

les propriétés du gaz oxygène, ni celles du gaz hydrogène, que nous avons énoncées au § 4.

NÉCESSITÉ DU CONTACT. — La combinaison ne s'effectue que lorsqu'il y a contact intime des corps différents que l'on met en présence. Tant que les molécules sont séparées par une distance appréciable, quelque petite qu'elle soit d'ailleurs, aucune combinaison ne se produit. Ainsi plaçons sur une lame de verre une goutte d'acide sulfurique, et à côté une goutte d'eau de baryte : tant qu'il y a entre les deux gouttes incolores une distance appréciable, soit à l'œil, soit seulement à l'aide des instruments d'optique les plus délicats, la combinaison ne se fait pas; elle se produit dès qu'il y a contact, et on le reconnaît à la formation d'un *précipité* blanc, qui trouble le liquide.

On facilite la combinaison en augmentant les points de contact des corps. Dans ce but, avant de faire réagir deux corps solides l'un sur l'autre, comme le sel ammoniac et la chaux, on a la précaution de les réduire en poudre très fine; ces deux poudres, broyées ensemble, dégagent immédiatement un gaz à odeur vive qui provoque les larmes.

C'est encore parce qu'à l'état de division extrême, il se trouve en contact intime avec l'oxygène de l'air, que le fer *réduit*, suspendu au pôle d'un aimant prend feu à l'approche d'une allumette et brûle comme de l'amadou.

21. Distinction entre un mélange et une combinaison. —

Il est facile d'établir, d'après ce qui précède, une distinction entre un mélange et une combinaison. Dans un *mélange*, les propriétés des éléments se conservent; dans une *combinaison*, elles sont remplacées par des propriétés nouvelles. On peut d'ailleurs, dans un mélange reconnaître les éléments à l'aide du microscope, ou les séparer par des dissolvants appropriés; dans une combinaison, au contraire, on n'observe qu'un corps homogène dans toutes ses parties.

Ainsi, lorsque nous avons mis en contact (☒) de la fleur de soufre et de la limaille de cuivre, nous aurions pu, en les mêlant intimement, obtenir une poudre de couleur en apparence homogène; mais il eût toujours été possible de distinguer au microscope les grains de soufre de ceux de cuivre. En jetant le mélange dans l'eau, on aurait vu le cuivre, plus dense, se déposer au fond du vase, tandis que le soufre, serait resté en suspension. En renouvelant plusieurs fois cette eau, on aurait séparé tout le soufre.

Il n'en est plus de même quand, après avoir chauffé le mélange, on a déterminé la production du sulfure de cuivre; aucun dissolvant ne peut séparer le soufre du cuivre, et au microscope on constate la parfaite homogénéité de toute la masse.

Prenons encore la poudre de guerre, mélange de salpêtre, de soufre et de charbon; on peut la regarder comme un type des mélanges bien faits (une bonne poudre reçoit, dans un des procédés de préparation

communément employés, environ trente mille coups de pilon), elle a l'apparence d'un corps parfaitement homogène; cependant de l'eau versée sur cette poudre, lui enlève le nitre ou salpêtre et laisse pour résidu un mélange de soufre et de charbon. En lavant le résidu avec du sulfure de carbone, on dissout le soufre et il ne reste que du charbon. Rien de pareil ne se produit quand il s'agit d'une combinaison.

22. Combinaisons qui se produisent avec dégagement de chaleur. Combinaisons exothermiques. — Si l'on verse dans un flacon plein de chlore (*fig. 20*) de l'arsenic en poudre fine, il y a inflammation de chaque parcelle d'arsenic qui tombe dans le flacon. Un dégagement de chaleur non moins grand s'observe journellement dans la combustion du bois, du charbon ou du gaz d'éclairage. Nous l'avons également constaté dans la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène (20), dans celle du soufre et du cuivre (4).

En général, quand on combine *directement* deux corps simples, on observe que pendant la combinaison il se dégage des quantités de chaleur assez considérables pour que des phénomènes calorifiques, lumineux ou mécaniques, accusent une élévation de température plus ou moins grande. Si ces phénomènes ne paraissent pas se produire, c'est qu'ils échappent par leur petitesse aux évaluations que nos instruments de mesure peuvent donner dans les conditions où la combinaison se produit. C'est ainsi que le chlore et l'hydrogène, à volumes égaux, se combinant sous l'influence des rayons solaires, produisent en même temps une chaleur intense, une vive lumière et enfin une action mécanique ou l'explosion et la rupture du vase qui contenait les deux gaz. Ce même mélange, exposé à la lumière diffuse, se combine lentement sans qu'aucun de ces phénomènes se manifeste, parce que la chaleur développée est absorbée par les corps voisins au fur et à mesure qu'elle se dégage.

La chaleur dégagée dans ces combinaisons peut toujours être mesurée, quand on se place dans des conditions convenables. Les combinaisons ainsi produites avec dégagement de chaleur sont appelées *exothermiques* (M. Berthelot).

