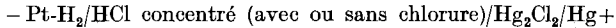


137. L'activité de l'ion chlore en solutions concentrées d'acide chlorhydrique mélangé aux chlorures alcalino-terreux

par M. Duboux et C. Vuilleumier.

(14. IX. 42.)

La détermination, par la méthode des forces électromotrices, de l'activité de l'ion hydrogène dans les milieux chlorhydriques concentrés ne peut être effectuée qu'en faisant usage des piles à un liquide du type



qui présentent le grand avantage d'éliminer le potentiel de diffusion inhérent aux piles courantes à deux liquides.

La f. é. m. d'une telle pile est fournie par la relation

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}$$

où E_0 est une constante qui vaut 0,2685 volt, à 25°; a_{H} et a_{Cl} sont les activités individuelles des ions H^+ et Cl^- en milieu acide additionné ou non de chlorure.

Le calcul de a_{H} nécessite donc la connaissance préalable de a_{Cl} . Or, la théorie de *Mac Innes* relative à l'activité individuelle des ions permet d'atteindre cette grandeur sans trop de difficultés. Elle repose sur les postulats suivants:

1° Dans une solution d'électrolyte fort qu'on suppose entièrement dissocié, l'activité du cation est en principe différente de celle de l'anion à même concentration. En première approximation, l'activité d'un ion dépend de la molalité (ou plutôt de la force ionique) totale de la solution, indépendamment des autres ions auxquels il est associé.

2° En solution de chlorure de potassium, les activités des ions Cl^- et K^+ sont égales à toute concentration.

3° Dans les solutions de chlorures de même valence l'activité de l'ion Cl^- reste la même et, par conséquent, indépendante du cation associé. Elle a donc la même valeur en solutions de chlorure de sodium, de chlorure de potassium, d'acide chlorhydrique, etc., de même concentration, mais la valeur sera différente en solutions de chlorure de calcium, chlorure de strontium, etc., à teneur égale en ions Cl^- .

Le postulat d'une activité individuelle indépendante des ions découle de l'assimilation des ions à des entités distinctes. Celui de l'égalité des activités des ions Cl^- et K^+ repose sur leur similitude de masse et de mobilité. Le troisième postulat est une application du premier au cas particulier de l'ion Cl^- contenu dans les solutions de chlorures monovalents ou divalents.

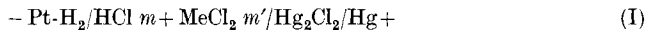
Ces hypothèses de *Mac Innes*, qui sont à la base du calcul des activités des ions Cl' et H' dans les milieux chlorhydriques, ont été soumises au contrôle expérimental par *Harned*¹⁾ dans le cas de mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins et par *Harned* et *Brumbaugh*²⁾ dans celui où l'acide est mélangé à des chlorures alcalino-terreux. Pour effectuer ces vérifications, les auteurs ont choisi des mélanges dans lesquels la concentration de l'acide était maintenue constante ($m = 0,1$), tandis que le chlorure était ajouté en quantités croissantes. Ces recherches ont montré que, dans les mélanges contenant relativement peu d'acide chlorhydrique, les hypothèses de *Mac Innes* se vérifient pour ainsi dire rigoureusement.

A l'occasion de recherches faites en vue d'établir, dans les mélanges concentrés HCl + chlorure, la relation existant entre l'activité des ions H' et les constantes de vitesse de réactions catalysées par ces ions, nous avons été conduits à examiner la validité du postulat N° 3 dans des milieux contenant des proportions variables d'acide et de chlorure. Dans cette première étude, nous rapporterons les résultats obtenus dans les mélanges concentrés HCl + CaCl₂, HCl + SrCl₂ et HCl + BaCl₂, préparés en faisant varier les proportions respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la molalité de l'ion Cl' constante et égale à 4,1 ou 0,825. Des recherches parallèles concernant les mélanges du type HCl + MeCl compléteront sous peu cette étude.

Partie théorique.

Pour prouver que l'activité de l'ion Cl' est indépendante du cation associé dans les mélanges concentrés du type HCl + MeCl₂, nous avons en principe adopté la méthode de *Harned* et *Brumbaugh* basée sur les considérations suivantes:

Soient deux piles à un liquide du type



où m et m' sont les molalités respectives de l'acide et du chlorure (nombre d'équivalent-grammes par 1000 gr. d'eau) et Me représente le calcium, strontium ou baryum.

