'ailleurs montré que l'influence d'une faible trace d'oxygène mélangé à l'hydrogène est négligeable en solution acide — particulièrement dans les milieux très acides qui sont les nôtres — et ne devient importante qu'en solution neutre et surtout alcaline.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'électrodes à bulles analogues à celle représentée dans la figure 1. Le platine a été utilisé sous forme de lames de 0,5 cm² de surface, ou de fils de longueurs et diamètres différents. Les fils paraissent s'équilibrer un peu plus rapidement que les plaques, mais en revanche il semble que ces dernières soient un peu plus reproductibles et qu'elles conservent plus longtemps leur activité catalytique. Nous avons généralement travaillé avec des plaques.

L'importance du platinage nous fut révélée lorsque nous eûmes à mesurer les coefficients d'activité des solutions chlorhydriques additionnées de sucre. Nous indiquerons plus loin les précautions reconnues indispensables, pour obtenir de bons résultats.

Le platine est soudé à un petit tube de verre solidaire d'un bouchon rodé. Il est donc mobile par rapport au reste de l'électrode, ce qui permettra de nettoyer, de rincer et sécher cette dernière commodément. Le platine platiné ne doit jamais être séché; entre deux mesures il séjournera dans l'eau distillée. Lorsqu'on veut effectuer une mesure, on essuie soigneusement avec du papier filtre le tube de verre qui le supporte, on laisse couler goutte à goutte quelques centimètres cubes de la solution à étudier sur le platine, lequel est placé ensuite pendant une heure dans une éprouvette contenant un peu de solution; en renouvelant celle-ci deux ou trois fois, on empêche que l'introduction de la lame de platine dans l'électrode ne provoque une variation du titre de l'acide.

Dans ces conditions, l'électrode est reproductible à quelques centièmes de millivolt, après une ou deux heures de saturation par le courant gazeux. A titre d'exemple, reproduisons ici les résultats observés avec cinq électrodes à hydrogène différentes qui ont été mesurées par rapport à la même électrode au calomel. Les f. é. m. des piles



ainsi constituées ont été les suivantes à la pression de 727 mm.:

$$E = 0,39733; 0,39737; 0,39735; 0,39736; 0,39738$$

Ajoutons que pour obtenir une aussi bonne reproductibilité, il est nécessaire que le courant d'hydrogène soit très régulier. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un débit compris entre 0,75 à 1 litre à l'heure, correspondant à un courant d'électrolyse de 1,5 à 2 ampères.

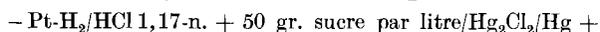
b) *En solution d'acide chlorhydrique additionné de chlorure.*

L'électrode à hydrogène reste utilisable dans ces milieux sans qu'il soit nécessaire de prendre des précautions spéciales. Notons cependant que si la reproductibilité des électrodes est un peu moins bonne, les écarts observés de l'une à l'autre ne dépassent guère 0,1 millivolt.

Remarquons encore qu'en solution concentrée de chlorure d'ammonium, les signes d'empoisonnement apparaissent: la f. é. m. de la pile $\text{Pt-H}_2/\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ baisse graduellement de 0,1 à 0,2 millivolt en quelques heures, après avoir atteint sa valeur d'équilibre. La lame de platine se recouvre parfois d'une couche grise de mercure provenant de l'électrode au calomel; il est alors nécessaire de dissoudre ce dépôt dans l'acide azotique et de replatiner la lame de platine. Le même phénomène a déjà été constaté avec d'autres sels par *Harned*¹⁾.

c) *En solution d'acide chlorhydrique additionné de sucre.*

La présence de sucre en solution a pour effet d'augmenter considérablement la durée d'établissement d'équilibre de l'électrode à hydrogène, surtout lorsqu'on utilise des plaques ou fils recouverts d'une couche épaisse de noir de platine. L'électrode se comporte comme si elle était «empoisonnée» par le sucre en solution. En mesurant, par exemple, la f. é. m. de la pile



nous avons obtenu les résultats suivants en fonction du temps:

après 1 heure	$E = 0,2535$	volt
„ 3 heures	0,2571	„
„ 16 „	0,2595	„
„ 24 „	0,2608	„
„ 30 „	0,2611	„

On voit qu'au bout de 30 heures l'équilibre n'est pas encore atteint. Nous avons cherché à remédier à cet inconvénient en agitant l'électrode, comme le préconise *Scatchard*²⁾. On observe en effet que l'agitation, faite à la main ou mécaniquement, favorise très nettement l'obtention de l'équilibre. Ainsi, le voltage de la pile précédente atteint déjà 0,2611 volt après 1 heure d'agitation de l'électrode à hydrogène.