La décomposition de ces corps exige qu'on leur restitue, pour les transformer de nouveau en leurs éléments, une quantité de chaleur



Fig. 20. — Combustion de l'arsenic dans le chlore.

précisément égale à la chaleur dégagée au moment de leur formation; la décomposition se fait donc avec absorption de chaleur; elle est *endothermique*.

23. Combinaisons qui se produisent avec absorption de chaleur. Combinaisons endothermiques. Corps explosifs. — Il existe des corps dont la décomposition s'effectue avec dégagement de chaleur. Ainsi, au moment où l'iodure d'azote se décompose en iode et en azote par le simple frottement d'une barbe de plume, l'iodure et l'azote qui se dégagent de la combinaison sont portés à la température du rouge. Il en résulte que l'iodure et l'azote avaient dû absorber, au moment de leur combinaison, une quantité de chaleur précisément égale à celle qui s'est dégagée au moment de leur décomposition.

Ainsi, tandis que le chlore et l'hydrogène se combinent en produisant de la chaleur, l'iodure et l'azote absorbent, au contraire, au moment de leur combinaison, de la chaleur qui se dégagera au moment de leur décomposition; leur combinaison est *endothermique*, et leur décomposition est *exothermique*.

Les composés ainsi formés avec absorption de chaleur ont été appelés *corps explosifs*.

Ces composés ne se forment pas, en général, directement, par union des composants supposés libres¹; leur production est corrélatrice de celle d'autres composés se formant en dégageant de la chaleur; de sorte que la réaction totale est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

C'est ainsi que la formation du chlorure d'azote par l'action du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque est corrélatrice de la formation simultanée de l'acide chlorhydrique (composé direct se produisant avec dégagement de chaleur). La chaleur absorbée dans la combinaison du chlore avec l'azote a été fournie par la combinaison du chlore avec l'hydrogène, combinaison qui dégage beaucoup plus de chaleur que n'en exige la formation du chlorure d'azote produit simultanément.

ÉTAT NAISSANT. — Cette formation du chlorure d'azote (corps explosif), due à l'absorption d'une partie de la chaleur dégagée dans une combinaison produite simultanément, était autrefois attribuée à un état particulier, inconnu, appelé *état naissant*, de l'azote sortant de l'ammoniaque. La formation des divers corps explosifs, que l'on attribuait à l'*état naissant* de leurs éléments, s'explique comme la formation du chlorure d'azote, c'est-à-dire par l'absorption d'une partie de la chaleur fournie par une autre réaction accomplie simultanément.

24. Analogie de la combinaison et de la décomposition chimique avec les changements d'état physique. — Le dégagement

1. Les composés explosifs peuvent se former par la combinaison directe des éléments libres, lorsque la chaleur qui doit être absorbée est fournie par une énergie étrangère telle que l'électricité; c'est ce qui arrive, par exemple, pour l'ozone (64) et pour l'acétylène (448).

ou l'absorption de chaleur, qui se produit au moment de la combinaison ou de la décomposition des corps, est assimilable à celui qui se produit dans les changements d'état physique (solidification ou fusion, vaporisation ou liquéfaction). La combinaison ou la décomposition peuvent en effet être rapprochées des changements d'état physique.

25. Action de la chaleur, de l'électricité et de la lumière, pour déterminer la combinaison ou la décomposition. —

Pour provoquer la combinaison ou la décomposition, il suffit souvent de l'intervention momentanée de la chaleur, de l'électricité ou de la lumière. La combinaison ou la décomposition, une fois commencée, se continue d'elle-même, et la quantité de chaleur fournie par l'agent étranger, qui provoque la combinaison ou la décomposition, n'est qu'une fraction très faible de la quantité de chaleur que la réaction dégage en s'accomplissant. C'est ce qui arrive par exemple quand on allume, à l'orifice d'un flacon, un mélange d'hydrogène et d'oxygène : la combinaison se produit aux points chauffés, et la chaleur qu'elle dégage détermine la combinaison dans la couche voisine du mélange, et ainsi de suite de proche en proche, avec une extrême rapidité.

ACTION DE LA CHALEUR. — Un certain nombre de corps n'agissent les uns sur les autres qu'entre certaines limites de température.

1^{er} exemple. — L'oxygène et l'hydrogène mélangés ne se combinent pas à la température ordinaire : si on chauffe le mélange à la température de 500°, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur considérable. Mais aux températures supérieures à 1000°, l'eau est au contraire décomposée partiellement en oxygène et en hydrogène, qui redeviennent libres (30) en absorbant la chaleur qu'ils avaient dégagée au moment de leur combinaison.

2^e exemple. — L'oxygène et le mercure ne se combinent pas sensiblement à la température ordinaire; la combinaison se produit quand le mercure est chauffé à sa température d'ébullition (350°) au contact de l'oxygène ou de l'air, et il se forme de l'oxyde de mercure. Mais au rouge sombre l'oxyde de mercure se décompose, au contraire, en oxygène et en mercure qui redeviennent libres, en réabsorbant la chaleur qu'ils avaient dégagée au moment de leur combinaison.