En désignant par E_I la f. é. m. de la pile I et par E_{II} celle de la pile II, on peut poser:

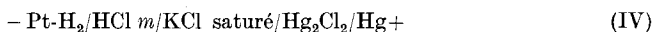
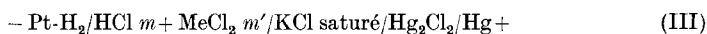
$$\begin{aligned} E_{II} - E_I &= \frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_H a_{Cl}}{a_{H(ac)} a_{Cl(ac)}} \\ &= \frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_H}{a_{H(ac)}} + \frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}} \end{aligned} \quad (1)$$

¹⁾ Am. Soc. **42**, 1808 (1920).

²⁾ Am. Soc. **44**, 2729 (1922).

où a_{H} et a_{Cl} sont les activités des ions H⁺ et Cl⁻ dans la solution contenant le mélange d'acide et de chlorure, tandis que $a_{\text{H(ac)}}$ et $a_{\text{Cl(ac)}}$ représentent les activités de ces mêmes ions dans la solution d'acide à la même concentration m , mais exempte de chlorure.

D'autre part, considérons les piles à deux liquides du type



En appelant E_{III} et E_{IV} les f. é. m. de ces piles, on peut écrire:

$$E_{\text{IV}} - E_{\text{III}} = \frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{\text{H}}}{a_{\text{H(ac)}}} + \varepsilon_{\text{IV}} - \varepsilon_{\text{III}} \quad (2)$$

où ε_{III} et ε_{IV} désignent respectivement les potentiels de diffusion à la jonction liquide des piles III et IV.

En négligeant le terme correctif $\varepsilon_{\text{IV}} - \varepsilon_{\text{III}}$ dû à ces potentiels de diffusion, et en soustrayant la relation (2) de (1), on obtient:

$$(E_{\text{II}} - E_{\text{I}}) - (E_{\text{IV}} - E_{\text{III}}) = \frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl(ac)}}} \quad (3)$$

expression qui permet de mesurer la variation d'énergie libre mise en jeu lorsqu'un ion-gr. de Cl⁻ passe, par voie isotherme et réversible, de la solution HCl m à la solution HCl $m + \text{MeCl}_2 \text{ } m'$.

Or, il est évident que si le postulat de *Mac Innes* est correct, la variation d'énergie libre doit être indépendante de la nature du cation divalent associé à l'ion Cl⁻. Autrement dit, le terme

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl(ac)}}}$$

calculé par la relation (3) doit être le même quel que soit le chlorure entrant dans la composition du mélange.

On se heurte toutefois ici à une difficulté inhérente aux piles à deux liquides du type III ou IV: celle des potentiels de diffusion. *Harned* et *Brumbaugh* ont admis que ces potentiels étaient nuls en opérant avec des solutions d'acide chlorhydrique 0,1- m pur ou additionné de chlorure, bien qu'on puisse leur attribuer la valeur de 5 millivolts environ en appliquant les formules de *Planck* ou d'*Henderson*. Ils se sont basés pour cela sur les travaux de *Fales* et *Vosburgh*²⁾, suivant lesquels il n'existerait pas de différence de potentiel entre une solution saturée de chlorure de potassium et une solution d'acide chlorhydrique comprise entre $m = 0,01$ et $m = 0,1$.

Sans vouloir discuter plus longuement l'hypothèse de l'élimination du potentiel de diffusion par l'emploi d'une solution saturée de

¹⁾ On sait en effet que l'énergie libre de transfert est donnée, dans le cas particulier, par la relation $\Delta F = RT \lg_e \frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl(ac)}}}$.

²⁾ Am. Soc. **40**, 1291 (1918).

chlorure de potassium dans les piles à deux liquides, nous ferons remarquer qu'elle est loin d'être admise par tous les chercheurs et que, dans le cas qui nous occupe plus particulièrement, elle doit être rejetée. En effet, dans nos piles la concentration de l'acide chlorhydrique s'élevait jusqu'à $m = 3,335$; or, des recherches non encore publiées ont montré que pour des milieux aussi concentrés en acide, le potentiel de contact HCl/KCl saturé atteignait près de 30 millivolts!