Nous avons cependant bientôt renoncé à toute agitation de l'électrode, car nous nous sommes rendu compte du rôle essentiel joué par le *platinage* pour obtenir plus rapidement l'équilibre et assurer une meilleure reproductibilité des mesures. Pour rechercher les conditions de platinage les plus favorables, de nombreux essais ont été effectués en utilisant comme électrodes des fils ou des plaques,

¹⁾ Am. Soc. **48**, 326 (1926).

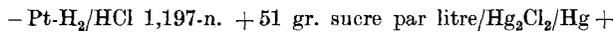
²⁾ Am. Soc. **48**, 2026 (1926).

et comme bain platinant une solution de chlorure de platine à 3% additionnée ou non d'acétate de plomb à 0,02%, ou encore plus simplement une solution diluée de platine dans l'eau régale; en faisant varier en outre l'intensité du courant d'électrolyse et la durée du dépôt. On constate que les meilleurs résultats sont obtenus en présence d'acétate de plomb et en électrolysant avec une intensité de courant suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de dégagement gazeux appréciable à l'électrode.

Le dépôt qu'on obtient de cette façon est fin, serré, gris noir et lisse. Avec une densité de courant plus forte, il devient lâche et moins adhérent. D'autres auteurs ont d'ailleurs reconnu comme nous la nécessité d'un dépôt mince et serré¹⁾.

On procède ensuite aux lavages habituels de la lame en la plongeant dans une solution d'acide sulfurique qu'on soumet à l'électrolyse, de manière à la débarrasser de toute trace de chlorure de platine et d'acétate de plomb. Elle est ensuite lavée et conservée soigneusement dans l'eau distillée.

Les électrodes ainsi préparées et mises en place en prenant les précautions déjà indiquées sous a), demandent encore 5 à 10 heures de passage de courant d'hydrogène avant d'être saturées. A partir de ce moment, elles restent constantes, bien qu'un peu moins stables qu'en présence d'acide chlorhydrique pur: la moindre irrégularité dans le courant gazeux se traduit par un écart net de la f. é. m. La reproductibilité est aussi sensiblement moins bonne. Ainsi, une vingtaine de mesures de la pile



obtenue en associant la même électrode au calomel à différentes électrodes à hydrogène, ont donné les valeurs extrêmes suivantes: $E = 0,2629$ et $0,26335$ volt, la valeur moyenne étant $0,2630$ volt. Dans la suite, nos mesures ont été exécutées avec une précision qui était du même ordre.

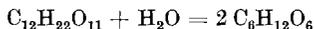
La reproductibilité semble être la meilleure dans le cas des électrodes fraîchement platinées, c'est pourquoi nous avons pris la précaution de les replatiner fréquemment lorsqu'il s'agissait d'effectuer des mesures d'activité en présence de sucre. Le replatinage a toujours été fait après avoir dissous l'ancien dépôt dans l'eau régale.

Ajoutons encore, sans entrer dans plus de détails, que nous avons pu comparer quelques-unes de nos mesures avec celles obtenues par d'autres expérimentateurs tels que *Scatchard*, etc. En faisant les corrections nécessaires pour ramener les f. é. m. mesurées aux mêmes concentrations en acide et en sucre, on constate que les valeurs observées par ces auteurs concordent à 0,1—0,2 millivolt près avec les nôtres.

¹⁾ *Harned*, loc. cit.; *Harned et Robinson*, Am. Soc. **50**, 3157 (1928).

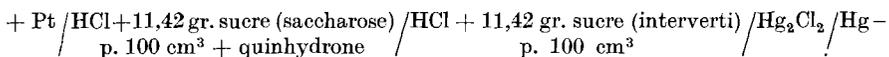
Recherches sur la variation d'activité des ions H⁺ au cours de la réaction d'inversion du saccharose.

