

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 45 (1954)

Heft: 3

Artikel: Etude des différentes variétés d'eau : et de leur comportement avec les matières solides, par la mesure des pressions de vapeur

Autor: Portner, C.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984019>

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: 08.02.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

BAND - VOL. 45

1954

HEFT - FASC. 3

Etude des différentes variétés d'eau et de leur comportement avec les matières solides, par la mesure des pressions de vapeur

Par *C. Portner, Vevey*

Introduction

La conservation des denrées alimentaires se heurte à des difficultés dues en partie à la forte teneur en eau des matières fraîches, qui favorise le développement des bactéries et des réactions enzymatiques et chimiques.

Il existe plusieurs moyens de diminuer la teneur en eau d'un produit. Si elle est élevée, la phase liquide peut être séparée de la phase solide par l'emploi de presses, de filtres ou de centrifuges. L'eau est cependant le plus fréquemment séparée des matières solides par des moyens thermiques, c'est-à-dire par l'opération du séchage. Notons encore un troisième procédé qui est aussi couramment employé. La concentration en eau d'un produit est diminuée par l'adjonction de substances n'en contenant pas ou peu, comme le sel et le sucre.

La connaissance du comportement de l'eau avec les matières solides permet de faire un choix judicieux du procédé le mieux adapté au produit à traiter. Nous avons esquissé dans la première partie du travail une classification des différents comportements de l'eau avec les substances solides. Dans la seconde

partie, nous montrons les différentes méthodes qui peuvent être employées et dans la troisième partie nous donnons un exemple de l'étude des relations de l'eau avec un échantillon de craie lacustre.

I. Classification des différentes variétés d'eau

Par l'étude des propriétés physiques d'un échantillon humide, on détermine différentes variétés d'eau en tenant compte de leurs relations avec les particules solides et les substances dissoutes. On classe ces variétés d'eau d'après deux schémas différents suivant que l'échantillon contient, ou ne contient pas de substances dissoutes. Le cas le plus simple est celui où l'eau n'en contient pas ou peu. Il suffit pour cela que le produit de solubilité des substances dissoutes soit petit et que la concentration de la solution saturée soit par exemple inférieure à 0,1 molécule-gramme/1000 g d'eau. L'abaissement de la pression relative de vapeur de l'eau pure est alors inférieur à 0,002. Nous verrons par la suite une seconde classification dans laquelle il sera tenu compte des relations de l'eau avec les substances dissoutes.

A. Etude d'échantillons ne contenant que des substances peu solubles ou insolubles

Lorsque l'on évapore l'eau d'un échantillon très humide, la pression de vapeur de l'eau correspond à celle de l'eau pure. Les propriétés de cette eau ne sont pas directement influencées par la phase solide. Pour ces raisons, elle a reçu le nom d'*eau libre*. Elle joue un rôle important sur les propriétés mécaniques, entre autres, sur la consistance de l'échantillon.

L'eau libre est formée de deux sortes d'eau: l'*eau en excès* et l'*eau capillaire*. La première est obtenue par simple pression de l'échantillon qui ne doit toutefois pas produire une modification de la forme des particules solides. Après cette opération, il reste dans l'échantillon l'autre constituant de l'eau libre: l'eau capillaire, qui remplit les espaces intergranulaires. Une bonne approximation de la valeur de l'eau capillaire est obtenue par l'examen des variations de la consistance de l'échantillon examiné en fonction de sa teneur en eau. Cette mesure se fait simplement au moyen d'un appareil décrit par Madame Mertz (1949). Il s'agit d'un cône métallique dont on mesure la profondeur de l'enfoncement dans la substance à examiner, sous l'influence de son propre poids. La profondeur de l'enfoncement est inversement proportionnelle à la consistance. Considérons un échantillon très humide; lors du séchage sa consistance augmente pour atteindre une valeur maximum lorsque la quantité d'eau restante remplit exactement tous les espaces compris entre les particules solides. Une nouvelle diminution de la teneur en eau produit alors nécessairement une entrée d'air dans l'échantillon, d'où il résulte une diminution de la consistance. On obtient la teneur en eau capillaire en soustrayant la valeur de l'eau associée de la teneur totale en eau de l'échantillon présentant le maximum de consistance.