Toutefois, l'existence d'un potentiel de contact aussi important n'est pas de nature à nuire à la précision de la méthode de calcul représentée par la relation (3) permettant de déterminer l'énergie libre de transfert de l'ion Cl' passant de la solution acide à la solution acide + chlorure. En effet, si les différences de potentiel HCl m /KCl saturé et HCl m + MeCl₂ m' /KCl saturé ne sont pas nulles, leur différence $\varepsilon_{IV} - \varepsilon_{III}$ n'est pas nécessairement nulle non plus: la relation (3), qui néglige cette différence, ne peut donc donner qu'une valeur approchée de la grandeur

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$$

Mais — c'est là le point essentiel — pour les solutions de mêmes concentrations en acide et en chlorure, l'erreur commise en négligeant ce terme correctif doit être la même quel que soit le chlorure alcalino-terreux accompagnant l'acide chlorhydrique, ceci en raison de la similitude des vitesses des ions Ca^{..}, Sr^{..} et Ba^{..}. Ainsi, la comparaison des valeurs approximatives de

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$$

obtenues avec les différents mélanges HCl m + CaCl₂ m' , HCl m + SrCl₂ m' et HCl m + BaCl₂ m' permettra quand-même de vérifier l'exactitude du postulat de *Mac Innes* dans ces milieux chlorhydriques concentrés.

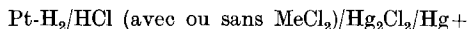
Partie expérimentale.

Les produits utilisés pour la préparation de nos piles ont tous été soigneusement purifiés. Les solutions étaient préparées en mélangeant des poids connus de solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure de titres exactement déterminés, et en ajoutant le poids d'eau nécessaire pour obtenir les molalités désirées. La plus grande minutie est ici de rigueur, car la moindre erreur de titre dans la préparation des solutions se traduit par un écart sensible de la force électromotrice des piles à un ou deux liquides¹⁾.

¹⁾ Ainsi, pour la pile à un liquide, une erreur de 1% sur le titre d'une solution HCl 0,1- m . se traduit par un écart de f. é. m. de 0,5 millivolt. Pour la pile à deux liquides, la même erreur de titre entraîne un écart de 0,25 millivolt.

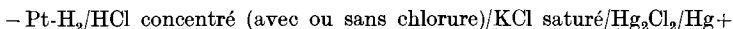
Piles à un liquide du type I ou II. Elles ont été préparées en l'absence d'air, d'après les indications détaillées de *Duboux* et *Rochat*¹⁾. Les mesures de f. é. m. étaient faites à 25° au moyen du dispositif décrit par ces auteurs.

Nous préparions toujours simultanément deux électrodes à hydrogène et deux électrodes au calomel que nous opposions les unes aux autres, de sorte que chaque pile



faisait l'objet de quatre mesures différentes. La précision de ces mesures était jugée suffisante lorsque l'écart entre les valeurs extrêmes ne dépassait pas 0,2 millivolt. Notons qu'en général elles ne différaient guère plus de 0,1 millivolt.

Piles à deux liquides. La grande difficulté de la mesure de la f. é. m. de la pile



est due à l'existence du potentiel de diffusion à la jonction de la solution acide avec celle de chlorure de potassium. On sait que si l'on relie sans précautions spéciales ces deux liquides par un tube de liaison rempli d'une solution de chlorure de potassium, le sel diffuse dans la solution acide et vice-versa: la variation de potentiel qui en résulte provoque une instabilité de la force électromotrice de la pile, d'autant plus grande que l'acide est plus concentré.

Comme il est impossible de supprimer ce potentiel de jonction, il faut du moins s'efforcer de le rendre stable et reproductible. C'est ce que plusieurs auteurs, tels que *Lamb* et *Larson*²⁾, *Mac Innes* et *Yeh*³⁾, *Scatchard*⁴⁾ etc., ont cherché à réaliser au moyen de la « jonction mobile ». Ce mode de liaison consiste à faire couler les deux liquides en flots parallèles en évitant tout mélange brusque. Il est donc caractérisé par une zone de transition extrêmement mince, par une surface de contact toujours fraîche, etc. La variation de f. é. m. due à la diffusion de l'un des liquides dans l'autre est de ce fait réduite au minimum, ce qui explique la constance et la reproductibilité d'une telle jonction.