On pouvait se demander si la lenteur avec laquelle l'électrode à hydrogène se stabilisait dans les milieux sucrés n'était pas due, en partie tout au moins, à l'hydrolyse du saccharose sous l'influence de l'acide:



qui aurait pour effet de modifier progressivement l'activité des ions H⁺ et, par suite, le potentiel de l'électrode à hydrogène. Cela paraissait d'ailleurs peu probable, car on n'a pas observé que la stabilisation de l'électrode fût plus rapide en solution concentrée d'acide chlorhydrique, où la vitesse d'inversion du sucre est beaucoup plus grande qu'en solution diluée.

Cependant, il nous a paru intéressant de soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental en mesurant la variation d'activité des ions H⁺ à partir du moment où le sucre entre en contact avec l'acide jusqu'à ce qu'il soit entièrement dédoublé. Dans ce but, nous avons fait usage de l'électrode à quinhydrone dont le potentiel d'équilibre — à l'inverse de celui de l'électrode à hydrogène — s'établissait en quelques minutes, et permettait ainsi de commencer les mesures dès le début de la réaction. L'électrode à quinhydrone a été comparée à une électrode au calomel baignant dans une solution acide de sucre interverti, ce qui donnait la certitude que l'activité de l'ion Cl⁻ restait constante et devait par conséquent assurer la stabilité du potentiel Hg₂Cl₂/Hg. Le schéma des piles étudiées était ainsi le suivant:



Les solutions des deux électrodes avaient exactement les mêmes teneurs en acide et en sucre, mais différaient par leur mode de préparation. Alors que la solution baignant l'électrode au calomel était préparée plusieurs jours à l'avance pour que le sucre ait le temps de s'invertir, la solution de l'électrode à quinhydrone était obtenue de deux manières différentes:

- a) en ajoutant à un certain volume de solution sucrée préparée 24 heures à l'avance, le volume correspondant de solution acide;
- b) en ajoutant à un poids déterminé de sucre cristallisé le volume correspondant de solution acide.

L'électrode à quinhydrone a été, pour chaque mesure, préparée à double d'après les indications de *Morgan, Lammert et Campbell*¹⁾. En utilisant des lames de platine de 1 cm² de surface, la reproductibilité s'est révélée excellente ($\pm 0,05$ millivolt).

¹⁾ Am. Soc. **53**, 454 (1931).

Les résultats ont été les suivants :

- 1) HCl 1,5-n. contenant 11,42 gr. de sucre dans 100 cm³ de solution.

Solution préparée suivant a) :

Temps après le mélange :	10 minutes	1 heure	1 jour	3 jours
F.é.m. en volt :	0,4506	0,4507	0,4510	0,4510

Solution préparée suivant b) :

Temps :	10 minutes	1 heure	3 heures	8 heures	2 jours
F.é.m. :	0,4506	0,4507	0,4507	0,45095	0,45095

- 2) HCl 0,1-n. contenant 11,42 gr. de sucre dans 100 cm³ de solution.

Solution préparée suivant a) :

Temps :	10 minutes	1 jour	3 jours	4 jours	8 jours
F.é.m. :	0,3074	0,30755	0,3076	0,3080	0,3081

Solution préparée suivant b) :

Temps :	10 minutes	1 jour	8 jours
F.é.m. :	0,30755	0,30765	0,3081

On voit donc qu'on obtient des résultats identiques en mélangeant l'acide au sucre cristallisé ou préalablement dissous dans l'eau. Il semble ainsi que la réaction d'hydratation du sucre, si elle a lieu comme le supposent certains auteurs¹⁾, n'est pas accompagnée d'une variation appréciable d'activité de l'ion H⁺, à moins qu'elle n'échappe à nos mesures par suite de la rapidité de l'hydratation.

En solution de HCl 1,5-n., la variation de f. é. m. due à l'inversion du saccharose est de 0,3 à 0,4 millivolt, ce qui correspond à une augmentation d'activité de l'ion H⁺ de 1,5 %; en solution de HCl 0,1-n., la variation de f. é. m. est en moyenne de 0,6 millivolt indiquant un accroissement d'activité de 2,5 %.

