

MÉTHODE À TEMPÉRATURE CONSTANTE POUR
LA DÉTERMINATION DU POINT
DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS

PAR

K. PRYTZ

(PRÉSENTÉ A LA SÉANCE DU 24 JANVIER 1902)

Les méthodes employées jusqu'ici pour la détermination du point de congélation des dissolutions ne sont pas tout à fait satisfaisantes parce qu'on y a affaire à des températures variables ou à des températures maintenues stationnaires. C'est pourquoi je me suis proposé de trouver une méthode déterminant le point de congélation d'une dissolution de la même manière que dans le cas de l'eau pure, c'est-à-dire comme une température constante pendant un temps illimité. Voici comment j'ai atteint mon but:

Un tube de laiton d'un diamètre extérieur de 2,7 mm est recourbé en hélice, les tours, au nombre de 30, ayant un diamètre intérieur de 1,6 cm. L'hélice est longue de 18 cm. Dans le tour le plus haut on a fixé un thermomètre de BECKMANN divisé en $\frac{1}{100}^{\circ}$ (T dans la fig. 1), le point inférieur du réservoir étant situé à 1,5 cm au-dessus de l'extrémité inférieure de l'hélice. Le thermomètre avec son hélice est placé dans un vase de Dewar à parois doubles argentées D , l'orifice du tube tourné en bas et situé à quelques mm au-dessus du fond du vase. L'extrémité supérieure du tube placée à

2 cm environ au-dessous du bord du vase est prolongée en haut par un tube de caoutchouc.

Le vase, large de 6 cm, est garni de glace finement râpée et légèrement comprimée autour de l'hélice. A cause de la petite distance qu'il y a entre les tours, la glace ne peut pas pénétrer dans l'espace compris entre l'hélice et le thermomètre. La glace râpée doit être assez sèche.

On verse la dissolution dont le point de congélation doit être déterminé dans l'intérieur du tube à hélice. Le liquide entrant d'abord dans la glace au fond du vase monte ensuite dans les couches supérieures de la glace et dans l'espace vide au dedans de l'hélice. Finalement on voit apparaître la dissolution au bord du vase.

On règle la vitesse d'écoulement de manière que le vase soit rempli en 20 ou 30 minutes; puis on réduit la vitesse jusqu' à 2 cm³ par minute et 20 minutes après on la réduit encore une fois jusqu' à 0,6 cm³. Le liquide superflu s'écoule en débordant.

La dissolution sort du vase *K* en formant des gouttes dans le tube court *r*, indiquant ainsi la vitesse de son écoulement réglée par le robinet *h*. La dissolution est re-

froidie d'avance à peu près jusqu' à son point de congélation par un mélange réfrigérant dans le bain *B*.

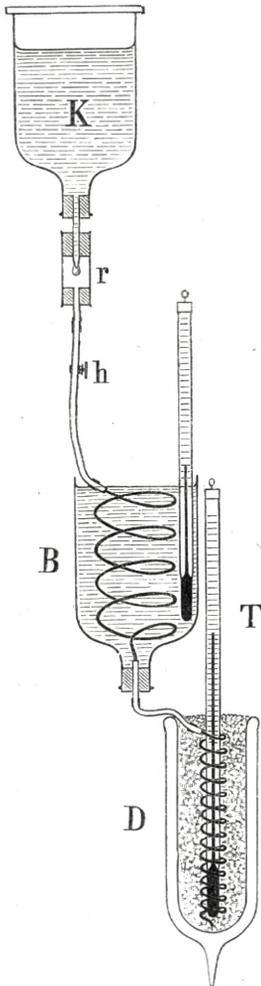


Fig. 1.

La glace ayant été trempée par la dissolution, toute la masse remplissant le vase de Dewar a déjà une température très proche du point de congélation. La dissolution arrivant là-dessus et ayant pris cette température sera de nouveau refroidie en rencontrant la glace à son écoulement du tube. Ainsi la température s'approchera asymptotiquement de la température de congélation cherchée.

