

Sulfate de potassium. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes du sulfate.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	5,30337	»	1,000000	»	2,6651
10	5,30803	0,00466	1 0008787	0,00008787	2,6627
20	5,31297	0 00960	1 0019044	0,00008522	2,6603
30	5,31805	0,01468	1,0027680	0,00009227	2,6577
40	5 32335	0,01998	1,0037674	0,00009413	2,6551
50	5,32893	0 02456	1,0046310	0,00009262	2,6522
60	5 33531	0,03194	1,0060226	0,00010038	2,6492
70	5,34249	0,03912	1,0073764	0,00010538	2,6456
80	5,34987	0,04650	1,0087680	0,00010960	2,6420
90	5,35917	0,05580	1,0105216	0,00011169	2,6366
100	5,37043	0,06706	1,0126447	0,000126447	2,6311

Sur la dilatation de quelques sels isomorphes.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. IV, n° 8, pp. 197-209, août 1882.)

Il y a quatre mois, j'ai eu l'honneur de faire connaître à l'Académie les résultats de recherches que j'avais entreprises sur la dilatation des aluns; j'ai examiné, depuis, la dilatation de quelques sulfates isomorphes, les sulfates de potassium, d'ammonium et de rubidium, ainsi que la dilatation du chromate de potassium, isomorphe aussi avec les corps précédents. Voici les résultats obtenus (*) :

1° Sulfate de potassium. — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 14^{gr}1344.

Tempé- ratures.	Poids du sulfate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids du sulfate et de l'huile.	Volume du sulfate.	Augmentation du volume.
15,7	21,2356	18,5	21,2280	5,34197	»
18,3	21,2286				
19,2	21,2258				
20,8	21,2220				
35,5	21 1326	35,9	21,1318	5,32105	0,00908
36,0	21,1316				
36,2	21,1312				
53,8	21,0328				
54,2	21,0322	54,0	21,0325	5,33143	0,01946
77,7	20 8981				
85,3	20,8492	86,9	20 8444	5,35661	0,04460
88,5	20,8396				

(*) Voir, pour la méthode suivie, ma note « Sur la dilatation des aluns ». (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3^e sér., t. III, n° 4)

2° Sulfate d'ammonium. — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 7^{gr}4700.

Tempé- ratures.	Poids du sulfate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures	Poids du sulfate et de l'huile.	Volume du sulfate.	Augmentation du volume.
15,3	15,5930	19,1	15,5678	4,21200	»
19,6	15,5678				
22,5	15,5454				
35,1	15 4716				
35,4	15,4691	35,2	15,4703	4,21746	0,00546
54,5	15,3516				
55,5	15,3452	55,2	15,3469	4,22468	0,01268
55,6	15,3440				
76,6	15,2178	77,0	15,2151	4,24036	0,02836
77,1	15,2136				
77,3	15,2138				
87,2	15,1526				
87,2	15,1526	87,2	15,1526	4,24530	0,03330

Sulfate d'ammonium. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes du sulfate.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques
0	4,20524	»	1,000000	»	1,7763
10	4,20880	0,00356	1,0008465	0,00008465	1,7748
20	4,21225	0,00701	1,0016670	0,00008345	1,7734
30	4,21560	0,01036	1,0024635	0,00008212	1,7719
40	4,21950	0,01426	1,0033910	0,00008478	1,7703
50	4,22380	0,01856	1,0044136	0,00008827	1,7685
60	4,22808	0,02284	1,0054314	0,000090052	1,7667
70	4,23430	0,02906	1,0069104	0,00009886	1,7641
80	4,24010	0,03486	1,0082896	0,00010362	1,7617
90	4,24600	0,04076	1,0096926	0,00010769	1,7593
100	4,25220	0,04696	1,0111908	0,00011190	1,7567

Sulfate de rubidium. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes du sulfate.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	4,73310	»	1,0000000	»	3,6438
10	4,73772	0,00462	1,0009760	0,00009760	3,6402
20	4,74234	0,00924	1,0019523	0,00009761	3,6367
30	4,74769	0,01344	1,0028722	0,00009574	3,6333
40	4,75118	0,01808	1,0038200	0,00009550	3,6299
50	4,75364	0,02254	1,0047613	0,00009522	3,6256
60	4,76156	0,02846	1,0060124	0,00010020	3,6220
70	4,76625	0,03315	1,0070047	0,00010007	3,6181
80	4,77189	0,03879	1,0081945	0,00010280	3,6142
90	4,77875	0,04565	1,0096442	0,00010716	3,6089
100	4,78587	0,05277	1,0111485	0,00011148	3,6036

3° *Sulfate de rubidium.* — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 17^g.2395.