Cette action résultant de l'hydrolyse pouvait d'ailleurs être prévue partiellement si l'on admet que le sucre dissous n'exerce pas d'autre effet que celui d'occuper un certain volume dans la solution. Dans ces conditions, la réaction d'inversion, par suite de la disparition d'une molécule d'eau par molécule de saccharose, doit nécessairement provoquer dans le mélange « eau-acide-sucre » une légère augmentation de la concentration de l'acide par rapport à celle de l'eau; en d'autres termes, si la normalité de l'acide n'a pas changé, sa molalité s'est par contre accrue de 0,7 %, ce qui explique dans une certaine mesure l'augmentation d'activité des ions H⁺ révélée par nos expériences.

Quoi qu'il en soit, cette variation d'activité nous a paru négligeable; c'est pourquoi toutes nos mesures avec les solutions sucrées baignant l'électrode à hydrogène ont été, dans la suite, effectuées après l'inversion complète du saccharose.

¹⁾ Moran et Lewis, Soc. **121**, 1613 (1922).

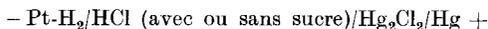
RÉSULTATS.

A. Solutions d'acide chlorhydrique.

Les tableaux I et II contiennent l'ensemble des mesures et calculs que nous avons faits pour déterminer le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique dans l'eau et dans des solutions contenant 11,42 gr. de saccharose dans 100 cm³. Au sujet de ces tableaux, il convient de donner les indications suivantes:

1) C représente la concentration de l'acide en mol.-gr. par litre de solution; m est la même concentration rapportée à 1000 gr. d'eau.

2) E est la f. é. m. de la pile à un liquide du type précédemment décrit:



Les valeurs de E , mesurées à 25^o, ont dans tous les cas été corrigées en ramenant l'hydrogène à la pression normale de 760 mm. La correction, à 25^o, est obtenue en faisant usage de la formule:

$$\text{correction} = 0,0295 \lg \frac{760}{p-23,5} \text{ volt}$$

p étant la pression barométrique observée et 23,5 la tension de vapeur d'eau à 25^o. La correction est positive lorsque l'électrode à H₂ constitue le pôle négatif de la pile, comme c'est le cas ici.

Toutes les mesures ont été effectuées avec au moins 2 électrodes de chaque espèce. Dans le cas des solutions sucrées préalablement inverties, nous avons même utilisé 3 électrodes à hydrogène pour tenir compte du fait qu'elles sont sensiblement moins reproductibles.

3) ΔH indique en centièmes de millivolt l'écart moyen de voltage entre les différentes électrodes à hydrogène et leur moyenne. Entre parenthèse, le nombre d'électrodes mesurées.

4) ΔC a la même signification pour l'électrode au calomel.

5) γ est le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique. Il a été calculé en faisant usage de la relation (6):

$$\lg \gamma = \frac{E_0 - E}{0,1183} - \lg m$$

La constante E_0 entrant dans la formule a été calculée une fois pour toutes au moyen des données récentes relatives à l'acide chlorhydrique de molalité $m = 0,1$. Pour cette solution, *Scatchard*¹⁾ a obtenu $\gamma = 0,801$; *Güntelberg*²⁾ 0,799; *Randall et Young*³⁾ 0,796. En admettant $\gamma = 0,800$ et en faisant usage de la valeur $E = 0,39826$ volt que nous avons obtenue pour la pile correspondante Pt-H₂/HCl $m = 0,1$ /Hg₂Cl₂/Hg, on tire de la relation (6) la valeur de E_0 :

$$E_0 = 0,39826 + 0,1183 \lg 0,8 + 0,1183 \lg 0,1 = 0,2685 \text{ volt}$$

1) Am. Soc. **47**, 641 (1925).

2) Z. physikal. Ch. **123**, 199 (1926).

3) Loc. cit.

La formule (6) prend alors la forme définitive:

$$\lg \gamma = \frac{0,2685 - E}{0,1183} - \lg m$$

7) $\Delta\gamma$ est l'accroissement, en pour-cent, du coefficient d'activité de l'acide en présence de sucre.