En observant le thermomètre pendant l'entrée de la dissolution dans la glace, on verra que la température s'abaisse d'abord assez vite, le thermomètre atteignant en 12—15 minutes sa hauteur définitive à quelque millièmes de degrés près. Puis on observera un abaissement extrêmement lent

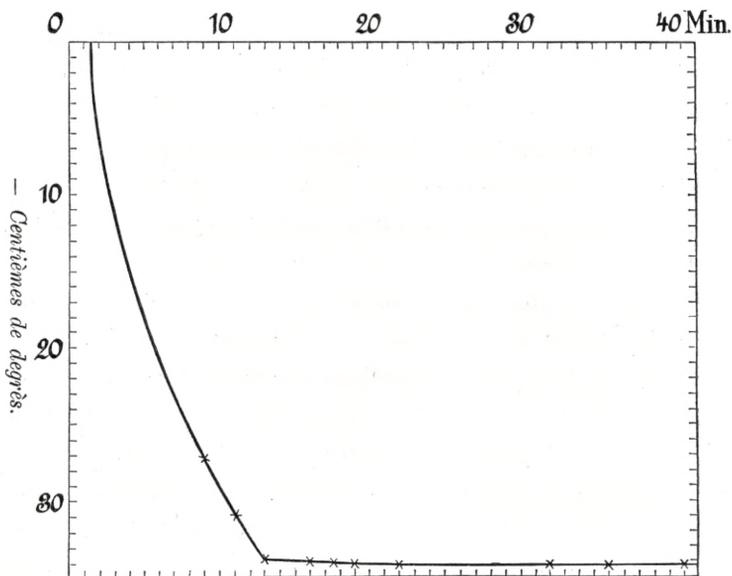


Fig. 2.

de la température; 25 à 30 minutes après l'introduction de la dissolution, la température est devenue constante et se maintient ainsi pendant un temps illimité. Le diagramme de la fig. 2 représente la marche de la température dans une dissolution de 60 gr environ de sucre de canne dans 1 litre; le

temps est marqué en abscisses, et la température en ordonnées. La durée totale de l'expérience était de 1 h. 29 min.: je n'ai pas compris dans le diagramme 7 températures observées après la 41^{ème} minute et qui étaient identiques aux deux dernières indiquées dont la valeur était de $-0,3425^{\circ}$.

La température devenue constante sera le point de congélation cherché, comme je vais essayer de le démontrer.

On peut reconnaître si on a trouvé le véritable point de congélation d'une dissolution en faisant l'épreuve suivante. Ayant donné la même température à la glace et à la dissolution, on les mélange dans des conditions telles que le mélange ne perdra ni ne recevra de chaleur. La température qu'on a donnée aux deux substances sera le point de congélation en question si leur mélange n'amène ni fusion ni congélation. Si la température commune est trop élevée, elle s'abaissera; si elle est trop basse, elle s'élèvera. Voilà pourquoi on peut aussi se servir de la définition suivante: *Le point de congélation est la température commune de la glace et de la dissolution, température qui reste invariable quand ces deux substances se rencontrent.*

On peut, il est vrai, produire une température stationnaire plus élevée que le point de congélation en faisant se rencontrer la glace et la dissolution à une température commune, si en même temps on admet une provision constante de chaleur. On peut reconnaître si on a affaire à une telle température stationnaire ou au point de congélation vrai en variant les conditions déterminant l'admission de la chaleur. Dans le premier cas la température sera variable, tandis qu'elle doit être constante dans le dernier cas.

Il y a dans mes expériences trois voies possibles pour l'accès de la chaleur au réservoir du thermomètre: 1) à travers les parois, 2) par conductibilité de haut en bas dans le mélange de la glace et de la dissolution, qui remplit le vase. 3) La dissolution parcourant le tube hélicoïde apportera de

a chaleur au réservoir, si elle n'a pas le temps nécessaire pour atteindre la température des environs de l'hélice avant qu'elle commence à entourer le réservoir du thermomètre.