Températures.	Poids du sulfate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures	Poids du sulfate et de l'huile.	Volume du sulfate.	Augmentation du volume.
15,8	24,8768	17,5	24,8647	4,74117	»
16,8	24,8668				
17,2	24,8646				
20,3	24,8488				
35,9	24,7614				
36,5	24,7597	36,6	24,7576	4,74936	0,00819
37,4	24,7517				
51,0	24,6562				
54,1	24,6547				
55,6	24,5957	53,5	24,6522	4,75784	0,01667
77,2	24,5175				
77,6	24,5147				
86,9	24,4586				
87,2	24,4580	77,4	24,5161	4,76682	0,02565
		87,0	24,4583	4,77498	0,03381

4° *Chromate de potassium.* — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 11^g.3800.

Températures.	Poids du chromate et de l'huile.	MOYENNES.			
		Tempé- ratures.	Poids du chromate et de l'huile.	Volume du chromate.	Augmentation du volume.
14,9	19,5490	16,0	19,5432	4,15973	»
16,1	19,5422				
16,3	19,5404				
16,6	19,5414				
35,4	19,4230				
35,5	19,4214	35,5	19,4214	4,16936	0,00863
35,6	19,4210				
56,0	19,2968				
56,7	19,2916				
57,4	19,2889	56,7	19,2924	4,17807	0,01834
77,6	19,1640				
77,7	19,1648				
77,8	19,1635				
86,1	19,1136	77,7	19,1641	4,19074	0,03103
		86,1	19,1136	4,19375	0,03402

Chromate de potassium. — Tableau des dilatations.

Tempé- ratures.	Volumes du chromate.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	4,15281	»	1,000000	»	2,7403
10	4,15723	0,00442	1,0010643	0,00010643	2,7374
20	4,16159	0,00878	1,0021142	0,00010571	2,7345
30	4,16585	0,01304	1,0031400	0,00010466	2,7317
40	4,17037	0,01756	1,0042279	0,00010369	2,7288
50	4,17281	0,02000	1,0048160	0,00009632	2,7258
60	4,17955	0,02674	1,0064390	0,00010731	2,7227
70	4,18491	0,03210	1,0077296	0,00011422	2,7169
80	4,19028	0,03747	1,0090228	0,00011278	2,7110
90	4,19543	0,04262	1,0102629	0,00011292	2,7102
100	4,19992	0,04711	1,0113441	0,000113441	2,7095

CONCLUSIONS.

Les tableaux précédents montrent que les sels examinés se dilatent très régulièrement entre les limites de température où les observations ont été faites. La dilatation cubique de ces corps est :

Sulfate de potassium	0,0126447
— ammonium	0,0111908
— rubidium	0,0111485
Chromate de potassium	0,0113441

La dilatation des trois derniers sels est près d'être la même : les différences rentrent dans les limites des erreurs d'observation; mais il n'en est plus ainsi du sulfate de potassium. Ce sel se dilate plus que les suivants; sa dilatation dépasse en moyenne de 10 % la dilatation des autres corps, et cet écart sort manifestement des limites des erreurs d'observation, car ces erreurs atteignent tout au plus 2 % de la même grandeur, ainsi qu'il est facile de s'en assurer.

Ici se pose la question de savoir si cette exception du sulfate de

potassium est réelle ou apparente. Il n'est pas difficile d'y répondre. En effet, deux volumes égaux de corps différents ne pourront se dilater également, toutes les autres conditions physiques étant supposées égales d'ailleurs, que s'ils renferment un même nombre de molécules, et, de plus, que si la dilatation par molécule est la même pour ces corps. Lorsque cette double condition n'est pas remplie, il arrivera nécessairement que les volumes, égaux à l'origine, seront différents à une température plus élevée.

Ceci posé, vérifions si des volumes égaux des sels qui nous occupent renferment le même nombre de molécules; il suffit, pour cela, de diviser le poids spécifique de ces corps par le poids moléculaire correspondant et de comparer les quotients.

On arrive à :

Sulfate de potassium	0,015316
— ammonium	0,013664
— rubidium	0,013657
Chromate de potassium	0,014110

Ces nombres nous font voir qu'en réalité il y a plus de molécules de sulfate de potassium dans un volume donné que de molécules d'autres sels. Je ferai remarquer encore que, dans le cas présent, le chromate de potassium donne aussi un nombre un peu trop fort; par conséquent, ce sel ne pourra pas non plus avoir un coefficient de dilatation rigoureusement égal à celui des sulfates d'ammonium et de rubidium.

