

Sur la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans l'acide chlorhydrique.

(Bulletin de la Société chimique de Paris, 1890, p. 177-184.)

J'ai déterminé, il y a quelques années (*), la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans un certain nombre d'acides. J'ai reconnu, comme Boguski l'avait déjà fait pour le marbre, que la vitesse est indépendante de la nature chimique des acides inorganiques dont les sels de calcium sont solubles et qu'elle est proportionnelle à la concentration des acides pour des températures basses; pour des températures plus élevées (55°), la vitesse diminue plus rapidement que la concentration.

En comparant, en outre, la vitesse de dissolution de sections taillées perpendiculairement à l'axe optique, ou parallèlement à celui-ci, j'ai trouvé que ces vitesses étaient, très approximativement, dans le rapport des indices de réfraction correspondant aux sections mentionnées.

Mon ami M. G. Césaro (**), bien connu par ses beaux travaux de cristallographie, a soumis mes résultats au calcul, en vue de les comparer avec ceux que Boguski avait obtenus pour le marbre, et surtout afin de vérifier si la proportionnalité observée entre les vitesses de réaction des sections perpendiculaires et parallèles à l'axe optique et l'élasticité optique se maintient aussi pour les faces

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (3), t. XIV, 1887.

(**) *Ann. de chim. et de phys.* (6), t. XVII, pp. 5 et 37; 1889.

de clivage comparées avec l'une des deux autres sections. L'accord entre les résultats de mes mesures et ceux du calcul est aussi complet que possible.

A l'époque où j'ai fait mes expériences, je n'avais pas pensé à comparer la vitesse de dissolution des faces de clivage avec la vitesse des autres faces, parce que je ne connaissais pas la valeur de l'élasticité optique pour les diverses directions du spath. Le calcul de M. Césaro, fait après mes observations, augmente de beaucoup la probabilité de leur exactitude.

La formule donnée par M. Césaro pour exprimer la vitesse de réaction v d'une section quelconque d'un cristal de spath est :

$$v = \sqrt{a^2 \sin^2 \varphi + c^2 \cos^2 \varphi},$$

et l'on a, pour le spath, a (ou l'élasticité minima) = 0,60294 et c (ou l'élasticité maxima) = 0,6728; φ est l'angle que fait une face avec l'axe optique. Si le clivage est pris pour face d'attaque, on a $\varphi = 44^\circ 36' 54''$.

M. Césaro a calculé, à l'aide de ces données, la vitesse v pour la face d'attaque b' tangente aux arêtes culminantes du rhomboèdre de clivage. Dans ce cas, $\varphi = 26^\circ 15' 14''$, et $v = n \times 1,09416$. Il est intéressant de vérifier si l'expérience et la théorie sont aussi d'accord pour cette direction.

M. Césaro fait remarquer, en outre, au sujet des relations de la vitesse de réaction avec la température, que mes observations paraissent s'exprimer plus exactement par une formule parabolique telle que

$$v = u(0,001T^2 + 0,775),$$

que par l'exponentielle :

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-45}{20}},$$

que j'avais proposée.

En effet, la formule parabolique donne :

| | |
|-------------------------|-----------------|
| Pour $T = 45$ | $v_{45} = u$ |
| » $T = 35$ | $v_{35} = 2u$ |
| » $T = 55$ | $v_{55} = 3,8u$ |

puis :

$$\frac{u_{35}}{u_{45}} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{u_{55}}{u_{35}} = 1,90,$$

or j'avais trouvé pour ces rapports : 2,05 et 1,90, ce qui est, comme le fait remarquer M. Césaro, une concordance absolue. Toutefois M. Césaro pense que la formule exponentielle est plus probable, surtout parce que la formule parabolique admet un *minimum* de vitesse pour une température donnée, tandis qu'il semble, *a priori*, que la vitesse doit décroître indéfiniment avec T . Pour résoudre la question, il suffirait de faire quelques mesures de vitesse de réaction à des températures intermédiaires, notamment à des températures inférieures à 15° . En effet, à 0° , la vitesse moyenne serait $v = \frac{u}{20,75} = 0,5946 u$ d'après la formule exponentielle, tandis que la formule parabolique demanderait $v_0 = 0,775 u$. La différence est assez grande pour ne pas échapper à l'observation.

