Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 5 (1923)

Artikel: Contraction de volume et pouvoir réfringent de mélanges liquides

Autor: Counson, L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741337

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 29.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

CONTRACTION DE VOLUME ET POUVOIR REFRINGENT DE MÉLANGES LIQUIDES

PAR

L. COUNSON

Quand on mélange deux liquides il se produit une variation de volume ; la densité et le pouvoir réfringent du mélange ne sont pas des propriétés simplement additives. Pulfrich a établi ¹ la relation

$$\frac{R - R_{\nu}}{R} = q \frac{D - D_{\nu}}{D} = qc$$

dans laquelle R et D sont le pouvoir réfringent et la densité observés du mélange; R_v et D_v sont le pouvoir réfringent et la densité qu'aurait le mélange si ces propriétés étaient additives, c'est-à-dire si on avait

$$D_{\nu} = \frac{P_1 + P_2}{V_1 + V_2}$$

$$R_{\nu} = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{V_1 + V_2}$$

Les coefficients q et c sont toujours de même signe.

M. Van Aubel a calculé ² d'après des mesures de Wintgens ³ que les coefficients q et c étaient de signes contraires pour des mélanges de solutions d'acide tartrique et de solutions d'heptamolybdate d'ammonium.

J'ai repris les mesures effectuées par Wintgens ou du moins j'ai déterminé R et D pour des mélanges des mêmes solutions.

¹ Z. S. f. phys. Chemie, t. IV, 1889, p. 561.

² C. R. Ac. d. sc. de Paris, 150, 1910, 0p. 210.

³ Thèse de l'Univ. de Bonn, juillet 1908.

J'ai opéré au voisinage de 20 degrés et fait des mélanges en des proportions qui ne sont pas exactement les mêmes que celles des mélanges étudiés par Wintgens. J'ai trouvé que les coefficients q et c de la relation de Pulfrich sont de même signe.

DÉTERMINATION DES DENSITÉS

La méthode employée est celle de la balance hydrostatique; c'est celle suivie par Kohlrausch et Hallwachs¹ pour déterminer la densité de solutions diluées.

Je disposais d'une balance de Collot à amortisseur à huile; je ne pouvais donc songer à employer comme fil de suspension du plongeur, un fil de cocon, puisque les perturbations dans les oscillations provoquées par le frottement du fil contre l'une ou l'autre poussière deviennent inobservables. J'ai employé du fil de platine. Deux segments égaux en longueur et en poids ont été découpés dans un fil de platine de 0mm,3. Les extrémités de ces fils ont été recourbées en crochets identiques, sans déformation ni torsion. Les deux crochets ont été suspendus aux deux bras du fléau par l'intermédiaire d'anneaux placés à la partie supérieure du cadre supportant les plateaux. La balance préalablement réglée restait en équilibre après l'addition de ces crochets, le réticule du microscope de lecture coïncidant avec la division 100 du micromètre. Les crochets étaient ensuite immergés dans deux vases placés en équilibre au-dessus des plateaux ; les vases communiquaient de sorte que le niveau du liquide était le même pour l'immersion des deux fils. La température était aussi la même de part et d'autre. Dans ces conditions, la balance étant décalée, le fléau s'est encore arrêté dans la position horizontale. Ayant fait les mêmes essais pour différents niveaux du liquide, je pouvais en déduire que la capillarité agissait également sur les fils de platine baignant dans les deux vases. Enfin, l'addition du plongeur à l'un des crochets ne déformait pas le fil; je m'en suis assuré à l'aide d'un microscope en visant au cours de cinq essais, la distance entre la pointe supérieure du crochet et le niveau d'immersion.

¹ Ann. d. Physik, 53, 1894, p. 14.

Appareil I. — Une balance de Collot à amortisseur à huile. Longueur du fléau 34 cm; distance du plan de glissement du couteau au micromètre, 24 cm; longueur du micromètre qui porte 400 intervalles, 1 cm 6. Pour une inégalité de charges de 1 mgr entre les deux plateaux, le micromètre se déplace de deux intervalles ; on peut estimer à l'aide du microscope un déplacement provoqué par une inégalité de charges de $^{1}/_{10}$ mgr ; on peut lire avec certitude une dénivellation correspondant à une surcharge de un demi-milligramme. L'intervalle entre deux traits consécutifs du micromètre correspond à une différence de niveau des deux plateaux de 2 fois $\frac{1}{25} \times \frac{17}{24}$ mm, c'est-à-dire moins de $\frac{2}{35}$ mm.