Tableau I.

Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique, à 25°.

Mol-gr. HCl dans 1 lit. solution <i>C</i>	1000 gr. eau <i>m</i> .	<i>E</i> (volt)	ΔH (centièmes de millivolt)	ΔC (centièmes de millivolt)	γ
0,0978	0,0981	0,39920	(1)	0(2)	0,801
0,0997	0,1000	0,39825	1(7)	4(18)	0,800
0,1634	0,164	0,37435	(1)	2(2)	0,777
0,319	0,321	0,34083	2(2)	0(2)	0,762
0,495	0,499	0,31785	7(4)	0(2)	0,766
0,646	0,655	0,30327	1(2)	4(2)	0,776
0,785	0,799	0,29207	1(2)	1(2)	0,791
0,979	1,000	0,27885	5(2)	2(6)	0,817
1,508	1,555	0,25022	2(2)	3(2)	0,918
2,283	2,393	0,21737	2(2)	3(2)	1,130
3,011	3,202	0,19097	3(2)	3(2)	1,412
3,789	4,101	0,16487	2(2)	4(2)	1,833

Tableau II.

Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique en présence de sucre, à 25°.
11,42 gr. saccharose dans 100 cm³ solution.

Mol-gr. HCl dans 1 lit. solut. <i>C</i>	1000 gr. eau <i>m</i>	<i>E</i> (volt)	ΔH	ΔC	γ	$\Delta\gamma$ %
0,0925	0,0999	0,39500	5(3)	7(2)	0,853	6,6
0,2955	0,321	0,33785	4(3)	4(2)	0,807	5,9
0,459	0,499	0,31515	5(3)	3(2)	0,810	5,8
0,599	0,655	0,30045	7(3)	3(2)	0,820	5,7
0,729	0,799	0,28905	6(3)	3(2)	0,839	6,1
1,399	1,555	0,24780	2(3)	4(2)	0,962	4,8
2,118	2,393	0,21555	9(3)	4(2)	1,171	3,6
2,794	3,202	0,18985	10(4)	3(2)	1,444	2,3
3,516	4,101	0,16435	7(2)	2(2)	1,851	1,0

La comparaison des tableaux I et II fait ressortir immédiatement l'influence du saccharose sur le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique. La présence de 11,42 gr. de sucre dissous dans 100 cm³ de solution acide de molalité $m = 0,1$, augmente ce coefficient de 6,6 %, tandis qu'à la molalité $m = 4,1$ l'augmentation n'est que de 1 % seulement. Cela signifie que l'action du sucre devient presque négligeable dans les milieux concentrés en acide. Cette influence du sucre sur le coefficient d'activité de l'acide est rendue encore plus frappante par l'examen des courbes 1 et 2 de la figure 3, représentant la variation de $\lg \gamma$ en fonction de m croissant. On voit que les

deux courbes, obtenues en l'absence et en présence de sucre, tendent à se rapprocher au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente, ce qui prouve bien que l'influence du sucre va en s'atténuant dans les milieux fortement chlorhydriques.

D'autre part, les mêmes courbes montrent que le coefficient d'activité de l'acide passe par un minimum pour une concentration voisine de $m = 0,36$, et que la position de ce minimum n'est pas modifiée par la présence du sucre.

Cette particularité du coefficient d'activité de diminuer tout d'abord pour croître ensuite lorsque la concentration de l'acide augmente est d'ailleurs bien connue et commune à la plupart des électrolytes.