Nous avons effectué nos mesures en utilisant le dispositif suivant mis au point dans notre laboratoire par *J. Rochat* (fig. 1).

Le gaz hydrogène, obtenu par électrolyse d'une solution de soude caustique, était préalablement lavé dans trois flacons laveurs contenant respectivement des solutions de permanganate de potassium, de chlorure de mercure (II) et de soude caustique. On le faisait passer ensuite dans deux flacons laveurs L et L' immergés dans le thermostat à 25°, et renfermant la même solution acide que l'électrode à hydrogène H, de façon à saturer le gaz en vapeur à la même tension que l'électrode.

¹⁾ Helv. **22**, 161 (1939).

²⁾ Am. Soc. **42**, 229 (1920).

³⁾ Am. Soc. **43**, 2563 (1921).

⁴⁾ Am. Soc. **47**, 696 (1925).

L'électrode à hydrogène est du type déjà utilisé pour les piles à un liquide. Elle est reliée à l'éprouvette E_1 qui contient la même solution acide. L'électrode C au calomel-KCl saturé, préparée selon les indications de *Duboux* et *Pièce*¹⁾, est reliée à l'éprouvette E_2 renfermant la même solution saturée de chlorure de potassium. La liaison entre les deux éprouvettes est assurée par l'appareil à jonction mobile J, comprenant deux godets G_1 et G_2 réunis par un tube en verre recourbé muni de deux robinets R_1 et R_2 , et donnant accès à un tube d'échappement T, par lequel le liquide peut s'écouler.

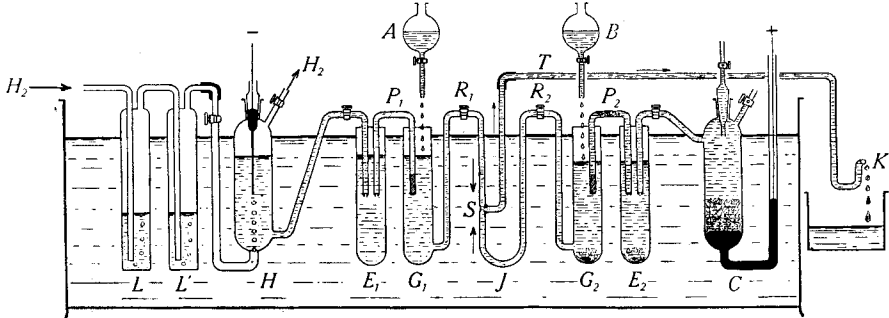


Fig. 1.

Le godet G_1 , ainsi que le pont P_1 qui le relie à l'éprouvette E_1 , contient la solution acide, tandis que G_2 et P_2 contiennent la solution saturée de chlorure de potassium. La saturation de cette solution est assurée au moyen de cristaux de chlorure de potassium introduits en excès dans E_2 , G_2 et P_2 . Des tampons de papier filtre fixés aux extrémités des tubes P_1 et P_2 empêchent autant que possible la dénivellation de se produire dans l'électrode à hydrogène et les éprouvettes, ensuite par exemple d'un écoulement irrégulier du mélange liquide par le tube d'échappement T.

L'alimentation de la jonction mobile a lieu au moyen des entonnoirs à robinet A et B contenant respectivement la solution acide et la solution saturée de chlorure de potassium, qu'on fera tomber goutte à goutte dans les godets G_1 et G_2 une fois l'appareil mis en marche.

L'amorçage de la jonction mobile se fait en aspirant en K la solution saturée de chlorure de potassium, le robinet R_1 étant fermé; puis on ouvre R_1 , ferme R_2 et aspire la solution acide. Pour éviter le mélange des liquides à leur point de rencontre et pour maintenir une surface de séparation très nette en ce point, on aura soin de provoquer la jonction des liquides en S par un courant ascendant de la solution saturée de chlorure de potassium (la plus dense), avec un courant descendant de la solution acide (la plus légère)²⁾. Lorsque la jonction est réalisée, on maintient les robinets R_1 et R_2 fermés jusqu'à ce que l'appareil soit prêt à fonctionner.