Appareil II. — Deux vases en verre mince A, B pareils d'une contenance de 500 cm³. Dans A on place le corps plon-, geur C; un thermomètre étalonné gradué en ¹/10 permettant la lecture au ¹/50; un agitateur; un crochet c utilisé pour porter le plongeur au crochet du fil de platine attaché en F au fléau de la balance. Dans B il y a du remplissage jusqu'en a b. Placé sur ce remplissage, un vase V; le seul but de ce dispositif est d'éviter le gaspillage des solutions étudiées, tout en utilisant des vases de même fond. Les deux vases sont recouverts de feuilles de carton épais, glacé, chacune des feuilles étant formée de deux morceaux juxtaposés découpés de telle sorte que les accessoires soient fixés ou puissent être facilement manipulés au cours des opérations.

Appareil III. — Une cuve de 100 litres de capacité supporte à 5 cm du fond une cuve plus étroite. Celle-ci contient à son tour un vase en verre, profond et large dont le fond est occupé par une épaisse lame de plomb. Les deux plus grandes cuves contiennent de l'eau. L'eau de la cuve extérieure peut être chauffée au besoin par un brûleur réglable automatiquement et est brassée par un agitateur mû par une petite turbine.

Mode opératoire. — La marche suivie a toujours été la même: La solution d'acide tartrique, par exemple, était versée dans les vases A et B, le vase A contenant tous les accessoires sauf le fil de platine qui restait attaché en F à la balance. Les deux vases étaient introduits sous la cloche d'une pompe à

vide pendant une dizaine de minutes. On les place alors sur un marbre horizontal et on égalise rigoureusement les deux niveaux. L'opération était faite à l'aide d'une petite pipette et contrôlée au cathétomètre. Ainsi préparées, un séjour de quelques heures dans la cuve amène les solutions à la température à laquelle on veut opérer. Pour que celle-ci se maintienne constante, on entoure chaque vase d'une gaîne de carton épais tapissé extérieurement de papier d'étain; les mesures ont été faites dans un sous-sol où la température a oscillé entre 18,5 et 22 degrés. On place le vase A ainsi préparé sur un chevalet bas au-dessus d'un plateau de la balance et on installe le vase B de la même manière au-dessus de l'autre plateau. Les deux fils de platine sont de la sorte partiellement immergés. On décale le fléau. Les deux fils ayant été choisis d'après les essais précédemment relatés, le fléau reste en équilibre dans la position horizontale. Après cette vérification, on ramène le fléau au repos. On suspend le plongeur au crochet inférieur du fil de platine. On place sur le plateau B, 30 gr de poids marqués (correspondant approximativement au poids du plongeur pendant l'immersion). On décale le fléau ; on complète la tare de manière à amener le fléau dans la position horizontale.

On peut d'après ce que nous avons vu amener, avec des subdivisions du gramme qui comportent le milligramme, le fil du réticule du microscope en arrêt dans l'un ou l'autre des intervalles compris entre le trait médian et l'un ou l'autre des traits latéraux voisins. On dénombre la tare en un nombre entier de milligrammes si le fil du réticule coïncide avec le trait médian ou s'il se trouve dans la moitié de l'intervalle droit ou de l'intervalle gauche proche du trait médian. On compte un nombre entier de milligrammes plus ou moins un demi-milligramme si le fil du réticule s'arrête dans la seconde moitié de l'un ou l'autre des intervalles latéraux.

DÉTERMINATION DE v_4 ET v_9 .

On a déterminé D_a la densité de l'acide tartrique et D_h la densité de l'heptamolybdate. On pèse un poids P_1 de la solution D_a : un vase V_1 nettoyé avec la solution étudiée est taré

avec un vase pareil V_1 . On verse la solution dans V_1 jusqu'à concurrence d'un poids calculé. On détermine le poids de liquide ainsi versé à $^1/_2$ mgr près. On procède de même pour la solution D_h , mais le vase employé est plus petit de manière à pouvoir être noyé dans le vase V_1 . Ayant déterminé le poids P_2 on renverse prudemment la solution D_h dans la solution D_a , on agite le mélange et on immerge le petit vase dans le vase V_1 ; on agite encore le contenu après l'immersion. On détermine enfin la densité du mélange ainsi obtenu en suivant la marche observée pour les précédentes déterminations de densité.