On facilite, dans beaucoup de cas, l'action de la chaleur par la *fusion*, la *dissolution*, la *compression*, la *condensation dans les corps poreux*. Les alchimistes avaient déjà observé l'influence de la fusion ou de la dissolution pour déterminer certaines combinaisons, ainsi que le constate leur axiome : *Corpora non agunt, nisi soluta*.

Fusion. — En déterminant la fusion d'un corps on ne se borne pas à faciliter son contact avec un autre corps, on lui fournit en même temps de la chaleur (chaleur de fusion) qui favorise la combinaison.

Dissolution. — Quand on dissout un solide dans un liquide : ses molécules se disséminent dans toute la masse de ce liquide, et peuvent

plus facilement arriver en contact intime avec les molécules d'un autre corps : aussi se combinent-elles plus facilement. C'est ainsi que l'acide tartrique et le bicarbonate de soude qui, en poudre sèche, peuvent être mélangés sans qu'il y ait d'action, réagissent très vivement l'un sur l'autre dès qu'ils sont dissous dans l'eau.

La dissolution n'a pas seulement pour résultat d'amener en contact les molécules différentes ; on reconnaît en effet que les corps, en se dissolvant, absorbent une quantité de chaleur souvent considérable. Cette chaleur, absorbée par un corps qui se dissout, facilite quelquefois sa combinaison avec un autre corps ; mais elle peut aussi déterminer la décomposition de certains composés formés avec un faible dégagement de chaleur (630).

Compression brusque. — Si l'on comprime brusquement dans un *briquet à air* (fig. 21) un mélange d'oxygène et d'hydrogène, les deux gaz se combinent avec chaleur et lumière pour former de l'eau. La combinaison est bien due ici à la chaleur dégagée par la compression brusque, car si, comme l'a fait Aimé, on descend le mélange, dans un vase compressible, à une grande profondeur dans la mer, de manière à lui faire supporter une énorme pression, il n'y a pas combinaison : la chaleur dégagée dans la compression lente est absorbée par l'enveloppe au fur et à mesure qu'elle se produit ; par suite, les gaz ne s'échauffent pas, et il n'y a pas de combinaison.

Condensation par les corps poreux. — Si l'on fait pénétrer de l'éponge de platine, fixée à l'extrémité d'un fil métallique, dans une éprouvette contenant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (fig. 22), on voit l'éponge devenir incandescente : bientôt les deux gaz se combinent avec détonation. L'action de la mousse de platine avait été généralement attribuée à l'influence de la chaleur dégagée par la condensation du gaz dans ses pores, et de la pression qui en résulte pour les gaz condensés. M. Berthelot a montré récemment que l'action de la mousse de platine est due à ce que l'hydrogène arrivant au contact du platine s'y combine en formant, avec dégagement de chaleur, des hydrures peu stables. Ces hydrures sont décomposés par l'oxygène en produisant de l'eau avec dégagement d'une nouvelle quantité de chaleur. Ces deux actions successives, se reproduisant un grand nombre de fois dans un temps très court, élèvent peu à

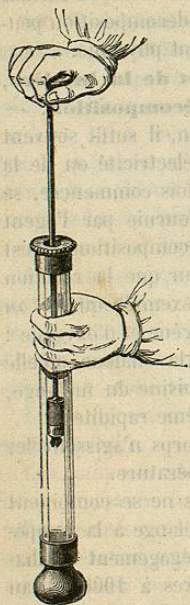


Fig. 21. — Combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène par compression brusque.

peu la température du platine jusqu'au rouge : ce qui détermine l'explosion du reste du mélange.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. — L'étincelle électrique, passant dans un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, en détermine la combinaison ; l'effet peut être attribué à l'élévation de température produite par l'étincelle sur son passage. Réciproquement, l'eau est décomposée par une série d'étincelles ou par le courant de la pile.

L'effluve électrique détermine la combinaison partielle de l'azote et de l'hydrogène dans la proportion de 2 vol. d'azote avec 6 vol. d'hydrogène pour former 4 vol. de gaz ammoniac, mais inversement une série d'étincelles décompose le gaz ammoniac en azote et hydrogène libres.

ACTION DE LA LUMIÈRE. — La combinaison du chlore avec l'hydrogène peut être déterminée par l'action de la lumière.

En effet, ces deux gaz, qui n'ont pas d'action l'un sur l'autre dans l'obscurité, se combinent, à volumes égaux, lentement à la lumière diffuse et instantanément à la lumière solaire directe, ou à la lumière produite par la combustion du magnésium.

Mais la lumière détermine, dans beaucoup de cas, la décomposition des corps. Le daguerréotype et la photographie sont fondés sur ce que la lumière décompose les chlorure, bromure et iodure d'argent.



Fig. 22. — Combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène par la mousse de platine.

LOIS NUMÉRIQUES DES ACTIONS CHIMIQUES.

1° LOIS DES COMBINAISONS.

26. Lois des rapports constants ou des proportions définies ou loi de Proust. — DEUX CORPS, POUR FORMER UN MÊME COMPOSÉ, SE COMBINENT TOUJOURS DANS LE MÊME RAPPORT, OU, CE QUI REVIENT AU MÊME, DANS DES PROPORTIONS INVARIABLES. — Ex. : Dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, on fait passer une étincelle électrique (fig. 19) : les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'oxygène.