Pour effectuer une mesure, on commence par saturer l'électrode à hydrogène en faisant barboter le gaz pendant deux heures, temps jugé suffisant pour que la pile atteigne son état d'équilibre (à condition que l'électrode au calomel ait été préalablement portée à 25° pendant 4 heures). On abaisse l'extrémité K du tube d'échappement légèrement au-dessous du niveau des solutions contenues dans les godets G_1 et G_2 , puis on ouvre les robinets R_1 et R_2 permettant au mélange liquide de s'écouler goutte à goutte par siphonage. En réglant la dénivellation et en remplaçant au fur et à mesure les liquides siphonnés par des solutions fraîches d'acide et de chlorure de potassium contenues dans les entonnoirs A et B, on obtiendra un écoulement continu et constant, tandis que les niveaux des solutions dans les éprouvettes G_1 , G_2 , E_1 et E_2 resteront eux-mêmes invariables.

¹⁾ Helv. **23**, 152 (1940).

²⁾ La jonction mobile peut être aussi réalisée convenablement au moyen d'un robinet à trois voies parfaitement étanche et placé en S.

Au point de jonction S où les couches liquides glissent l'une sur l'autre en se renouvelant constamment, les surfaces de contact restent fraîches et le potentiel de diffusion devient rapidement constant et reproductible. L'expérience a montré que les meilleurs résultats sont obtenus en maintenant une vitesse d'écoulement de 20 gouttes environ par minute. Une vitesse plus grande donnerait naissance à des tourbillons au point de jonction des liquides, qui produiraient un mélange prématuré et une variation consécutive très nette du potentiel de diffusion.

Chaque pile étudiée a fait l'objet de 4 mesures réalisées en opposant deux électrodes à hydrogène différentes à deux électrodes au calomel, de sorte que les valeurs moyennes indiquées plus loin présentent un maximum de sécurité. Les écarts extrêmes observés d'une mesure à l'autre ne dépassaient guère 0,2 millivolt avec les solutions acides diluées, et 0,4 millivolt avec les solutions les plus concentrées, de sorte que les valeurs moyennes obtenues peuvent être considérées comme exactes à $\pm 0,1$ mv. respectivement $\pm 0,2$ mv. près. Etant donné le but poursuivi dans cette étude, nous avons considéré que cette reproductibilité des mesures était largement suffisante.

RÉSULTATS.

Le tableau I contient les résultats des mesures et calculs obtenus avec les mélanges HCl + CaCl₂, HCl + SrCl₂ et HCl + BaCl₂, de molalité totale en ions Cl' égale à 0,825. Le tableau II se rapporte aux mélanges plus concentrés dont la molalité totale en ions Cl' est environ 4,10. Les mélanges HCl + BaCl₂ n'ont pas pu être étudiés dans ce dernier cas, à cause de la trop faible solubilité du chlorure de baryum en présence d'acide chlorhydrique aussi concentré.

Les diverses colonnes de ces tableaux indiquent :

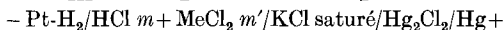
1° Les molalités respectives m et m' de l'acide chlorhydrique et du chlorure alcalino-terreux, en équiv.-grammes par 1000 gr. d'eau.

2° La f. é. m. E_I de la pile à un liquide



3° La f. é. m. E_{II} de la même pile en l'absence de MeCl₂.

4° La f. é. m. E_{III} de la pile à deux liquides



5° La f. é. m. E_{IV} de la même pile en l'absence de MeCl₂.

Les valeurs de E_I , E_{II} , E_{III} et E_{IV} , mesurées à $25^\circ \pm 0,05^\circ$, ont été corrigées en ramenant l'hydrogène à la pression normale de 760 mm.

6° Les valeurs de

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl(ac)}}}$$

exprimées en volt et calculées au moyen de la relation (3), c'est-à-dire en faisant la différence $(E_{II} - E_I) - (E_{IV} - E_{III})$. Elles sont arrondies à la quatrième décimale.