Considérons maintenant la question en nous plaçant à un autre point de vue.

Le volume moléculaire d'un corps est exprimé par le quotient du poids moléculaire du corps par son poids spécifique, c'est-à-dire par l'inverse des nombres précédents. On obtient :

Sulfate de potassium	65,28
— ammonium	73,13
— rubidium	73,22
Chromate de potassium	70,86

Les volumes moléculaires des sulfates d'ammonium et de rubidium sont donc égaux comme leur coefficient de dilatation, tandis que le

chromate de potassium et surtout le sulfate de potassium occupent un volume plus faible et ont un coefficient de dilatation plus grand.

Si l'on cherche maintenant comment variera, de 0° à 100°, un volume de sulfate de potassium exprimé par 65.28 et un volume de sulfate d'ammonium exprimé par 73.13, c'est-à-dire deux volumes différents, mais renfermant cette fois rigoureusement le même nombre de molécules, on arrive aux résultats suivants :

$$65,28 \times 1,0126447 = 66,12$$
$$73,13 \times 1,0111908 = 73,95$$

La différence de ces volumes est 7.85 et la différence des volumes à la température de 0° est 7.85; nous devons conclure de là que le volume moléculaire des sels isomorphes examinés ici a le même coefficient de dilatation; lorsque, comme cas particulier, le volume moléculaire de deux sels est le même, alors aussi le coefficient de dilatation, rapporté à l'unité de volume, est le même. Il est évident que si les volumes moléculaires de plusieurs sels isomorphes sont près d'être égaux, les différences des coefficients de dilatation pourront rentrer dans les limites des erreurs d'observation. C'est là ce qui s'est montré quand j'ai déterminé la dilatation des aluns; les volumes moléculaires des aluns sont en effet :

Alun de potassium.	540,80
— de chrome	546,01
— d'ammonium	554,50
— de rubidium	557,55
— de césium.	562,44

On peut mettre sous une forme plus évidente le résultat que je viens de faire connaître.

En effet, si

$$a = a_0(1 + \alpha t)$$

et

$$b = b_0(1 + \beta t)$$

donnent la dilatation de deux volumes a_0 et b_0 , il est facile de poser

la condition que nous venons de trouver, c'est-à-dire l'égalité de la différence des volumes à des températures différentes; on a alors :

$$b_0 - a_0 = b_0(1 + \beta t) - a_0(1 + \alpha t),$$

d'où

$$a_0\alpha = b_0\beta;$$

ce qui montre bien que des corps ayant un petit volume moléculaire, toutes autres conditions physiques étant égales d'ailleurs, auront un coefficient de dilatation plus grand.

Pour vérifier l'exactitude de ce qui précède, multiplions le poids spécifique du sulfate d'ammonium par le rapport des coefficients de dilatation des sulfates de potassium et d'ammonium; le nombre obtenu exprimera le volume sous lequel le sulfate d'ammonium renferme, à la même température, le même nombre de molécules qu'un égal volume de sulfate de potassium :

$$1,7763 \times \frac{0,0126447}{0,0111908} = 2,0072$$

et

$$\frac{2,0072 : 130}{\text{poids mol. de Am}^2\text{SO}^4} = 0,01544$$

au lieu de 0,015316 que l'on devait trouver (voir plus haut).

La dilatation du sulfate de potassium et du chromate de potassium donnant une différence assez grande pour ne pas échapper à l'observation, il est intéressant de savoir comment se comporteront, sous l'action de la chaleur, des cristaux renfermant à la fois ces deux sels. Les cristaux que j'ai examinés avaient la composition suivante :

1^{er}4918 renfermait :

K ² SO ⁴	0 ^{gr} 7039
K ² CrO ⁴	0 ^{gr} 7879;

en divisant ces nombres par les poids moléculaires respectifs, on obtient :

$$\frac{0,7039}{174} = 36,2 \quad \text{et} \quad \frac{0,7879}{194,2} = 45,2;$$

d'où

$$\frac{45,2}{36,2} = 1,248 :$$

la composition du sel est donc : $5K^2CrO^4 + 4K^2SO^4$.

Voici le résultat obtenu :

Sulfate et chromate de potassium. — Tableau des observations.

Poids du sel employé : 0,80000.