Si l'on a mis un excès de l'un de ces deux gaz, cet excès reste libre : ainsi, quand on mélange 2 vol. d'hydrogène avec 2 vol. d'oxygène, on trouve, après le passage de l'étincelle, un résidu de 1 vol. d'oxygène ; si l'on avait mêlé 3 vol. d'hydrogène avec 1 vol. d'oxygène, le résidu gazeux eût été formé de 1 vol. d'hydrogène.

Nous arriverons au même résultat si, au lieu de considérer les volumes, nous considérons les poids ; l'expérience prouve que 1 gr. d'hydrogène se combine toujours avec 8 gr. d'oxygène pour former de

l'eau. Si on mêle 1 gr. d'hydrogène avec 9 gr. d'oxygène, il y aura, après la combinaison, un résidu formé de 1 gr. d'oxygène; dans le cas où on aurait mêlé 2 gr. d'hydrogène avec 8 gr. d'oxygène, le résidu eût été 1 gr. d'hydrogène.

On peut multiplier beaucoup les exemples. Ainsi le chlore et l'hydrogène se combinent toujours à volumes égaux; l'acide chlorhydrique, qui résulte de cette combinaison, contient toujours 1 gr. d'hydrogène pour 55^{es},5 de chlore. De même, 8 gr. d'oxygène s'unissent avec 59 gr. de potassium pour former la potasse, avec 25 gr. de sodium pour former la soude, avec 55 gr. de zinc pour former l'oxyde de zinc.

27. Loi des rapports simples ou des proportions multiples — Deux corps peuvent, en se combinant en diverses proportions, former plusieurs corps différents. Dalton a montré en 1807 que ces combinaisons obéissent à la loi suivante :

IL Y A TOUJOURS UN RAPPORT SIMPLE ENTRE LES DIFFÉRENTES QUANTITÉS DE L'UN DES CORPS QUI SE COMBINENT AVEC UN MÊME POIDS DE L'AUTRE.

Prenons pour exemple les composés de l'azote :

14 gr. d'azote peuvent se combiner avec	8 gr. d'oxygène.
14 — — — — —	16 — — — — —
14 — — — — —	24 — — — — —
14 — — — — —	32 — — — — —
14 — — — — —	40 — — — — —
14 — — — — —	48 — — — — —

Ces différents poids d'oxygène qui se combinent avec un même poids 14^{es} d'azote sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5, 6.

En étudiant les combinaisons oxygénées du manganèse, on trouve cinq composés qui, pour une même quantité, 27^{es},5 de manganèse, contiennent 8, 12, 16, 24, 28 grammes d'oxygène; poids qui sont entre eux comme 1 3/2, 2, 3, 7/2.

27 ^{es} ,5 de manganèse forment un	premier composé avec	8 gr. d'oxygène
27 ^{es} ,5 — — — — —	second — — — — —	12 gr. — — — — —
27 ^{es} ,5 — — — — —	troisième — — — — —	16 gr. — — — — —
27 ^{es} ,5 — — — — —	quatrième — — — — —	24 gr. — — — — —
27 ^{es} ,5 — — — — —	cinquième — — — — —	28 gr. — — — — —

La loi des proportions multiples ou *des rapports simples* ne s'applique pas seulement aux combinaisons binaires, elle a été établie pour les sels par Wollaston. Ainsi la soude forme avec l'acide carbonique trois sels :

Le premier contient 51 de soude pour	22 d'acide carbonique.
Le second — 51 — — — — —	35 — — — — —
Le troisième — 51 — — — — —	44 — — — — —

Les quantités d'acide carbonique qui se combinent avec un même poids de soude sont donc entre elles comme 1, 3/2, 2.

28. Lois de Gay-Lussac ou lois des volumes. — Nous venons de voir que les poids des corps qui se combinent pour former un com-

posé sont toujours dans un rapport fixe; ce rapport invariable n'est généralement pas simple, ainsi le rapport de 8 d'oxygène à 59 de potassium (poids de ces deux corps qui s'unissent pour former la potasse) n'est pas un rapport simple. On arrive, au contraire, à trouver un rapport simple, quand, au lieu des poids, on considère les volumes des corps amenés à l'état gazeux. En 1805, Gay-Lussac et de Humboldt constatèrent que si après avoir fait passer dans l'eudiomètre 2 vol d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène, on excite l'étincelle, il y a, ainsi que nous l'avons vu § 20, *combinaison sans résidu*. Si, de plus, nous avions placé l'eudiomètre dans un bain à une température constante de 120°, par exemple, nous aurions reconnu qu'après le passage de l'étincelle, le volume de la vapeur d'eau formée était égal à 2 fois le volume de l'oxygène employé, mesuré à la même température. Trois ans après, en 1808, Gay-Lussac, ayant réuni un grand nombre de faits analogues (composition de l'ammoniaque, des oxydes d'azote, des acides du soufre, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique), a formulé les lois suivantes :

1° QUAND DEUX GAZ SE COMBINENT, LES VOLUMES DES GAZ QUI ENTRENT EN COMBINAISON SONT TOUJOURS EN RAPPORT SIMPLE.