Le tableau I relatif aux mélanges dilués ($m + m' = 0,825$) montre que les f. é. m. des piles E_I et E_{III} à un et deux liquides dépendent

beaucoup plus des concentrations respectives en HCl et MeCl₂ que de la nature du chlorure alcalino-terreux constituant les mélanges. Les piles constituées avec les mélanges HCl + CaCl₂, HCl + SrCl₂ et HCl + BaCl₂, de mêmes teneurs en acide et chlorure, accusent des écarts de f. é. m. qui ne dépassent guère 1 à 2 millivolts: cela prouve déjà que l'influence du cation métallique sur l'activité des ions H et Cl' est à peine sensible.

Cette absence d'influence du cation ressort encore mieux si l'on considère les chiffres de la dernière colonne du tableau. On voit qu'à concentrations égales en acide et chlorure, les valeurs de

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$$

sont, aux erreurs d'expérience près, rigoureusement les mêmes, quel que soit le cation du chlorure. Ainsi, pour les mélanges HCl $m = 0,102$ + MeCl₂ $m' = 0,723$, on obtient respectivement 0,0431, 0,0430 ou 0,0428 volt, suivant que le chlorure est celui de calcium, de strontium ou de baryum. L'écart n'est ainsi que de 0,3 millivolt dans le cas particulier; pour les autres mélanges il ne dépasse pas 0,6 millivolt. Ces petites différences s'expliquent aisément par le fait que la précision des mesures de f. é. m. est de l'ordre $\pm 0,1$ millivolt pour les piles à un liquide et de $\pm 0,2$ millivolt pour celles à deux liquides, et que des erreurs de titre de l'ordre de 0,1 à 0,2 % commises lors de la préparation des solutions sont toujours possibles. En tenant compte de ces circonstances, on peut considérer que le terme

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$$

est remarquablement constant pour les mêmes mélanges des trois séries; il est par conséquent aussi indépendant du cation divalent.

L'examen du tableau II permet de faire les mêmes constatations avec les mélanges concentrés ($m + m' = 4,1$). Bien que nous ayons dû limiter notre étude aux mélanges HCl + CaCl₂ et HCl + SrCl₂, on relève que les f. é. m. E_I et E_{III} des piles à un et deux liquides sont aussi à peu près les mêmes pour les mélanges correspondants dans les deux séries. Cependant, les écarts dus aux cations métalliques sont ici un peu plus forts, puisqu'ils varient de 0,3 à 2,9 millivolts. Mais il est intéressant de constater que, malgré ces écarts, l'énergie libre de transfert de l'ion Cl' passant de la solution HCl m à la solution HCl m + MeCl₂ m' , qui est mesurée par

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$$

reste ici encore indépendante du cation associé. Ainsi, par exemple, pour les mélanges HCl $m = 0,325$ + MeCl₂ $m' = 3,72$, on obtient 0,0587 ou 0,0580 volt, suivant que le chlorure ajouté à l'acide est celui de calcium ou de strontium. L'écart n'est donc que de 0,7 milli-

volt; pour les autres mélanges, il varie de 0,1 à 1 millivolt et reste ainsi dans la limite des erreurs expérimentales.

Tableau I.
Mélanges HCl+ MeCl₂ ($m + m' = 0,825$) à 25°

Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		Piles à 1 liquide		Piles à 2 liquides		$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$ (volt)
HCl <i>m</i>	MeCl ₂ <i>m</i>	E _I (volt)	E _{II} (volt)	E _{III} (volt)	E _{IV} (volt)	
HCl+ CaCl ₂						
0,102	0,723	0,34767	0,39725	0,30209	0,30857	0,0431
0,165	0,660	0,33492	0,37405	0,29069	0,29680	0,0330
0,330	0,495	0,31625	0,33940	0,27428	0,27870	0,0187
0,494	0,331	0,30525	0,31835	0,26553	0,26850	0,0101
0,659	0,166	0,29690	0,30295	0,25974	0,26070	0,0051
HCl+ SrCl ₂						
0,102	0,723	0,34879	0,39725	0,30309	0,30857	0,0430
0,165	0,660	0,33603	0,37400	0,29168	0,29680	0,0328
0,330	0,495	0,31731	0,33940	0,27529	0,27870	0,0187
0,494	0,331	0,30599	0,31835	0,26642	0,26850	0,0103
0,659	0,166	0,29782	0,30295	0,26071	0,26070	0,0051
HCl+ BaCl ₂						
0,102	0,723	0,34913	0,39720	0,30325	0,30857	0,0428
0,165	0,660	0,33665	0,37400	0,29195	0,29680	0,0325
0,330	0,495	0,31759	0,33940	0,27509	0,27870	0,0182
0,494	0,331	0,30661	0,31835	0,26646	0,26850	0,0097
0,659	0,166	0,29797	0,30295	0,26085	0,26070	0,0048

