

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Band:** 7 (1925)

**Artikel:** Sur la théorie de la chaleur spécifique des électrolytes  
**Autor:** Zwicky, F.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740686>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 07.10.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

dans l'air; les deux ponts sont accordés sur les maxima de résonance très nets. Notre figure montre une série de ces courbes de résonance obtenues avec l'eau distillée. La constante diélectrique est égale à 82,08 pour une température de 15°,29. Les ondes du générateur sont transmises au dispositif expérimental par induction à travers un circuit intermédiaire accordé. On mesure le courant dans le pont avec un galvanomètre sensible placé dans un circuit détecteur apériodique à couplage lâche. La méthode est très précise; les mesures ne diffèrent pas entre elles de plus d'un pour mille. Nous entreprendrons des mesures de la dispersion pour des ondes comprises entre 30 et 350 cm.

F. ZWICKY (Zurich). — *Sur la théorie de la chaleur spécifique des électrolytes.*

La chaleur spécifique de solutions d'électrolytes a des valeurs extraordinairement faibles. Lorsqu'on dissout par exemple  $n$  molécules de KCl dans  $n_0$  molécules  $H_2O$ , de manière à avoir  $n + n_0 = 1$ , la chaleur spécifique de cette « molécule de solution » est plus petite que la chaleur spécifique des  $n$  molécules d'eau qu'elle contient. Il est facile de vérifier que des solutions de substances non ionogènes ne présentent pas cette anomalie. La chaleur spécifique  $C$  d'une solution de  $n$  molécules de sucre dans  $n_0$  molécules d'eau ( $c_0 = 18$  cal.) est égale à :

$$C = n_0 c_0 + n c .$$

$c$  étant dans ce cas à peu près égal à la chaleur spécifique de la molécule de sucre à l'état solide. En tous cas,  $C > n_0 c_0$ . L'anomalie présentée par les électrolytes doit être attribuée à l'influence des forces électriques.

On pourrait essayer de calculer le montant du travail fourni par les forces électriques de la manière suivante: représentons-nous une solution de  $N'$  atomes neutres (par atome 3 degrés de liberté avec énergie potentielle) dans  $N$  molécules d'eau. La chaleur spécifique de cette solution sera :

$$C_s \simeq 18N + 6N'(\text{cal}) .$$

Chargeons maintenant à la température  $T^\circ$  les atomes avec la quantité d'électricité  $e$ . Le travail nécessaire pour cette opération est égal à  $\frac{e^2}{2aD_1}$ , où  $D_1$  est la constante de diélectricité et  $a$  le rayon atomique. Si l'on décharge les ions formés à la température plus élevée  $T + 1^\circ$ , on récupère le travail  $\frac{e^2}{2aD_2}$ . La chaleur spécifique de la solution d'ions serait alors donnée par l'équation (bilan de l'énergie):

$$C_v \simeq 18N + 6N' + N' \frac{e^2}{2a} \left( \frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right).$$

Mais comme  $D_2 < D_1$ , cette nouvelle quantité de travail est encore positive et la chaleur spécifique de la solution devrait être encore supérieure à celle de la solution neutre, en opposition absolue avec les constatations expérimentales. Notre bilan de l'énergie doit donc être incomplet. Il est facile de se rendre compte qu'il en est ainsi. Il suffit de rappeler que l'attraction exercée par les ions sur les dipôles des molécules d'eau se traduit par des pressions énormes (environ 10.000 atm.). Il faut donc fournir, lors de la charge de l'ion, un travail de compression considérable et c'est ce travail qui va mettre de l'ordre dans notre bilan. Pour le calcul de la différence des travaux de compression à  $T^\circ$  et à  $T + 1^\circ$ , on procède le mieux d'une façon indirecte en s'appuyant sur le fait que l'augmentation de pression entraîne une diminution de la chaleur spécifique de l'eau.

En supposant que le dipôle électrique de la molécule d'eau possède la grandeur  $\mu_0$ , il est facile de calculer la répartition de pression dans la sphère d'eau qui se forme autour de l'ion. Comme on connaît par l'expérience la relation entre la chaleur spécifique de l'eau et la pression  $\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} = -T \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \right)$ , il est facile de calculer ensuite la diminution  $\Delta c$  de la chaleur spécifique que provoque un ion dans la sphère d'eau qui l'entoure. On aura alors:

$$C_v = 18N + 6N' + N' \frac{e^2}{2a} \left( \frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) - N' \Delta c.$$

Le calcul numérique fournit effectivement pour le moment du dipôle une valeur de l'ordre de grandeur prévu:  $\mu_0 = 3 \times 10^{-19}$  u.é.s. Il est évident que cette valeur du moment n'est pas identique à celle tirée de la constante diélectrique de la vapeur d'eau; elle est passablement plus petite que cette dernière, comme la théorie le fait du reste prévoir<sup>1</sup>.

Mentionnons encore que la chaleur spécifique de la solution est une fonction linéaire de la concentration (jusqu'à des concentrations de plusieurs molécules-grammes par litre). C'est là une nouvelle preuve de la dissociation totale des électrolytes forts, car l'application de la théorie d'Arrhenius, combinée à notre manière de voir, donnerait une relation tout autre entre la valeur spécifique d'une solution et la concentration.

La théorie que nous venons d'esquisser permet aussi de tirer des conclusions sur le degré d'hydratation des ions.

R. FORRER (Strasbourg). — *Sur un nouvel état magnétique du nickel, présentant de fortes discontinuités et des propriétés particulièrement simples.*

J'ai répété les expériences de Barkhausen et van der Pol sur les discontinuités dans l'aimantation, et j'ai constaté qu'on entend sans amplificateur dans le téléphone ces discontinuités d'un fil de nickel ordinaire. Par contre, avec le même fil étiré, les chocs ont presque complètement disparu. Mais si l'on courbe et redresse ce fil étiré, les discontinuités réapparaissent et sont même beaucoup plus fortes que pour le fil à l'état primitif.

Les courbes d'hystérèse, prises par points par la méthode du magnétomètre, ne montrent, pour le nickel étiré, aucune irrégularité, mais pour le nickel étiré, courbé et redressé, elles présentent des variations brusques de l'aimantation qui atteignent un dixième du cycle entier.

J'ai étudié ces phénomènes de plus près avec l'installation suivante. Un rayon lumineux tombe sur le miroir d'un ampèremètre qui mesure le champ magnétisant, ensuite sur celui d'un

<sup>1</sup> Dans notre calcul on n'obtient qu'une valeur moyenne du moment moléculaire passablement diminué par suite de la polymérisation des molécules de l'eau à l'état liquide.