1 vol. de *chlore* se combine avec 1 vol. d'*hydrogène* et forme 2 vol. de gaz acide chlorhydrique.

1 vol. d'*oxygène* se combine avec 2 vol. d'*hydrogène* et forme 2 vol. de vapeur d'eau.
1 vol. d'*azote* se combine avec 3 vol. d'*hydrogène* et forme 2 vol. de gaz ammoniac.

Dans ces exemples, les volumes de gaz qui se combinent sont dans les rapports très simples de 1 à 1, de 1 à 2 et de 1 à 3, que l'on rencontre le plus fréquemment.

2° LE VOLUME DU COMPOSÉ CONSIDÉRÉ A L'ÉTAT GAZEUX EST AUSSI EN RAPPORT SIMPLE AVEC LES VOLUMES DES COMPOSANTS.

En effet, dans les exemples que nous venons de citer :

Le volume de la vapeur d'eau est aux volumes de l'oxygène et de l'hydrogène qui la constituent, dans le rapport de 1 à 1 pour l'hydrogène, et de 2 à 1 pour l'oxygène.

Le volume de l'acide chlorhydrique est aux volumes d'hydrogène et de chlore qui le composent dans le rapport de 2 à 1.

Le volume du gaz ammoniac est aux volumes d'azote et d'hydrogène dans le rapport de 2 à 1 pour l'azote et de 2 à 3 pour l'hydrogène.

Remarque. — 1° LE VOLUME DU COMPOSÉ N'EST JAMAIS SUPÉRIEUR A LA SOMME DES VOLUMES DES COMPOSANTS.

2° POUR UN CERTAIN NOMBRE DE COMBINAISONS FORMÉES PAR DES CORPS SIMPLES, QUAND LES GAZ SE COMBINENT A VOLUMES ÉGAUX, IL NY A PAS DE CONTRACTION.

Le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants. Exemple : 1 vol. d'hydrogène et 1 vol. de chlore donnent en se combinant 2 vol. de gaz acide chlorhydrique.

3° IL Y A TOUJOURS CONTRACTION QUAND LES VOLUMES QUI SE COMBINENT SONT INÉGAUX.

Cette contraction¹ est un tiers de la somme des volumes quand les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 vol. à 1 vol. Exemple : 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de vapeur d'eau.

La contraction s'élève à la moitié de la somme des volumes, quand les deux gaz se combinent dans le rapport de 3 à 1. Ex : 1 vol. d'azote et 3 vol. d'hydrogène donnent 2 vol. de gaz ammoniac.

La contraction peut être plus grande. Exemple : 3 vol. d'oxygène et 1 vol. de vapeur d'arsenic donnent 1 vol. de vapeur d'acide arsénieux ; la contraction est alors $\frac{3}{4}$.

2° LOIS DES DÉCOMPOSITIONS.

29. Décompositions sans limites. — Décompositions limitées.

— On doit distinguer dans les compositions deux cas très différents : 1° Le cas des substances dont les éléments ne se recombinent pas directement à la température où l'on opère.

2° Le cas des substances dont les éléments se recombinent directement.

Dans le premier cas, la décomposition est illimitée ; c'est ce qui arrive pour toutes les substances dites explosives, qui dégagent de la chaleur en se décomposant, et pour un certain nombre de substances qui absorbent de la chaleur pour se décomposer.

Dans le second cas, la décomposition est limitée par le phénomène inverse ; elle est soumise aux lois de la *dissociation* établies par Sainte-Claire-Deville qui, par la découverte de ce phénomène capital (la *dissociation*), l'un des plus importants de la chimie, a ouvert une voie nouvelle à la science, et a rattaché les décompositions chimiques par un lien étroit au phénomène purement physique de la formation des vapeurs.

30. Dissociation. — Lorsqu'on chauffe de la vapeur d'eau au-dessus de 1000°, à une température que nous désignerons par T par exemple, dans un espace clos, elle se décompose partiellement en oxygène et en hydrogène ; mais cette décomposition est limitée, elle cesse dès que la tension du mélange d'oxygène et d'hydrogène a acquis une certaine valeur f . Si on élève la température à T', la décomposition partielle augmente, une plus grande portion d'oxygène et d'hydrogène se trouve mise en liberté, mais cette proportion est encore limitée, elle s'arrête quand la tension du mélange a acquis une valeur f' , supérieure à f . Si, après avoir passé de la température T à la température T', on redescend de nouveau à T, une partie des gaz oxygène et hydrogène, mis en liberté pendant l'échauffement, se recombine pendant le refroidissement, de telle manière que la tension f' (correspondant à

1. La contraction est la fraction qui a pour dénominateur la somme des volumes des gaz qui se combinent, et pour numérateur l'excès de cette somme sur le volume du composé.