Températures.	Poids du sel et de l'huile.	MOYENNES.			
		Températures.	Poids du sel et de l'huile	Volume du sel.	Augmentation du volume.
13,2	21,8785	15,8	21,8678	5,59410	»
13,6	21,8812				
17,0	21,8600				
19,3	21,8516				
35,5	21,7634	35,6	21,7618	5,60212	0,01102
35,6	21,7612				
35,8	21,7607				
45,0	21,7110	45,7	21,7077	5,60856	0,01744
46,0	21,7073				
46,2	21,7049				
76,4	21,5432	76,5	21,5431	5,62885	0,03775
76,6	21,5430				
86,7	21,4892	86,9	21,4884	5,63547	0,04437
87,0	21,4876				

Sulfate et chromate de potassium. — Tableau des dilatations.

Températures.	Volumes du sel.	Différences.	Le volume étant 1 à 0°.	Coefficient de dilatation de 0° à :	Poids spécifiques.
0	5,58290	»	1,0000000	»	2,6898
10	5,58815	0,00525	1,0009405	0,00009405	2,6873
20	5,59342	0,01052	1,0018843	0,00009421	2,6847
30	5,59860	0,01570	1,0028121	0,00009374	2,6821
40	5,60424	0,02134	1,0038224	0,00009556	2,6796
50	5,61012	0,02722	1,0048755	0,00009751	2,6766
60	5,61645	0,03355	1,0060094	0,00010016	2,6737
70	5,62295	0,04005	1,0071736	0,0001248	2,6704
80	5,63040	0,04750	1,0085081	0,00010635	2,6671
90	5,63822	0,05532	1,0099102	0,00011011	2,6633
100	5,64650	0,06360	1,0113919	0,000113919	2,6595

Le coefficient de dilatation de ce sel, entre 0° et 100°, se rapproche plus du coefficient de dilatation du chromate que de celui du sulfate de potassium.

En divisant le poids spécifique de ce sel par le nombre 185,2, qui n'est que

$$\frac{5K^2CrO^4 + 4K^2SO^4}{9} = 185,2,$$

on obtient 0,014523 pour le nombre de molécules comprises dans l'unité de volume, tandis que si l'on cherche ce nombre directement, en faisant usage des poids spécifiques du sulfate de potassium et du chromate de potassium, on obtient :

$$\begin{aligned} 0,014110 \times 5 &= 0,070550 \\ 0,015316 \times 4 &= 0,061264 \\ \hline &0,131814 \end{aligned}$$

et

$$0,131814 : 9 = 0,014646$$

au lieu de

$$\begin{aligned} &0,014523 \\ \text{diff.} &:= 0,000123 \end{aligned}$$

Il découle de là que les cristaux examinés sont bien le résultat d'une simple juxtaposition de sulfate de potassium et de chromate de potassium. Ceci est conforme à ce que l'on sait depuis longtemps des sels doubles de cette espèce.

En résumé, l'examen des sels isomorphes de composition plus simple que les aluns, a révélé des faits dont on ne pouvait pas saisir la trace dans des corps à poids moléculaires plus considérables. Il est nécessaire, par conséquent, d'examiner aussi les corps isomorphes de composition plus simple encore. Fizeau a déterminé, il y a déjà quelques années, le coefficient de dilatation de quelques combinaisons halogénées du potassium et de l'ammonium; si l'on se sert de ses résultats, voici à quoi l'on arrive :

	Volume moléculaire.	Nombre de molécules par volume.	Dilatation.
KCl	37.71	0,02651	0,000038026
KBr	44.50	0,02258	0,000042007
KI	53.94	0,01854	0,000042653
H ⁺ NCI	34.90	0,02865	0,000062546

De ces quatre corps isomorphes, deux seulement, le bromure et l'iodure de potassium, se dilatent presque également; en outre, il est facile de s'assurer que si le chlorure d'ammonium, dont le volume moléculaire est le plus petit, se dilate plus fortement par la chaleur, fait conforme à ce qui précède, les relations trouvées pour les sulfates et pour les aluns ne se vérifient cependant en aucune façon. Un seul fait paraît évident à l'examen du tableau précédent, c'est que les combinaisons halogénées les moins fortes ou les moins solides sont aussi celles qui se dilatent le plus.

Il importe donc de poursuivre la solution du problème de la dilatation des sels en suivant la voie que j'ai indiquée déjà dans ma note sur la dilatation des aluns, et de tenir compte, en première ligne, du rôle joué par l'affinité chimique dans le phénomène, si compliqué, de la dilatation; c'est là ce que je me propose de faire par la suite.