La valeur minima de la transmission de chaleur à travers les parois doubles des vases de Dewar est déjà bien connue. On reconnaîtra l'insignifiance de cette transmission dans mes expériences en regardant le résultat d'une expérience que j'ai faite avec une dissolution aqueuse de chlorure de potassium, 8 gr environ dans 1 l. de la dissolution (voir p. 26). La dissolution ayant été introduite pendant 1^h et 18^m, et la température s'étant montrée constante, égale à $-0,3655^{\circ}$, j'ai enveloppé pendant 35^m la moitié inférieure du vase dans un mélange réfrigérant de -9° , tandis qu'auparavant le vase était entouré par l'air ambiant, dont la température était de $+16^{\circ}$. On a continué à observer la température dans le vase pendant 29^m sans que la moindre trace d'un abaissement de température ait paru. Le thermomètre a été secoué avant chaque observation ici comme dans toutes les expériences. On a fait pénétrer la dissolution avec une vitesse de 1,1 cm³ par minute. Plus de 30 cm³ du liquide sont ainsi entrés au fond du vase après que le mélange réfrigérant a été appliqué. La dissolution introduite entre d'abord en contact avec la glace au fond et monte ensuite. Le liquide montant a deux voies à sa disposition: l'une passe par la glace déjà imprégnée, l'autre par l'espace intermédiaire entre le thermomètre et l'hélice; cet espace étant libre de glace, le liquide y rencontrera sans aucun doute une résistance beaucoup moindre que dans la glace trempée. La plus grande partie des 30 cm³ de la dissolution ira donc du fond du vase directement au réservoir du thermomètre. Si le fond avait eu une température sensiblement plus haute que le point de congélation pendant la première période de l'expérience, il devrait avoir à présent une température plus basse; il faudrait donc que la température de la dissolution introduite s'approchât du point de congéla-

tion et produisit par suite un abaissement de la température du thermomètre. Aucun abaissement n'ayant été observé, nous devons conclure qu'aucune transmission de chaleur sensible n'a eu lieu à travers le vide entre les parois doubles.

La transmission de chaleur du dehors par conductibilité de haut en bas est sans doute compensée par le mouvement montant de la dissolution qui se poursuit pendant toute l'expérience; car cette transmission ne dispose que de corps mauvais conducteurs, exception faite seulement pour le mince filet de mercure du thermomètre. Le fait mentionné plus loin que la température est indépendante de la vitesse d'écoulement de la dissolution prouve d'ailleurs qu'il n'y a point de transmission de chaleur par conductibilité vers le bas. La transmission par convection dans le liquide ne peut pas avoir lieu parce que les différences de concentration, s'il y en a autre part que dans les couches supérieures, sont telles que la concentration diminue vers le haut.

La question de savoir si le liquide parcourant le tube à hélice prend assez exactement la température environnante peut se décider en variant la vitesse d'écoulement. La longueur totale du tube est de 2 m. La dissolution étant convenablement refroidie avant son entrée dans le vase de Dewar, j'ai trouvé qu'une variation entre 0 et 6 à 10 cm³ par minute dans la vitesse n'a aucune influence sur la température du thermomètre. Dans des conditions défavorables (le refroidissement préalable étant incomplet et le point de congélation étant à $-0,5^{\circ}$) j'ai observé une élévation de température de $0,001^{\circ}$ par suite d'une augmentation dans la vitesse de 0,4 cm³ jusque à 3 cm³. Le fait que la température est indépendante, entre des limites assez étendues, de la vitesse d'écoulement, montre que la dissolution sort du tube hélicoïde avec une température égale à celle de la glace au fond du vase; ainsi les deux substances ayant la même température

se rencontrent sans qu'il y ait aucune variation dans la dite température; on a donc affaire au point de congélation de la dissolution dont la concentration est inaltérée, car la fusion de la glace a cessé dans les environs du thermomètre au même temps où la température est devenue constante.