DÉTERMINATION DES POUVOIRS RÉFRINGENTS.

On a mesuré les indices de réfraction avec un réfractomètre de Féry qui donne ces valeurs à 0,0001 près ¹; on a employé la lumière du sodium.

Liquides employés. — De l'eau distillée deux fois ; des solutions d'acide tartrique et des solutions d'heptamolybdate d'ammonium. Les cristaux du commerce ont été dissous dans l'eau distillée deux fois et les solutions ont été filtrées. Les produits de la seconde cristallisation ont servi à préparer les solutions ; celles-ci étaient encore filtrées avant leur emploi.

Approximation. — Les résultats des mesures de Wintgens montrent que les densités D et D_v diffèrent de 8 dix-millièmes, que les pouvoirs réfringents R et R_v diffèrent de 15 dix-millièmes. Il suffisait donc de faire des mesures assez précises pour pouvoir calculer les densités et les pouvoirs réfringents à 0,0001 près.

Les pesées donnent un nombre de milligrammes exact. Le poids du liquide déplacé dans l'immersion est de l'ordre de 70 gr. Le poids du plongeur dans le vide est de 101 gr, 800. L'erreur commise est donc au maximum de $\frac{1}{35000}$. Ce résultat doit être multiplié par la densité de l'eau à la température d'observation. D'après les tables de constantes publiées par la

¹ Bouasse: Description et emploi des appareils de mesure. Delagrave, 1917, p 434.

Société française de	physique,	on	a	pour	les	densités	de	l'eau
entre 20° et 21° :								•

т.	densités	différences	T.	densités	différences
20,1 20,2 20,3 20,4	0,9982303 0,9982096 0,9981888 0,9981679 0,9981469	0,0000207 0,0000208 0,0000209 0,0000210	20,5 20,6 20,7 20,8 20,9	0,9981258 0,9981045 0,9980832 0,9980618 0,9980403	0,0000213 0,0000213 0,0000214 0,0000215

Des déterminations ont été faites à la température de $20^{\circ}6$ par exemple. Des fluctuations de température — qui n'ont jamais atteint $^{1}/_{20}$ de degré au cours d'une série d'opérations — ont eu lieu entre $20^{\circ}\frac{30}{50}$ et $20^{\circ}\frac{28}{50}$. On a pris comme valeur à introduire dans les calculs celle de la densité correspondant à $20^{\circ}6$ en s'arrêtant à la 5^{me} décimale ; celle-ci était augmentée d'une unité dans les cas où la suivante était supérieure à 5. En interpolant d'après le tableau des différences ci-dessus on obtient pour la densité de l'eau à $20^{\circ}\frac{28}{50}$, 0,9980960, c'est-à-dire d'après la règle adoptée, 0,99810, la même que pour la température $20^{\circ}6$. La densité prise pour l'eau est donc exacte à $\frac{1}{100\,000}$ près. Il en résulte que la densité des solutions est exacte jusqu'à la quatrième décimale inclusivement.

Les calculs. — Indiquons-les par un exemple: une solution de 10 gr d'acide tartrique dans 1 litre d'eau distillée et une solution de 10 gr d'heptamolybdate dans 1 litre d'eau distillée; la température à laquelle on a opéré était 19°6. Le poids du liquide déplacé est donné par la relation

$$P - p = Q - q$$

La densité des poids marqués est 7,788. Le poids d'un cm³ d'air est pris égal à 0,0012 gr. On obtient: Poids de liquide déplacé par le plongeur:

eau distillée					71,3317
ac. tartrique					71,6618
heptamolybda					71,8716
mélange	•	٠.			71,7899

d'où les densités:

$$D_1$$
, acide tartrique $\frac{71,6618 \times 0.99831}{71,3317} = 1,00294$
 D_2 , heptamolybdate = 1,00586
 D_1 , mélange = 1,00472