Devant les résultats du calcul de M. Césaro, j'ai cru utile de compléter mon premier travail.

J'ai pu constater qu'effectivement la vitesse de la dissolution est liée à l'élasticité de la face d'attaque, quelle que soit sa direction autour de l'axe optique du cristal, et, qu'en outre, la vitesse varie avec la température suivant une exponentielle, ainsi que je l'avais annoncé dans un premier travail (*). Enfin, en perfectionnant la méthode suivie pour mesurer les vitesses de dissolution, j'ai constaté qu'un terme de l'équation exponentielle figurant dans mon premier travail devait être changé; on doit écrire :

$$v = u \cdot 2^{\frac{t-45}{24,27}} \quad \text{au lieu de} \quad v = u \cdot 2^{\frac{t-45}{20}}.$$

Il est clair que ce changement n'altère pas les rapports de vitesse relative à des faces diverses, car le coefficient exponentiel disparaît dans le rapport des vitesses pour une même température.

Avant de reproduire les résultats numériques nouveaux, je ferai connaître, en abrégé, le perfectionnement que j'ai cru devoir apporter à la méthode pour éliminer deux causes d'erreur.

(*) *Loc. cit.*

Dans mes premières recherches, la vitesse de dissolution du spath était déduite du temps nécessaire au dégagement de 25 centimètres cubes de CO². La surface d'attaque restait constante, parce que l'on soustrayait à l'action de l'acide cinq des six faces du parallépipède de spath, en les enduisant de cire : la sixième face se dissout alors parallèlement à elle-même si la réaction ne dure pas très longtemps.

On employait une solution d'acide (HCl, HAzO³, HClO⁴, etc.) à 10 % en quantité justement nécessaire pour fournir 500 centimètres cubes de CO² à 0° et sous 760 millimètres de pression. On avait, de cette façon, par définition, le dernier point de la courbe des réactions.

L'anhydride carbonique produit par l'action de l'acide était reçu dans une cloche graduée, placée dans une petite cuve à eau. Pour éviter, autant que possible, la dissolution de CO² dans l'eau de la cuve, on saturait celle-ci par un courant de CO². Comme on était obligé de suspendre ce courant pendant les lectures des volumes de CO² recueillis dans la cloche graduée, il se produisait une désaturation de l'eau qui se traduisait inévitablement par une perte du CO² à mesurer. Cet inconvénient se faisait sentir d'autant plus que l'opération durait plus longtemps, c'est-à-dire que l'on opérait à des températures plus basses. Il n'est donc pas étonnant que le rapport $\frac{u_{55}}{u_{45}}$ ait été trouvé un peu plus grand que le rapport $\frac{u_{35}}{u_{25}}$.

Pour éliminer cette cause d'erreur, j'ai interposé, entre le vase où se faisait l'attaque du spath par l'acide et la cuve pneumatique, un tube en verre haut de 1^m20 et large de 0^m03, placé verticalement. L'anhydride carbonique était amené dans le bas du tube, il déplaçait devant lui l'air du tube, et celui-ci, pris à la partie supérieure du même tube, était conduit dans la cloche graduée. Les dimensions ont été choisies de manière que, malgré la diffusion de CO² et de l'air, il n'entrât pas de CO² dans la cloche. Dans ces conditions, il n'y avait plus lieu de saturer l'eau de la cuve au moyen de CO². Pour plus de précautions encore, on cessait de noter les volumes de gaz recueilli après un débit de 300 centimètres cubes et non jusqu'à épuisement complet de la réaction (*).

(*) Le tube vertical ayant une capacité de 900 centimètres cubes, on ne recevait donc qu'environ le tiers de son contenu dans la cloche.

Un essai à l'eau de baryte a démontré qu'en effet il ne passe pas d'anhydride carbonique dans la cloche.

Un autre cause d'erreur se trouve dans l'impossibilité de maintenir la température constante pendant la durée de la réaction. La chaleur de la réaction est, en effet, une cause interne de l'élévation de la température d'autant plus sensible que la réaction est plus vive, c'est-à-dire qu'on opère à une température plus élevée. Malgré l'emploi d'un large bain d'eau à température constante, on ne peut empêcher la température de l'acide de s'élever.