Les dimensions de l'appareil employé sont les suivantes: le vase est large de 6 cm et profond de 20,5 cm. Sur les 200 cm représentant la longueur totale du tube de laiton, 170 cm sont recourbés en 30 tours, dont chacun a un diamètre intérieur de 1,6 cm; le reste est plié un certain nombre de fois de bas en haut dans l'intérieur du vase. Le réservoir du thermomètre a une hauteur de 4,5 cm et un diamètre de 1 cm environ. Le tube de l'enveloppe prolongeant le réservoir en haut a un diamètre de 1,2 cm. La distance du réservoir au point zéro de la division est de 14 cm. L'hélice est longue de 18 cm.

D'abord j'ai employé une hélice beaucoup plus large, à l'intérieur de laquelle la glace était placée, le thermomètre étant posé immédiatement dans la glace au milieu du vase. J'ai renoncé à cette disposition parce que la dissolution en montant peut prendre par hasard un chemin tel qu'elle reste presque stagnante au voisinage du réservoir du thermomètre; en ce cas il faudra trop longtemps avant que le thermomètre prenne la température de congélation. C'est autre chose quand on se sert du procédé définitif déjà décrit. La plus grande partie de la dissolution sortant du tube en hélice et montant du fond du vase ira, comme je l'ai dit plus haut, à cause de la moindre résistance, dans l'espace libre de glace entre le thermomètre et l'hélice. Là elle baignera d'un côté le réservoir du thermomètre et de l'autre les tours de l'hélice et la glace remplissant les espaces entre les tours. Toutes ces circonstances sont en faveur d'un développement rapide de l'action en question.

Le point zéro du thermomètre peut être déterminé par la

même méthode en remplaçant la dissolution par de l'eau. La méthode nouvelle est préférable à la méthode ordinaire en ce sens qu'elle donne le point de congélation vrai de l'eau employée; on peut p. ex. déterminer le point de congélation de l'eau privée d'air, parce que l'eau peut être introduite dans la glace sans qu'elle ait été en contact avec l'air. Ayant déterminé le point zéro, on pourrait faire entrer la dissolution au lieu de l'eau dans la glace, pour pouvoir utiliser la même quantité de glace aussi pour la détermination du point de congélation de la dissolution. Mais on n'y réussira pas; avant que l'eau puisse être expulsée de la glace par la dissolution, elle gèlera partiellement, et la glace cessera d'être poreuse, ce qui a pour effet de rendre l'abaissement de la température très lent. On ne réussira pas non plus en essayant de remplacer une dissolution par une autre. Il faut qu'on munisse de nouveau dans chaque expérience le vase de glace sèche. Si on veut faire une série continue d'expériences avec la même provision de glace préparée d'avance, il faut l'empêcher de devenir humide par fusion.

On a besoin de 300 à 400 cm³ de la dissolution pour une détermination avec les dimensions que j'ai choisies pour l'appareil. 10 dissolutions diverses de chlorure de potassium et de sucre de canne ayant des points de congélation variant de $-0,05^{\circ}$ à $-0,55^{\circ}$ ont été examinées jusqu'ici. La manière dont les expériences se sont passées était la même dans tous les cas; seulement la constance de la température a été obtenue un peu plus vite dans les dissolutions étendues que dans les dissolutions plus concentrées. La limite inférieure des températures de congélation qu'on peut déterminer sans difficulté par la méthode est, comme je crois, déterminée par la fusion de glace ayant lieu pendant la première période de l'expérience. Le vase contient à peu près 320 gr de glace et 220 gr de dissolution. Supposé que la dissolution ait le point de congélation à -1° et qu'elle ait une température

égale à 0° en entrant dans le vase de Dewar, 5 gr de la glace seront fondus quand toute la masse dans le vase aura atteint la température de -1° . Si la dissolution est refroidie à son point de congélation avant son entrée dans le vase, seulement 2 gr de glace (c'est à dire 1 % à peine) seront fondus. On pourra donc certainement déterminer des abaissements de points de congélation de plusieurs degrés.

