

SUR LA COMPARAISON DES MOLÉCULES GAZEUSE ET DISSOÛTE.

Dans deux notes insérées aux comptes rendus des 29 janvier et 12 février, M. Colson compare les lois de dissociation du peroxyde d'azote gazeux et dissous dans le chloroforme; il croit pouvoir conclure à une différence et en tirer une confirmation de ses idées, contraires à la théorie classique des solutions, ainsi que la réponse à une objection que je lui-ai adressée.

Je ne suis d'accord avec M. Colson ni sur les faits, ni sur les idées. Voyons d'abord les faits.

Il résulte des mesures de densité gazeuse du peroxyde d'azote faites par M. Natanson et que M. Colson s'est donné la peine de reprendre, que la loi d'action de masse est bien vérifiée quand on admet dans le gaz la présence simultanée de molécules Az_2O_4 et AzO_2 .

En partant des mesures colorimétriques faites par M. Cundall sur les solutions chloroformiques de peroxyde d'azote, et en admettant que la réaction de dissociation a lieu entre les mêmes molécules que dans le gaz, M. Ostwald a obtenu encore une bonne confirmation de la loi d'action de masse pour des solutions suffisamment diluées, comme le montrent les chiffres suivants extraits du même tableau que ceux cités par M. Colson dans sa note du 29 janvier :

Taux volum. de la solution :	2,5	2	1,6	1,4	0,8;
Valeur de la constante :	104	98	104	106	100.

La concordance peut être considérée comme excellente, étant donnée la difficulté des mesures colorimétriques, et le fait que le résultat de ces mesures intervient par son carré dans le calcul de la constante.

Les divergences soulignées par M. Colson proviennent toutes de solutions plus concentrées que les précédentes; l'écart le plus important correspondant à la valeur 143 de la constante, est relatif à une solution contenant un dixième de son volume de peroxyde d'azote liquide, c'est-à-dire à un milieu très différent de celui des solutions diluées, et la théorie ne prévoit nullement que la loi d'action de masse doive se vérifier dans ces conditions.

Cette dernière solution est à peu près une solution normale de peroxyde Az_2O_4 c'est-à-dire correspond à une pression osmotique supérieure à 20 atm., alors que les expériences relatives à l'état gazeux ont toutes été faites sous des pressions inférieures à 1 atm. Il conviendrait, me semble-t-il, de se placer, pour le gaz et la solution, dans des conditions comparables, et les résultats que j'ai rappelés montrent qu'en solution diluée, comme à l'état gazeux, la dissociation du peroxyde d'azote suit exactement la même loi d'action de masse. Il est donc raisonnable d'en conclure que les mêmes molécules Az_2O_4 et AzO_2 interviennent dans un cas comme dans l'autre.

Au point de vue des idées, il me semble que M. Colson s'est mépris sur le sens de mon objection. Loin d'être basé, comme il le dit, sur une assimilation de la particule dissoute et de la molécule, mon raisonnement aboutit à cette

assimilation pour les substances dont la pression osmotique est égale à la pression gazeuse dans les mêmes conditions de température et de concentration. J'ai simplement rappelé que le théorème d'équipartition, fondamental en théorie cinétique, exige que l'énergie cinétique moyenne de translation soit la même pour toutes les particules, gazeuses ou dissoutes, quelle que soit leur nature. Son exactitude a été d'ailleurs vérifiée expérimentalement jusque pour les énormes particules étudiées par M. Perrin. Il en résulte que la constante de Van't Hoff, dans l'expression de la pression osmotique, doit être égale à la constante R des gaz parfaits et non double comme le suppose M. Colson, ni triple, quadruple, etc., comme il devrait le supposer pour n'être en aucun cas obligé d'admettre la dissociation électrolytique.

J'avoue enfin ne pas comprendre les arguments que M. Colson tire de considérations thermiques : il n'est pas surprenant que le phénomène thermique accompagnant la dissolution d'une substance diffère de celui qui accompagne sa vaporisation dans le même volume. La présence du solvant change les conditions si profondément qu'on ne peut songer à comparer la chaleur latente de vaporisation et la chaleur de dissolution. Dans le premier cas il n'intervient que les actions de cohésion entre les molécules de la substance vaporisée, dans le second les actions entre solvant et corps dissous jouent un rôle essentiel. La théorie exige seulement, et l'expérience confirme, que l'énergie moyenne d'agitation ne change pas.

Pour la même raison, je ne comprends pas l'argument relatif aux transformations du phosphore.