Puisqu'on ne peut éliminer cette cause d'erreur, on se trouve obligé de noter les variations de la température pendant toute la durée des mesures et de rapporter, par le calcul (méthode des approximations successives), les vitesses observées à une température constante (*).

Pour le reste, j'ai opéré comme précédemment ; je puis donc me dispenser d'entrer dans d'autres détails et me borner à reproduire les vitesses de la réaction après des débits successifs de 25 centimètres cubes de gaz carbonique.

Les nombres du tableau suivant expriment le volume de CO²

| Après débit de CO ² en centimètres cubes. | FACES DE CLIVAGE. Vitesse de réaction par centimètre carré. | | |
|---|--|-------|-------|
| | 15° | 35° | 55° |
| 0 | » | » | » |
| 25 | 0,095 | 0,251 | 0,565 |
| 50 | 0,088 | 0,236 | 0,532 |
| 75 | 0,085 | 0,220 | 0,500 |
| 100 | 0,079 | 0,206 | 0,467 |
| 125 | 0,074 | 0,192 | 0,437 |
| 150 | 0,066 | 0,178 | 0,404 |
| 175 | 0,063 | 0,162 | 0,372 |
| 200 | 0,057 | 0,147 | 0,340 |
| 225 | 0,052 | 0,132 | 0,308 |
| 250 | 0,045 | 0,116 | 0,276 |
| 275 | 0,040 | 0,102 | 0,244 |
| 300 | 0,035 | 0,087 | 0,212 |

(*) C'est à cette cause d'erreur que l'on doit attribuer les nombres trop grands trouvés dans mes premières recherches. J'attribuais en effet à $t^{\circ} + n$ la vitesse appar-

dégagé par seconde et par centimètre carré de la face d'attaque du spath, dans un volume d'acide chlorhydrique à 10 %, mesuré pour fournir 500 centimètres cubes de gaz à 0°.

Ils sont la moyenne de cinq séries d'observations.

Voyons comment la vitesse de réaction se relie à la température.

Posons *a priori* la relation :

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-15}{x}}$$

nous pourrions déterminer *x* en faisant, d'après le tableau précédent,

$$v = 0,251; \quad u = 0,095 \quad \text{et} \quad T = 35.$$

On a alors

$$0,251 = 0,095 \times 2^{\frac{20}{x}} \quad \text{d'où} \quad x = 14,27.$$

La formule

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-15}{14,27}}$$

nous donnera alors la vitesse *v* pour une température quelconque *T* en fonction de la vitesse à 15°. Pour s'assurer de la valeur de la formule, il suffira de calculer *v* pour quelques températures et de voir, par l'expérience, si l'observation est d'accord avec le calcul.

J'ai choisi les températures 0°, 26°, 42° et 45°. On ne peut opérer au delà de 55°; nous verrons bientôt pourquoi.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

| T. | <i>v</i> calculé. | <i>v</i> observé. |
|----|-------------------|-------------------|
| 0 | | |
| 15 | 0,46 | 0,14 |
| 26 | 0,095 | 0,095 * |
| 35 | 0,162 | 0,162 |
| 42 | 0,251 | 0,251 * |
| 45 | 0,352 | 0,357 |
| 55 | 0,408 | 0,411 |
| | 0,663 | 0,565 |

Les nombres marqués d'un *astérisque* ne doivent pas être compris dans la comparaison, puisqu'ils ont servi à l'établissement de

la formule exponentielle. On voit que pour les autres températures la concordance entre le calcul et l'observation est complète, excepté pour la température de 55°. La raison de cet écart doit être cherchée dans l'impétuosité même de la réaction : les bulles de CO₂ sont très grosses et le liquide acide agit alors moins énergiquement, comme je l'ai fait voir dans un travail précédent, que s'il se trouve réparti sur les surfaces à forte courbure des petites bulles (*).

On doit donc considérer l'équation exponentielle comme vérifiée entre les limites de température 0° et 45°.