Dans les tables suivantes je communiquerai toutes les observations faites dans trois de mes expériences. T signifie le temps écoulé après l'entrée de la dissolution, θ la température indiquée par le thermomètre, v la vitesse d'écoulement en cm^3 par minute.

I. Dissolution: 12 gr KCl dans 1 litre.

T	θ	v	T	θ	v
0 ^m	0,0000°	9 cm^3	1 ^h 49 ^m	-0,5450°	0,6 cm^3
14	-0,543	—	57	50	—
25	—	2,1	58	—	3,0
26	-0,544	—	2 ^h 1	50	—
36	-0,5445	—	7	50	—
47	50	—	10	50	—
55	50	—	17	50	—
57	—	0,6	19	50	7,0
1 ^h 1	50	—	23	—	0,0
15	50	—	24	40	—
24	50	—	26	45	1,5
30	50	—	28	50	—
37	50	—	30	-0,5450	—
41	-0,5450	—			

On reconnaît ici l'influence passagère de l'augmentation de la vitesse d'écoulement jusqu' à 7 cm^3 ayant eu lieu de 2^h 19^m à 2^h 23^m.

II. Dissolution: 8 gr de *KCl* dans 1 litre.

<i>T</i>	<i>θ</i>	<i>v</i>	<i>T</i>	<i>θ</i>	<i>v</i>
0 ^m	0,0000°	10 cm ³	1 ^h 4 ^m	— 0,3655°	0,6 cm. ³
13	— 0,355	—	8		1,1
15	— 0,362	—	12	55	—
20	— 0,365	—	21	55	—
23		2·2	24	55	—
26	— 0,365	—	28	55	—
43	— 0,3655	—	32	55	—
50	55	—	35	55	—
51		0·6	38	55	—
58	60	—	47	— 0,3655	—
1 ^h 0	— 0,3660	—			

Depuis le commencement de l'expérience jusqu' à 1^h 18^m le vase de Dewar était entouré d'air à + 16°; de 1^h 18^m à 1^h 47^m la moitié inférieure était immergée dans un mélange réfrigérant de — 9°.

III. Dissolution: 18,32 gr de sucre de canne dans 1 litre.

<i>T</i>	<i>θ</i>	<i>v</i>	<i>T</i>	<i>θ</i>	<i>v</i>
0 ^h 0 ^m	0,0000°	13 cm ³	1 ^h 1 ^m	— 0,1005°	1,7 cm ³
9	— 0,093	—	3	05	—
16	— 0,1000	—	4		3,5
18	00	0,0	14	05	—
23	00	—	17		5,6
26	00	—	26	05	—
29	00	—	31		0,0
30		1,7	32	05	—
35	00	—	41	05	—
45	00	—	44	— 0,1005	—
58	0,1005	—			

Outre les trois expériences dont les résultats ont été donnés dans les tables et celle qui est représentée par le diagramme (fig. 2) j'ai encore fait 7 expériences qui ont présenté une marche tout à fait semblable. Les résultats finaux n'ont pas la prétention d'être très précis en tant que donnant les valeurs absolues des abaissements du point de congélation. Les substances étaient des objets de commerce ordinaires; l'eau employée pour la détermination du point zéro du thermomètre et l'eau employée dans les dissolutions n'étaient pas de la même préparation; aussi les chiffres indiquant le degré de concentration des dissolutions ne sont qu'approximatifs. Cette fois je ne me suis proposé que d'examiner le développement de l'action thermique dans le vase de Dewar.

