

L'INTERPRÉTATION CINÉTIQUE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

L'interprétation des phénomènes d'osmose ne présente aucune difficulté lorsqu'il s'agit des mélanges de gaz suffisamment dilués pour qu'on puisse négliger les actions mutuelles entre molécules.

Chaque gaz se comporte comme s'il était seul et si deux compartiments sont séparés par une paroi perméable à un seul gaz comme le platine chauffé l'est pour l'hydrogène, la condition d'équilibre est que la pression partielle, et par suite la concentration, soit la même pour ce gaz de part et d'autre de la paroi. Si l'un des compartiments renferme seulement de l'hydrogène et l'autre un mélange d'hydrogène et d'azote, par exemple, dans l'état d'équilibre la différence de pression entre les deux compartiments est égale à la pression partielle de l'azote qui joue ici le rôle de la substance dissoute dans les phénomènes d'osmose ordinaires.

Si les compartiments s'élèvent assez haut pour que des différences de pression se produisent sous l'action de la pesanteur, les pressions partielles restent égales pour l'hydrogène à tous les niveaux en deux points situés de part et d'autre de la paroi dans un même plan horizontal; la différence des pressions totales en ces points reste égale à la pression partielle de l'azote. Si la paroi se prolonge indéfiniment en hauteur, la pression partielle de chacun des gaz est déterminée, indépendamment de l'autre, par le poids de ce gaz qui se trouve au-dessus du point considéré. En un mot chaque gaz se comporte, à tous les points de vue, comme s'il était seul.

Il en est tout autrement dans les cas des solutions. Dans l'expérience classique d'osmose d'une solution de sucre dans l'eau, les deux compartiments séparés par la paroi semi-perméable étant ouverts à la partie supérieure, la concentration de l'eau est loin d'être la même à toutes les hauteurs de part et d'autre de la paroi puisque, dans l'état d'équilibre, la solution sucrée s'élève dans le compartiment qui la contient bien plus haut que ne fait l'eau de l'autre côté de la paroi. La différence de pression totale de part et d'autre de celle-ci est bien supérieure au poids du sucre qui se trouve par unité de surface au-dessus du point considéré dans la solution; l'eau soulevée représente, en général, la plus grande partie de cette différence de pression. C'est évidemment l'attraction des molécules de sucre pour celles de l'eau qui maintient celle-ci soulevée du côté de la solution.

De là une première raison pour penser que ces attractions mutuelles jouent un rôle essentiel dans l'osmose des solutions. On ne comprendrait pas non plus sans elles comment le sucre peut rester dans la solution et ne s'échappe pas à la surface en vertu de son agitation thermique. Si les molécules de sucre n'étaient retenues par l'eau lorsqu'elles se présentent pour sortir de la solution, le sucre devrait se comporter comme un gaz de solubilité égale à l'unité et prendre à la température ordinaire une pression de vapeur égale à la pression osmotique de sa solution saturée.

De même que la théorie des fluides purs se complique beaucoup, comme l'a montré Van der Waals, lorsque les actions mutuelles interviennent, la théorie des solutions, pour être satisfaisante, doit tenir compte de ces actions et montrer comment, malgré leur existence, la pression osmotique des solutions diluées reste déterminée par la loi de Van't Hoff.

Je crois pouvoir donner cette démonstration de diverses manières et obtenir en même temps une interprétation simple et d'accord avec les faits des écarts à partir de la loi de Van't Hoff. La manière la plus explicite comporte la définition précise des pressions partielles des deux constituants à l'intérieur de la solution.

Dé manière générale, la pression d'un fluide en un point se définit par la quantité de mouvement échangée par unité de temps à travers une surface unité passant par ce point entre les deux portions du fluide qu'elle sépare. Dans un gaz, cet échange résulte seulement du passage des molécules à travers la surface par suite de leur agitation thermique et a pour valeur RTc d'après un raisonnement classique. Si, de plus, les molécules situées d'un côté exercent sur celles de l'autre des actions, attractives à grande distance et répulsives à proximité plus grande, il en résulte un échange complémentaire de quantité de mouvement égal à la résultante normale à la surface de toutes les forces exercées sur les molécules situées d'un côté par toutes celles qui se trouvent de l'autre. Si cette résultante, proportionnelle en première approximation au carré de la concentration pour un fluide pur, est prise égale à A par unité de surface dans un sens positif correspondant aux attractions, il en résulte pour la pression p :

$$p = RTc - A.$$

D'où l'équation de Van der Waals, qui décompose le terme A en deux parties, l'une correspondant aux attractions à distance (pression interne) et l'autre correspondant aux actions de choc (les actions répulsives à faible distance étant assimilées à des chocs élastiques), d'où résulte le terme de covolume. Cette décomposition est d'ailleurs arbitraire et nous réunirons toutes les actions mutuelles dans le terme A qui peut, selon que les attractions l'emportent ou non, être d'un signe ou de l'autre. On conçoit aussi que la pression totale, toujours positive (RTc) dans les gaz dilués, puisse devenir négative dans les fluides condensés.