Voyons maintenant comment varie la vitesse de réaction pour des faces d'attaque parallèles ou perpendiculaires à l'axe.

Les résultats sont reproduits dans le tableau suivant :

| VOLUMES de CO ₂ en centimètres cubes. | Section parallèle à l'axe. Observé. | Section parallèle au clivage. | | Section perpendiculaire à l'axe. | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| | | Observé. | Calculé. | Observé. | Calculé. |
| 25 | 0,092 | 0,095 | 0,098 | 0,103 | 0,103 |
| 50 | 0,086 | 0,088 | 0,093 | 0,098 | 0,096 |
| 75 | 0,082 | 0,085 | 0,090 | 0,092 | 0,091 |
| 100 | 0,074 | 0,079 | 0,078 | 0,085 | 0,082 |
| 125 | 0,069 | 0,074 | 0,073 | 0,078 | 0,077 |
| 150 | 0,064 | 0,066 | 0,068 | 0,074 | 0,071 |
| 175 | 0,060 | 0,063 | 0,063 | 0,067 | 0,067 |
| 200 | 0,053 | 0,057 | 0,056 | 0,060 | 0,059 |
| 225 | 0,048 | 0,052 | 0,051 | 0,056 | 0,053 |
| 250 | 0,044 | 0,045 | 0,046 | 0,052 | 0,049 |
| 275 | 0,038 | 0,040 | 0,040 | 0,045 | 0,042 |
| 300 | 0,034 | 0,035 | 0,037 | 0,036 | 0,038 |

(*) On ne peut pas attribuer la vitesse trop faible observée à 55° à un entraînement de l'acide chlorhydrique, car je me suis assuré que le gaz dégagé ne renferme pas trace de HCl.

J'ai fait figurer aussi, à fin de comparaison, les valeurs calculées d'après la formule de M. Césaro, en prenant pour terme de comparaison la vitesse pour la section parallèle à l'axe. Le tout se rapporte à la température de 15°.

La concordance est aussi satisfaisante qu'on peut le désirer. Il paraît par conséquent établi que l'élasticité du spath intervient comme facteur dans la vitesse de dissolution.

J'ajouterai encore qu'il résulte des calculs de M. Césaro (*l. c.*, p. 55) « que l'élasticité développée par l'action de l'acide est celle qui correspond, dans l'ellipsoïde d'élasticité, au rayon perpendiculaire à la face d'attaque; en d'autres termes, les vibrations qui constituent l'action de l'attaque s'exécutent *normalement* au plan d'attaque ».

Enfin, si l'on détermine la vitesse de la réaction pour une section tangente à l'arête obtuse b_1 du spath, on trouve à 15° :

| CO ² . | VITESSE | | CO ² . | VITESSE | |
|-------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-----------|
| | observée. | calculée. | | observée. | calculée. |
| 25 | 0,108 | 0,100 | 175. | 0,064 | 0,066 |
| 50. | 0,095 | 0,094 | 200 | 0,058 | 0,058 |
| 75. | 0,088 | 0,090 | 225. | 0,051 | 0,052 |
| 100. | 0,082 | 0,081 | 250. | 0,046 | 0,048 |
| 125 | 0,076 | 0,075 | 275 | 0,039 | 0,041 |
| 150 | 0,070 | 0,070 | 300. | 0,033 | 0,037 |

On voit qu'il y a concordance, ici aussi, entre les mesures et les résultats du calcul.

J'ai essayé aussi de terminer la vitesse de réaction d'une section taillée tangentiellement à l'arête aiguë du solide de clivage. Les résultats sont inutilisables parce que, chose curieuse, la dissolution se fait, pour cette section, d'une manière irrégulière.

Les *bords* de la section se dissolvent plus vite et l'on finit par

obtenir, en place du plan primitif, un solide à cinq faces. D'après l'inclinaison des faces nouvelles, on serait presque disposé à conclure à la reconstitution du solide de clivage.

En résumé, ces recherches montrent que la vitesse de dissolution du spath dans un acide ne dépend pas seulement de la nature chimique du minéral, mais qu'elle est aussi une fonction simple de l'élasticité et qu'elle varie avec la température suivant une exponentielle.