La comparaison de la nouvelle méthode avec celle jusqu'ici employée et basée sur la surfusion donne lieu aux considérations suivantes. La méthode de surfusion déterminera immédiatement le point vrai de congélation si on peut faire abstraction de la formation de glace, de la perte de chaleur sur les parois et aux environs, et de la chaleur dégagée par le travail de l'agitateur. Il est bien connu qu'on ne peut pas faire cette abstraction; la dissolution doit être agitée vivement afin d'égaliser les différences de température; mais l'agitation vive augmente la transmission de chaleur en même temps qu'elle donne naissance à un ample dégagement de chaleur. Dans ma méthode la température s'égalise d'elle-même à cause de l'abondance de la glace. Au fond du vase et dans l'espace entre le thermomètre et l'hélice, la glace et la dissolution se rencontrent ayant toujours la même température et sans recevoir aucune quantité sensible de chaleur, de sorte que les conditions pour parvenir au point vrai de congélation s'y trouvent remplies.

L'espace mentionné est entouré du conglomérat mauvais conducteur de la glace et du liquide qui a pris de lui-même une température très voisine du point de congélation. Le

côté intérieur du conglomerat est toujours en contact avec la dissolution, qui arrive toujours fraîche du tube hélicoïde, tandis que le côté extérieur est en contact avec la paroi du vase isolé par le vide entre les parois doubles. Il y a une transmission très faible de chaleur à travers ce vide, et en conséquence la température de la masse au voisinage de la paroi se trouve élevée d'une quantité très petite au-dessus du point de congélation à cause de la fusion de la glace; l'influence de ce fait devient pourtant très faible par suite du mouvement montant de la dissolution. Selon toute probabilité, la conductibilité des parois du thermomètre est complètement compensée; car vraisemblablement le liquide ayant quitté le tube hélicoïde se répand d'une telle manière dans le vase qu'il monte d'abord dans l'espace entre le thermomètre et l'hélice, pour se diriger ensuite partiellement vers le dehors à travers la glace. Quoi qu'il en soit, l'indépendance où est le résultat de la variation des conditions de l'expérience (y compris la variation de la température du bain *B*) est un criterium de l'exactitude de la méthode qui n'existe pas dans la méthode ordinaire.

J'ai déterminé une valeur approximative de la quantité de chaleur traversant l'espace vacué des parois doubles du vase de Dewar. Le vase à moitié rempli d'eau (300 gr) fut placé dans un bain d'eau, dont la surface était plus haute d'un cm que la surface intérieure. La moitié supérieure du vase était presque entièrement occupée par un bouchon d'ouate traversé par la tige d'un thermomètre divisé en $\frac{1}{10}^{\circ}$ dont le réservoir plongeait dans l'eau du vase. Une pellicule de caoutchouc appliquée au-dessus de la ouate empêchait l'établissement des courants d'air entre l'extérieur et l'intérieur.

Avec la température de $16,0^{\circ}$ dans le bain la température dans l'eau du vase s'est élevée de $4,620^{\circ}$ à $4,785^{\circ}$ pendant 64 minutes, d'où on calcule une élévation de $0,00258^{\circ}$ par minute. Après cela on a donné au bain une température de 0° ; la température de l'intérieur s'est élevée de $4,86^{\circ}$ à $5,10^{\circ}$

pendant 134 minutes, ce qui donne une élévation par minute de $0,00179^{\circ}$.

La température de l'air ambiant était de 18° environ. Supposé que la quantité de chaleur descendant par minute de l'air à l'eau du vase ait été la même dans les deux cas, et que la quantité de chaleur transportée par minute de l'eau extérieure à l'eau intérieure soit proportionnelle à l'excès de température, on trouve d'après les observations citées plus haut que chaque cm^2 de la paroi intérieure reçoit environ $0,00006$ gr cal. par minute de la paroi extérieure à travers e vide, l'excès de température étant de 1° .