Dans une solution, soit c_1 la concentration du dissolvant, c_2 celle de la substance dissoute, A_{11} la résultante des actions mutuelles à travers l'unité de surface entre les molécules du dissolvant, A_{12} la résultante des actions exercées par les molécules d'espèce 1 situées d'un côté sur les molécules d'espèce 2 situées de l'autre et enfin A_{22} la résultante des actions mutuelles entre molécules d'espèce 2, de la substance dissoute. On a évidemment pour la pression totale :

$$p = RTc_1 + RTc_2 - A_{11} - 2A_{12} - A_{22} = p_1 + p_2$$

en prenant pour p_1 , pression partielle du dissolvant :

$$p_1 = RTc_1 - A_{11} - A_{12}$$

et pour p_2 , pression partielle de la substance dissoute :

$$p_2 = RTc_2 - A_{12} - A_{22}.$$

D'où :

$$(1) \quad p = p_1 + RTc_2 - A_{12} - A_{22}.$$

Soit p_0 la pression du dissolvant pur de l'autre côté d'une paroi semi-perméable qui sera supposée parfaite, c'est-à-dire (pour laisser de côté les phénomènes spéciaux observés par M. Girard), n'exerçant au total aucune action sur le dissolvant, n'échangeant au total aucune quantité de mouvement avec lui, ce qui oblige à supposer la paroi infiniment mince. Le résultat est d'ailleurs indépendant de cette hypothèse.

Si nous considérons une surface cylindrique de section unité normale à la paroi et terminée de part et d'autre par deux sections droites situées à grande distance de la paroi par rapport aux rayons d'actions moléculaires même attractives, nous pouvons écrire que, pour l'équilibre, le dissolvant, contenu à l'intérieur de la surface fermée ainsi déterminée, doit au total recevoir par unité de temps une quantité de mouvement nulle dans la direction normale à la paroi. Il reçoit p_1 et p_0 à travers les deux bases, ne reçoit rien de la paroi et reçoit de la part de la substance dissoute une attraction A'_{12} égale à la résultante des actions exercées par les molécules de la substance dissoute à travers l'unité de surface sur de l'eau pure située de l'autre côté. Cette quantité A'_{12} diffère de A_{12} d'une quantité proportionnelle en première approximation au carré de la concentration, et égale aux actions exercées par la substance dissoute à travers l'unité de surface sur les molécules d'eau situées de l'autre côté dans un volume égal à celui que la substance dissoute occupe dans la solution. Donc :

$$(2) \quad p_1 - p_0 = A'_{12}.$$

En combinant avec (1) :

$$p - p_0 = RTc_2 + (A'_{12} - A_{12} - A_{22}).$$

Le premier membre est la pression osmotique ω , différence des pressions totales de part et d'autre de la paroi; le second membre ne renferme, comme terme du premier degré en fonction de la concentration c_2 que le terme RTc_2 , d'où la démonstration de la loi de Van't Hoff pour les solutions diluées.

Le terme complémentaire représente la différence entre les actions (A_{22}) exercées à travers l'unité de surface par les molécules dissoutes qui se trouvent d'un côté sur les molécules dissoutes qui se trouvent de l'autre, et les actions ($A'_{12} - A_{12}$) exercées par les molécules dissoutes situées d'un côté sur l'eau déplacée par les molécules dissoutes situées de l'autre.

Si ce second terme l'emporte sur le premier, si les molécules de la substance dissoute attirent moins fortement des molécules de même nature qu'elles n'attirent un égal volume d'eau, aux distances mutuelles où elles se trouvent dans la solu-

tion, la pression osmotique sera supérieure à RTc_2 et s'en écartera de manière parabolique, proportionnellement, en première approximation, au carré de la concentration. Dans les fluides purs, au contraire, où l'on a simplement :

$$p = RTc_2 - A_{22}$$

la pression augmente d'abord avec la concentration moins vite que ne l'indique la loi de Mariotte, lorsque les distances mutuelles sont encore telles que les attractions l'emportent sur les répulsions.

Il y a sans doute là l'explication des résultats obtenus par Lord Berkeley et Hartley aux fortes pressions osmotiques et qui différencient nettement le cas des solutions de celui des fluides purs. Cette concordance avec l'expérience me semble apporter une confirmation importante à la légitimité des raisonnements qui précèdent.

Il est possible de retrouver les mêmes résultats par une autre voie que j'indiquerai ultérieurement et qui montre plus explicitement la manière dont les actions mutuelles interviennent pour permettre à la substance dissoute de maintenir soulevée la colonne du dissolvant.