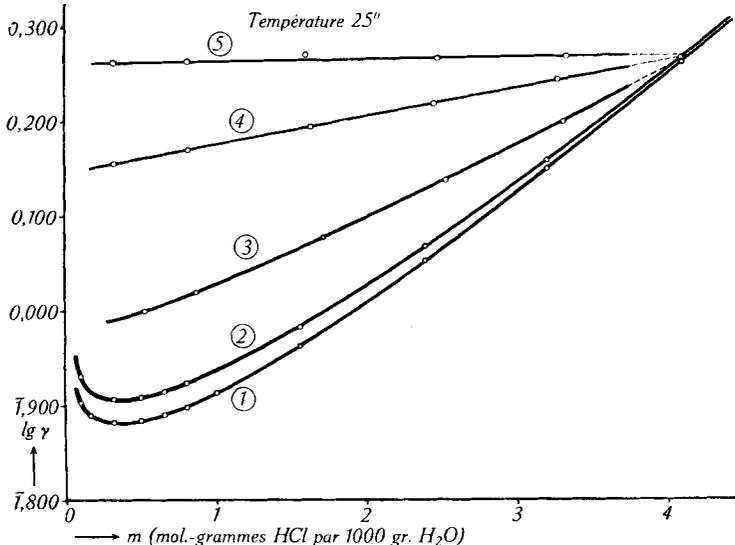


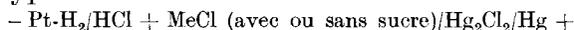
Fig. 3.

- ① HCl
- ② HCl + 11,42 gr. saccharose par 100 cm³ solution.
- ③ HCl + NH₄Cl ($m + m' = 4,20$).
- ④ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$).
- ⑤ HCl + MgCl₂ ($m + m' = 4,10$).

B. Mélanges « acide chlorhydrique-chlorure ».

On trouvera dans les tableaux III, IV et V les valeurs du coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique dans les mélanges HCl + NaCl, HCl + NH₄Cl et HCl + MgCl₂. Chaque système a été étudié en faisant varier les concentrations respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la molalité totale en ions Cl' sensiblement constante: 4,15, 3,8 ou 0,825.

Ces coefficients ont été mesurés en faisant usage des piles à un liquide du type



et les valeurs de la f. é. m. E ont été consignées en ramenant, comme précédemment, l'hydrogène à la pression normale. Etant donné les difficultés expérimentales rencontrées en présence de sucre, nous avons généralement effectué nos déterminations en l'absence de ce produit, en nous contentant de faire des mesures comparatives, avec ou sans sucre, à l'aide des solutions extrêmes de quelques séries.

ΔH , ΔC et $\Delta \gamma$ conservent la même signification déjà vue.

Le coefficient γ de l'acide chlorhydrique a été calculé au moyen de la relation (7) qui prend la forme suivante, en remplaçant E_0 par sa valeur numérique:

$$\lg \gamma = \frac{0,2685 - E}{0,1183} - \frac{1}{2} \lg m(m + m')$$

Tableau III.

Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique dans les mélanges HCl + NaCl, à 25°.

Mol-gr. par litre solution		Mol-gr. par 1000 gr. eau		E (volt)	ΔH	ΔC	γ	$\Delta \gamma$ %
HCl C	NaCl C'	HCl m	NaCl m'					
$m + m' = 4,15$ env.								
0,3025	3,54	0,328	3,840	0,24180	6(6)	5(3)	1,437	—
0,756	3,08	0,821	3,345	0,21645	1(3)	3(2)	1,489	—
1,514	2,30	1,639	2,490	0,19650	1(3)	4(2)	1,561	—
2,272	1,54	2,458	1,668	0,18325	2(2)	0(2)	1,650	—
3,030	0,78	3,280	0,845	0,17300	6(3)	2(2)	1,745	—
en présence de 11,42 gr. de saccharose dans 100 cm ³ solution:								
0,281	3,29	0,328	3,840	0,24085	7(3)	4(2)	1,464	1,9
2,817	0,725	3,280	0,845	0,17213	5(2)	3(2)	1,774	1,7

Tableau IV.

Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique dans les mélanges HCl + NH₄Cl, à 25°.

Mol-gr. par litre solution		Mol-gr. par 1000 gr. eau		E (volt)	ΔH	ΔC	γ	$\Delta \gamma$ %
HCl C	NH ₄ Cl C'	HCl m	NH ₄ Cl m'					
$m + m' = 4,20$ env.								
0,455	3,255	0,525	3,755	0,24725	6(4)	4(2)	1,008	—
0,755	2,965	0,868	3,405	0,23203	2(4)	2(2)	1,056	—
1,514	2,220	1,712	2,510	0,20825	3(4)	3(2)	1,202	—
2,273	1,481	2,530	1,648	0,19151	3(3)	3(2)	1,377	—
3,022	0,738	3,315	0,809	0,17782	3(3)	4(2)	1,580	—
en présence de 11,42 gr. saccharose dans 100 cm ³ solution:								
0,422	3,020	0,525	3,755	0,24525	12(3)	3(2)	1,048	4,0
2,815	0,687	3,315	0,809	0,17685	7(4)	6(2)	1,610	1,9

Tableau V.

Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique dans les mélanges HCl + MgCl₂, à 25°.

Equiv.-gr. par litre solution		Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		E (volt)	ΔH	ΔC	γ	$\Delta\gamma$ %
HCl C	MgCl ₂ C'	HCl m	MgCl ₂ m'					
$m + m' = 4,10$ env.								
0,310	3,545	0,325	3,720	0,23105	8(3)	1(2)	1,806	—
0,775	3,080	0,816	3,245	0,20732	3(3)	4(2)	1,807	—
1,511	2,455	1,604	2,605	0,18669	2(2)	1(2)	1,892	—
2,327	1,540	2,485	1,645	0,17732	3(3)	1(2)	1,841	—
3,103	0,770	3,335	0,828	0,16887	4(3)	1(2)	1,865	—
$m + m' = 3,80$ env.								
0,288	3,290	0,301	3,445	0,24019	6(4)	1(2)	1,633	—
2,880	0,715	3,083	0,766	0,17796	4(3)	3(2)	1,691	—
en présence de 11,42 gr. saccharose dans 100 cm ³ solution:								
0,268	3,060	0,301	3,445	0,23850	16(5)	4(2)	1,688	3,4
2,680	0,666	3,083	0,766	0,17727	4(3)	5(2)	1,714	1,4
$m + m' = 0,825$ env.								
0,0981	0,717	0,099	0,723	0,34722	2(2)	6(2)	0,757	—
0,1637	0,653	0,1653	0,660	0,33363	1(2)	0(2)	0,762	—
0,3260	0,489	0,330	0,495	0,31523	2(2)	8(2)	0,772	—
0,4895	0,326	0,496	0,331	0,30433	1(2)	1(2)	0,777	—
0,6515	0,164	0,660	0,166	0,29620	5(4)	3(2)	0,789	—
en présence de 11,42 gr. saccharose dans 100 cm ³ solution:								
0,0911	0,666	0,099	0,723	0,34466	6(3)	1(2)	0,796	5,1

La comparaison des valeurs de γ contenues dans les tableaux I, III, IV et V met très nettement en évidence l'augmentation du coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique due à la présence de chlorure en solution. Ainsi, l'acide pur à la concentration $m = 0,32$ accuse un coefficient $\gamma = 0,762$; en présence de 3,84 mol.-gr. de NaCl, on obtient $\gamma = 1,437$; en présence de 3,72 équiv.-gr. de MgCl₂, on obtient $\gamma = 1,806$. A concentration égale, le chlorure de magnésium produit plus d'effet que le chlorure de sodium, l'action la plus faible étant exercée par le chlorure d'ammonium.

En outre, on constate que la variation du coefficient γ avec la concentration de l'acide est beaucoup plus petite dans ces mélanges à molalité totale constante que dans les solutions d'acide chlorhydrique pur. En passant de la molalité $m = 0,328$ à $m = 3,28$ on relève, dans la série HCl+NaCl, que la valeur de γ varie dans le rapport de 1 à 1,21; dans la série HCl+MgCl₂ la variation est encore plus faible: 1 à 1,03; tandis qu'en l'absence de chlorure (tableau I)

la variation est, dans les mêmes limites de concentrations, bien plus forte: 1 à 1,86.

La règle suivant laquelle le coefficient d'activité d'un électrolyte fort est le même dans toutes les solutions de même « force ionique », ne se vérifie pas exactement dans ces milieux concentrés. En effet, bien que la force ionique des solutions appartenant aux deux séries $\text{HCl} + \text{NaCl}$ et $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ soit la même et égale à 4,2, on constate que le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique n'est pas constant pour tous les mélanges: γ varie de 1,437 à 1,745 dans la première série et de 1,008 à 1,58 dans la seconde¹). Par contre, pour les trois séries de mélanges $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$, on constate que le coefficient γ reste sensiblement constant dans chaque série, alors que la force ionique se modifie quelque peu: dans les mélanges concentrés γ varie seulement de 1,806 à 1,865 pendant que la force ionique — ne figurant pas dans les tableaux — diminue de 5,90 à 4,577; dans les mélanges les plus dilués, ces fluctuations sont respectivement de 0,757 à 0,789 et de 1,182 à 0,909.