Les volumes des solutions qui sont mélangés sont calculés d'après la relation $P = \frac{P \cdot \lambda}{d_p} = V(d_c - \lambda)$ où $\lambda = 0,0012$; $d_p = 7,788$; P = poids marqués; V = volume du liquide. On a dans l'essai relaté mélangé un volume $V_1 = 293,779$ d'acide tartrique avec un volume $V_2 = 160,976$ d'heptamolybdate. L'expression de D_v peut se mettre sous la forme

$$D_{\nu} = \frac{P_1 + P_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_1 D_1 + V_2 D_2}{V_1 + V_2} = D_2 + (D_1 - D_2) \frac{V^T}{V_1 + V_2}$$

c'est-à-dire dans le cas qui nous occupe:

$$D = 1,00586 + (1,00294 - 1,00586) \frac{293,779}{454,755} = 1,00396$$

On a trouvé d'autre part pour les indices et par suite les pouvoirs réfringents:

$$n_1 = 1,3309$$
 $R_1 = 0,3309$ $R_2 = 0,3316$ $R = 0,3312$

d'où

$$R_{\nu} = \frac{R_1 V_1 + R_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0.3310$$

LES MESURES.

1. Solutions de 10 gr dans 1 litre d'eau; température 19°6.

eau distillée	ac. tartrique	heptamolybdate	mélange
30,473	30,143	29,9335	30,015
30,4735	30,143	29,933	30,015
30,473	30,1435	29,9325	30,0145
30,473	30,1425	29,933	30,0145
30,4725	30,1425	29,933	30,0145
30,473	30,1428	29,933	30,0147

Poids des solutions composant le mélange:

acide tartrique	heptamolybdate
294,643	161,926
294,643	161,926
294,642	161,927
294,644	161,925
294,643	161,926
294,643	$\overline{161,926}$

Indices de réfraction:

ac. tartrique, 1,3309; heptamolybdate, 1,3314; mélange, 1,3312.

II. Solutions de 25 gr dans 1 litre d'eau ; température 20°3.

eau distillée	ac. tartrique	heptamolybdate	mélange
30,4835 30,4835	29,682 29,6825	29,2085 29,208	29,509 29,509
30,483	29,682	29,208	29,509
30,4825	29,682	29,2075	29,509
30,483	29,682	29,208	29,509
30,483	29,682	29,208	29,509

Poids des solutions composant le mélange:

acide tartrique gr	heptamolybdate gr
300,205	160,849
300,205	160,848
300,206	160,848
300,205	160,848
300,204	160,848
300.205	160.848

Indices de réfraction:

ac. tartrique, 1,3332; heptamolybdate, 1,3343; mélange, 1,3337.

III. Solutions de 10 gr dans 1 litre d'eau ; température 20°6.

eau distillée	ac. tartrique	heptamolybdate	mélange
30,489 30,4885	30,1785 30,1775	30,016 30,016	$30,\!100 \\ 30,\!1005$
30,488 30,487	30,1775 $30,1785$	30,0165 30,016	$30,\!100$ $30,\!100$
30,4875	30,1775	30,0155	30,0995
30,488	30,178	30,016	30,100

Poids des solutions composant le mélange:

acide tartrique	heptamolybdate
297,162	160,551
297,162	160,551
297,163	160,550
297,162	160,551
297,161	160,551
297,162	160,551

Indices de réfraction:

ac. tartrique, 1,3312; heptamolybdate, 1,3316; mélange, 1,3315.

RÉSULTATS

TABLEAU I.

-	densités	pouvoirs réfringents
Eau distillée	0,99831 1,00294 1,00586	0,3309 0,3314
Mélange $ $ $D_v = 1,00396$	1,00472	0,3312

TABLEAU II.

densités	pouvoirs réfringents
0,99817 1,0094 1,0160 1,0118	0,3332 0,3343 0,3337
$R_v = 0$	
R — F	$R_{\nu} > 0$
	0,99817 1,0094 1,0160 1,0118

E- P (P)		
Eau distillée	0,99810 1,0024	0,3312
Heptamolybdate Mélange	1,0047 1,00346	0,3316 0,3315

Le produit q c est donc positif dans les trois cas.