T') de ce mélange redevienne égale à f , tension correspondant à T. Ainsi, en même temps que la température T, à laquelle on porte la vapeur d'eau, s'élève ou s'abaisse, la tension f des gaz oxygène et hydrogène, provenant de la décomposition de cette eau, est toujours *limitée et constante, pour une même température, mais croît ou décroît avec cette température* ; elle est, d'ailleurs, *indépendante de la proportion de la vapeur d'eau décomposée*.

C'est à ce mode de décomposition partielle, limitée par le phénomène inverse de combinaison partielle à la même température, que H. Sainte-Claire Deville, qui l'a découverte, a donné le nom de *dissociation*. Dire qu'un corps se dissocie à une température T (ou qu'il est en dissociation à cette température), c'est dire qu'à cette température, en vase clos, on a en présence, et dans un état d'équilibre, le corps composé en même temps que les corps composants. La tension f des gaz provenant de la dissociation, à une température déterminée T, a été appelée *tension de dissociation* pour cette température T. La tension de dissociation croît rapidement quand la température s'élève, exactement comme la tension maxima de la vapeur émise par un liquide dans un espace limité.

Les phénomènes de dissociation, constatés d'abord sur la vapeur d'eau par H. Sainte-Claire Deville, ont été ensuite généralisés par lui en étudiant la dissociation de l'acide carbonique (430), de l'oxyde de carbone (439), de l'acide sulfureux (232), de l'acide chlorhydrique (335), etc. La dissociation est en effet un mode très général de décomposition des corps.

Quant à la valeur exacte de la tension de dissociation d'un corps, sa mesure présentait, dans les premières expériences de H. Sainte-Claire Deville sur la vapeur d'eau, des difficultés spéciales qui ne se rencontrent pas dans les expériences suivantes, dues à M. Debray, à MM. Troost et Hautefeuille, et à M. Isambert, et que nous citerons comme exemples.

M. Debray, en chauffant à 860° (température d'ébullition du cadmium) du carbonate de chaux dans un espace clos, a constaté que le carbonate se décompose partiellement en chaux vive et en gaz acide carbonique, et que la décomposition s'arrête lorsque l'acide carbonique, mis en liberté, exerce sur le carbonate non décomposé une pression de 85 millimètres. Si on enlève, à l'aide d'une machine pneumatique, une partie de l'acide carbonique, la décomposition recommence ; elle s'arrête de nouveau quand la tension du gaz a repris la valeur de 85 millimètres, constante par cette température. Si l'on porte le carbonate de chaux à 940° (température d'ébullition du zinc du commerce redistillé), une plus grande quantité de carbonate est décomposée, mais la décomposition est encore limitée ; elle cesse dès que le gaz acide carbonique mis en liberté a acquis une tension de 520 millimètres. Si on laisse

ensuite la température s'abaisse lentement, l'acide carbonique se recombine avec la chaux, et le vide se fait dans l'appareil revenu à la température ordinaire.

Réciproquement, si l'on emprisonne dans un tube, de la chaux vive avec de l'acide carbonique, en quantité au plus suffisante pour transformer le tout en carbonate de chaux, et que, le tube étant fermé, on porte l'appareil à la température de 940°, la tension, d'abord très grande, du gaz emprisonné, diminuera graduellement jusqu'à ce qu'elle soit de 520 millimètres; et alors elle se maintiendra constante. Si la température était seulement 860°, la tension s'abaisserait jusqu'à 85 millimètres et s'y maintiendrait constante.

La tension de dissociation limite donc les deux phénomènes inverses de la décomposition des corps et de leur combinaison.

La tension de dissociation croît, ainsi que nous l'avons dit, avec la température, et la valeur de cette tension peut être déterminée, pour un grand nombre de températures assez voisines les unes des autres, avec un corps donnant dans sa dissociation un gaz et un corps solide.

MM. Troost et Hautefeuille, en chauffant à 550° du potassium contenu dans une nacelle de fer placée au milieu d'un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène, ont obtenu un alliage d'hydrogène et de potassium ayant l'aspect de l'amalgame d'argent et dont la formule est K^2H . En opérant de même avec le sodium, ils ont obtenu l'alliage Na^2H . Ces corps se dissocient comme le carbonate de chaux à des températures peu élevées et par suite faciles à obtenir et à maintenir constantes. Ils donnent les nombres suivants :

Températures.	Tensions de dissociation	
	de K^2H .	de Na^2H .
550°	45 ^{mm}	28 ^{mm}
550°	72	57
570°	122	100
590°	565	284
410°	756	598
450°	1,100	910

En déterminant ainsi la tension de dissociations pour un grand nombre de températures différant entre elles d'un très petit nombre de degrés, on constate que les tensions de dissociation *croissent d'une manière continue et très rapide, et qu'elles peuvent être représentées graphiquement par une courbe semblable à celle des tensions de la vapeur d'eau.*

C'est la conclusion à laquelle M. Debray était déjà arrivé en étudiant le cas plus compliqué de la dissociation du phosphate de soude cristallisé, qui contient 24 équivalents d'eau de cristallisation (630 EFFLORESCENCE). M. Isambert avait obtenu les mêmes résultats par la dissociation des combinaisons formées par le gaz ammoniac avec les chlorures métalliques (148).