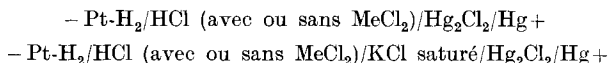
Tableau II.
Mélanges HCl+ MeCl₂ ($m + m' = 4,10$ env.) à 25°

Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		Piles à 1 liquide		Piles à 2 liquides		$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl}}{a_{Cl(ac)}}$ (volt)
HCl <i>m</i>	MeCl ₂ <i>m'</i>	E _I (volt)	E _{II} (volt)	E _{III} (volt)	E _{IV} (volt)	
HCl+ CaCl ₂						
0,325	3,720	0,23603	0,34028	0,23369	0,27920	0,0587
0,816	3,245	0,21136	0,29072	0,21667	0,25490	0,0411
1,604	2,605	0,19132	0,24805	0,20790	0,23527	0,0294
2,485	1,645	0,18016	0,21426	0,20570	0,22138	0,0184
3,335	0,828	0,17075	0,18712	0,20306	0,21039	0,0090
HCl+ SrCl ₂						
0,325	3,720	0,23894	0,34028	0,23583	0,27920	0,0580
0,816	3,245	0,21380	0,29072	0,21859	0,25490	0,0406
1,604	2,605	0,19231	0,24805	0,20789	0,23527	0,0284
2,485	1,645	0,18076	0,21426	0,20607	0,22138	0,0182
3,335	0,828	0,17101	0,18712	0,20340	0,21039	0,0091

Les résultats obtenus en milieux chlorhydriques concentrés sont donc de façon générale sensiblement les mêmes que ceux observés par *Harned* et *Brumbaugh* en milieux dilués: dans l'un et l'autre cas, l'activité de l'anion Cl' reste la même quelle que soit la nature du cation divalent associé.

RÉSUMÉ.

1° Nous avons mesuré à 25° la f. é. m. des piles à un ou deux liquides:



où Me représente le calcium, strontium ou baryum. Dans les piles étudiées en présence de sel, on faisait varier les proportions respectives d'acide chlorhydrique et de chlorure de façon à maintenir la molalité totale en ions Cl' constante et égale à 0,825 ou 4,1.

2° Pour les piles à deux liquides, un dispositif à jonction mobile a été décrit, qui permet de stabiliser le potentiel de diffusion au contact des deux liquides et, par suite, d'assurer une parfaite reproductibilité des mesures de force électromotrice.

3° En admettant que la différence entre les deux potentiels de contact $\text{HCl } m + \text{MeCl}_2 \text{ } m' / \text{KCl saturé}$ et $\text{HCl } m / \text{KCl saturé}$ est la même quel que soit le chlorure alcalino-terreux ajouté à l'acide, les mesures précédentes ont permis d'établir que la valeur de

$$\frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl(ac)}}}$$

— correspondant à l'énergie libre de transfert de l'ion-gr. Cl' passant de la solution $\text{HCl } m$ à la solution $\text{HCl } m + \text{MeCl}_2 \text{ } m'$ — est indépendante du cation divalent associé.

Nos recherches confirment ainsi pleinement, tout en les complétant, celles d'*Harned* et *Brumbaugh* effectuées dans des milieux semblables, mais beaucoup plus dilués en acide. Elles montrent que dans les mélanges $\text{HCl} + \text{CaCl}_2$, $\text{HCl} + \text{SrCl}_2$ et $\text{HCl} + \text{BaCl}_2$, le postulat de *Mac Innes* relatif à l'indépendance de l'activité individuelle de l'ion Cl', vis-à-vis du cation, se trouve remarquablement vérifié à toutes concentrations d'acide ou de chlorure. Si l'activité de l'ion Cl' n'est pas la même dans les solutions de chlorure monovalents et divalents, on peut du moins affirmer que dans les solutions de chlorures de même valence la théorie émise par cet auteur garde toute sa valeur.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique et
d'Electrochimie de l'Université.