Une autre remarque s'impose. Alors qu'en solution d'acide pur γ passe par un minimum à la concentration $m = 0,36$, on ne constate rien de semblable avec les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante: le coefficient d'activité augmente plus ou moins rapidement suivant la série envisagée, mais sans passer par aucun minimum. La figure 3 montre que, tout au moins dans le cas des mélanges $\text{HCl} + \text{NaCl}$ et $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$, $\lg \gamma$ est une fonction linéaire de la concentration de l'acide.

Enfin, il convient de relever que l'influence du saccharose sur le coefficient d'activité de l'acide est encore moins marquée dans ces mélanges que dans les solutions ne contenant que l'acide. Les tableaux III, IV et V montrent que, dans les mélanges renfermant peu d'acide, la présence de 11,42 gr. de sucre (dans 100 cm³ de solution) augmente de 1,9 à 5,1 % le coefficient d'activité γ , tandis que dans les mélanges où l'acide prédomine l'augmentation n'est que de 1,4 à 1,9 %.

RÉSUMÉ.

1. Nous avons mesuré à 25° la f. é. m. des piles

- a) $-\text{Pt}-\text{H}_2/\text{HCl}$ (avec ou sans sucre)/ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} +$
- b) $-\text{Pt}-\text{H}_2/\text{HCl} + \text{MeCl}$ (avec ou sans sucre)/ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} +$

Dans les piles du type a) la concentration de l'acide a varié de $m = 0,1$ à $m = 4,1$. Dans celles du type b) constituées par les mélanges $\text{HCl} + \text{NaCl}$, $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ et $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$, on faisait varier les proportions d'acide et de chlorure tout en maintenant la molalité totale constante (4,15 à 0,825). Les mesures faites en présence de sucre comportaient l'adjonction de 11,42 gr. de ce produit dans 100 cm³ de solution.

¹) Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par *Güntelberg, Harned, etc.*

2) Au moyen des mesures précédentes, nous avons calculé les coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique dans ces milieux.

En solution d'acide pur, ce coefficient passe par un minimum à la concentration $m = 0,36$. Par contre, dans les mélanges « HCl-chlorure » il croît régulièrement avec la teneur en acide sans passer par aucun minimum.

3) La présence de chlorure augmente très fortement le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique. Cette augmentation est d'autant plus nette que la concentration en sel est plus élevée.

4) Dans les mélanges concentrés « HCl-chlorure » le coefficient d'activité de l'acide ne paraît pas dépendre exclusivement de la force ionique de la solution.

5) Le sucre augmente légèrement le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique. L'augmentation est de 6,6 % en solution diluée $m = 0,1$ et de 1 % seulement en solution concentrée $m = 4,1$; elle est sensiblement la même en présence de chlorure.

6) Dans une solution à 11 % de sucre, l'activité de l'ion H^+ s'accroît de 1,5 à 2,5 % au cours de la réaction d'inversion. La variation est la même, que l'on parte du sucre cristallisé ou d'une solution aqueuse de sucre dans laquelle l'hydratation du saccharose, si elle a lieu, est déjà terminée.

7) L'étude du fonctionnement des piles sus-indiquées nous permet en outre d'affirmer:

que pour obtenir une bonne reproductibilité de l'électrode $Hg/Hg_2Cl_2/HCl$, il est indispensable, lors de sa préparation, de chasser complètement l'air dissous dans l'acide au moyen d'un courant d'hydrogène ou d'azote. Cette précaution est particulièrement utile en solution diluée d'acide;

que l'électrode à hydrogène ne fonctionne convenablement en solution sucrée que si le dépôt de noir de platine est mince et serré, et si l'on a soin de faire passer le courant gazeux pendant 5 à 10 heures avant de procéder à la mesure.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique de l'Université.