Conséquences des lois de la dissociation : On peut rendre la décomposition complète en enlevant le gaz qui existe dans l'atmosphère en contact avec le corps qui se dissocie, de manière à ce que sa pression soit constamment inférieure à la tension de dissociation.

2° On accélère la décomposition par le passage d'un courant de gaz étranger qui entraîne les gaz dégagés.

5° On retarde, au contraire, la décomposition quand on augmente la pression des gaz dégagés, de manière à ce que cette pression soit supérieure à la tension de dissociation.

Des expériences de MM. Troost et P. Hautefeuille montrent que, pour certains corps, après avoir augmenté quand la température s'élève, la tension de dissociation passe par un maximum et décroît ensuite, si la température continue à s'élever. C'est ce qui arrive pour le sesquichlorure de silicium qui, chauffé, se dissocie à partir de 550° environ (531). La tension de dissociation croît rapidement quand la température s'élève, elle est déjà très grande au rouge sombre, et le corps est presque entièrement décomposé vers 800°; or ce corps prend naissance quand on fait passer du bichlorure de silicium sur du silicium chauffé à 1500° environ, et le sesquichlorure, formé à cette haute température, se décompose partiellement en passant dans les parties du tube qui sont seulement au rouge sombre. La tension de dissociation de certains corps est donc plus grande au rouge sombre qu'au rouge blanc, et ces corps sont susceptibles de se produire, et par suite d'exister, à une température supérieure aussi bien qu'à une température inférieure à celle qui peut déterminer leur décomposition.

MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que le protochlorure de platine, le protoxyde d'argent et l'ozone se conduisent comme le sesquichlorure de silicium.

M. Ditte a reconnu que l'acide sélénhydrique et l'acide tellurhydrique sont également susceptibles de se produire et par suite d'exister à une température supérieure aussi bien qu'à une température inférieure à celle qui peut déterminer leur décomposition.

31. Allotropie. — Un même corps se présente quelquefois sous des aspects et avec des propriétés physiques ou chimiques différentes. Ainsi le phosphore se trouve dans le commerce, soit en masses translucides (phosphore ordinaire), solubles dans le sulfure de carbone, soit en masses rouges (phosphore rouge), insolubles dans le sulfure de carbone. L'oxygène existe dans l'atmosphère, tant à l'état de gaz incolore et inodore (oxygène ordinaire), qu'à l'état de gaz d'une odeur très forte et d'une couleur bleue (ozone). Le carbone se présente de même à l'état de diamant, de graphite et de charbon amorphe. Ces différents états d'un même corps simple sont appelés ses *états allotropiques*.

Les corps simples ne sont pas seuls susceptibles de se présenter ainsi sous plusieurs états; certains corps composés jouissent de la même propriété : on dit alors qu'ils se présentent sous plusieurs *états isomériques*.

Le passage d'un état allotropique ou d'un état isomérique à un autre est toujours accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. C'est ainsi que le phosphore perd de la chaleur en passant de l'état de phosphore

translucide à l'état de phosphore rouge. L'acide cyanique liquide se transforme en cyamélide solide en dégageant de la chaleur et de la lumière avec de véritables détonations. La chaleur ainsi perdue, dans le passage d'un état à un autre, devra être restituée au corps lorsqu'on voudra opérer le passage inverse.

TENSION DE TRANSFORMATION. — La transformation allotropique ou isomérique d'un corps volatil est, dans les cas les plus simples qui ont été jusqu'ici les seuls étudiés, soumise à des lois analogues à celle de la vaporisation. Ce changement d'état, comme la vaporisation d'un liquide ou la condensation d'une vapeur, correspond à une modification de propriétés, sans variation de composition; il est, comme ces derniers, limité à chaque température par une tension constante de vapeur.

En effet, si l'on introduit une certaine quantité de phosphore ordinaire dans un tube, et qu'après y avoir fait le vide et l'avoir fermé à la lampe, on le porte à une température T (voisine de 350° par exemple) maintenue constante, la vapeur de phosphore prend bientôt une force élastique F qui est la tension maximum de la vapeur de phosphore ordinaire à la température T ; mais si l'on prolonge l'expérience, on constate que cette force élastique diminue graduellement, en même temps que les parois du tube se recouvrent d'une couche de phosphore rouge, qui, après avoir augmenté peu à peu, finit par rester invariable; à partir de ce moment la force élastique a pris une valeur minimum f qui reste constante. La transformation de la vapeur de phosphore ordinaire en phosphore rouge est donc arrêtée quand la tension de la vapeur est descendue à la valeur f .

Ainsi : à 350° , la tension maximum de la vapeur de phosphore que l'on observe d'abord est $5^{\text{mm}},2$; la tension minimum qui s'établit au moment où la transformation s'arrête est $0^{\text{mm}},12$. A la température de 440° , la tension F est $7^{\text{mm}},5$ et la tension f est $1^{\text{mm}},75$.

Inversement, si l'on introduit du phosphore rouge dans un tube, et qu'après y avoir fait le vide et l'avoir fermé à la lampe, on le chauffe à la même température T que dans l'expérience précédente, on trouve que la tension dans le tube, nulle d'abord, va graduellement en augmentant. On reconnaît en même temps qu'une partie du phosphore rouge, qui n'est pas volatil, disparaît; cette partie a subi une transformation allotropique : elle a fourni des vapeurs de phosphore ordinaire; ces vapeurs se condenseraient, en effet, en phosphore ordinaire si l'on refroidissait rapidement le tube.

Au bout d'un temps suffisant, la tension de la vapeur de phosphore ordinaire produite aux dépens du phosphore rouge a pris une valeur maximum qui reste constante, et la transformation du phosphore rouge cesse, quelle que soit la durée de l'expérience. Or la valeur maximum de cette tension est précisément la valeur minimum f de la tension observée dans l'expérience précédente. Elle est $0^{\text{mm}},12$ à 350° , elle est $1^{\text{mm}},75$ à 440° . Cette tension f se reproduit donc à la limite des deux transformations allotropiques inverses. C'est cette tension que MM. Troost et Hautefeuille appellent *tension de transformation*; elle limite la transformation allotropique du phosphore ordinaire en phosphore rouge et la transformation inverse du phosphore rouge en phosphore ordinaire. Les transformations isomériques du paracyanogène (498) et de l'acide cyanurique (501) montrent de même l'analogie complète de la transformation allotropique ou isomérique des corps vaporisables avec la vaporisation des liquides en vase clos et avec la dissociation.

ÉQUIVALENTS

32. Définition. — Quand on fait agir un métal, le potassium par exemple (fig. 25), sur l'eau, formée d'hydrogène et d'oxygène dans la proportion de 1 gr. du premier pour 8 gr. du second, on constate qu'il faut employer 59 gr. de potassium pour remplacer 1 gr. d'hydrogène et

s'emparer des 8 gr. d'oxygène avec lesquels l'hydrogène était d'abord combiné; on obtient ainsi 47 gr. de potasse. 25 gr. de sodium auraient, de même, déplacé 1 gr. d'hydrogène et formé, avec les 8 gr. d'oxygène, 51 gr. de soude; 20 gr. de calcium, 12 gr. de magnésium ou 55 gr. de zinc auraient produit un résultat analogue; ils auraient déplacé 1 gr. d'hydrogène et formé avec les 8 gr. d'oxygène, le premier, 28 gr. de chaux, le second, 20 gr. de magnésie, et le troisième, 41 gr. d'oxyde de zinc. Ces poids de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, de zinc, qui,

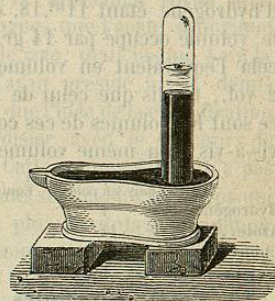


Fig. 25. — Décomposition de l'eau par le potassium.

en agissant sur l'eau, sont susceptibles de déplacer 1 gr. d'hydrogène et de se remplacer vis-à-vis du même poids, 8 gr. d'oxygène, pour former des composés analogues, sont aussi les poids de ces corps qui, en agissant sur l'acide chlorhydrique, déplaceront 1 gr. d'hydrogène en s'emparant des $35^{\text{gr}},5$ de chlore avec lesquels l'hydrogène était d'abord combiné pour former des chlorures analogues à l'acide chlorhydrique.

En agissant sur 81 gr. d'acide bromhydrique, sur 128 gr. d'acide iodhydrique, sur 17 gr. d'acide sulfhydrique, les mêmes poids de ces métaux déplaceront exactement 1 gr. d'hydrogène et s'empareront des 80 gr. de brome, ou des 127 gr. d'iode, ou des 16 gr. de soufre.

On peut donc dire que 59 gr. de potassium, 25 gr. de sodium, 20 gr. de calcium, 12 gr. de magnésium, 55 gr. de zinc, qui déplacent et remplacent 1 gr. d'hydrogène, s'équivalent entre eux et équivalent à 1 gr. d'hydrogène, non seulement au point de vue de la combinaison avec 8^{gr} d'oxygène, mais aussi au point de vue de la combinaison avec $35^{\text{gr}},5$ de chlore, ou avec 80 gr. de brome, ou avec 127 gr. d'iode, ou avec 16 gr. de soufre. L'expérience prouve qu'ils donnent généralement lieu à des combinaisons analogues; on peut donc les appeler des *équivalents*. D'après cela, 59, 25, 20, 12, 55 et 1 sont les équivalents du potassium, du sodium, du calcium, du magnésium, du zinc et de l'hydrogène.

De même, les poids 8 gr. d'oxygène, $35^{\text{gr}},5$ de chlore, 80 gr. de brome, 127 gr. d'iode, 16 gr. de soufre, qui se combinent sans résidu avec 1 gr. d'hydrogène ou avec 59 gr. de potassium, peuvent être considérés comme les équivalents de ces divers métalloïdes.