A côté de l'eau libre, on distingue l'eau associée, qui a une pression de vapeur inférieure à celle de l'eau pure. Il s'agit des trois sortes d'eau suivantes: eau adsorbée sous forme de film à la surface des particules solides — eau liée aux hydrogels — eau de cristallisation ou d'une manière plus générale une eau entrant dans la composition des molécules formant la substance considérée.

L'étude de l'eau adsorbée sous forme de film a été faite par Brenner (1931); il donne un tableau des épaisseurs des films d'eau adsorbée pour différentes grandeurs de particules solides.

Tableau 1
Épaisseur des films d'eau entourant les particules solides
en fonction du diamètre de ces dernières

Diamètre des particules en 10^{-3} mm	62,5	12,5	6,24	3,09	2,00	1,04	0,43	0,14	0,051
Épaisseur des films d'eau en 10^{-6} mm	23,1	23,1	23,0	23,0	22,4	19,7	13,2	6,51	3,31

Ces valeurs correspondent approximativement à celles déterminées plus récemment par Yallouze (1941) et Lowy (1940). Des particules d'un diamètre de 1.10^{-3} mm et de 70.10^{-3} mm ont respectivement, d'après ces auteurs, des épaisseurs de film de 16.10^{-6} mm et 55.10^{-6} mm.

L'eau liée sous forme d'hydrogel a été étudiée par van Bemmelen (1897). Il a systématiquement établi une série de diagrammes où est reportée la pression relative de la vapeur (c'est-à-dire le quotient de la pression de vapeur de l'eau étudiée, divisé par la pression de vapeur de l'eau pure à la même température), en fonction de la teneur en eau. L'eau de cristallisation est identifiée par l'étude du même diagramme. S'il présente un palier, on peut conclure soit à la présence d'eau, soit éventuellement à une décomposition de la substance examinée.

Remarquons que la détermination des teneurs des variétés d'eau associée se fait par l'examen du diagramme des pressions de vapeur, qui donne aussi la valeur totale de l'eau associée. La présence d'un palier permet d'identifier et de déterminer la quantité d'eau de cristallisation, la longueur du palier étant proportionnelle à la teneur de cette dernière. La quantité d'eau adsorbée sous forme de film est calculée à partir des épaisseurs des films d'eau et de l'analyse granulométrique de l'échantillon. L'eau liée aux hydrogels est obtenue par différence.

En résumé, la classification de l'eau contenue dans un échantillon humide correspond au schéma suivant qui est inspiré par les travaux de Kruyt (1942) et Boucart, Francis-Bœuf (1942).

Tableau 2

Classification de l'eau contenue dans un échantillon ne contenant que des substances peu ou pas solubles

Eau totale	{ {	Eau libre	{ <i>Eau en excès</i> (pouvant être extraite par pression) <i>Eau capillaire</i>
		Eau associée	{ <i>Eau adsorbée</i> sous forme de film autour des particules solides <i>Eau liée</i> aux hydrogels <i>Eau de cristallisation</i> (ou eau provenant d'une décomposition)

B. Etude d'échantillons contenant une quantité appréciable de substances dissoutes

Les substances dissoutes produisent un abaissement de la pression de vapeur de l'eau qui est proportionnel au nombre des particules dissoutes. L'eau libre n'existe donc plus puisqu'il n'y a plus d'eau dont la pression de vapeur est égale à celle de l'eau pure. La classification des variétés d'eau doit être modifiée. On distingue alors une *eau associée aux substances dissoutes* et une *eau associée aux particules solides*.

Ces modifications de terminologie ne changent pas la méthode de détermination de l'eau en excès et de l'eau capillaire qui reste la même que précédemment. Par contre l'identification des différentes variétés d'eau associée aux particules solides ne peut plus être basée uniquement sur l'interprétation des variations des pressions de vapeur lors de l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon total. Il s'agit de séparer une certaine quantité d'eau associée aux substances dissoutes et de déterminer aussi la variation des pressions de vapeur de cette eau lors de son évaporation.

En reportant sur un même graphique les pressions de vapeur obtenues avec un échantillon normal et les pressions de vapeur déterminées lors de l'évaporation de l'eau qui a été séparée, on détermine par différence le diagramme des pressions de vapeur de l'eau associée uniquement aux particules solides. Du même coup on peut doser l'eau adsorbée sous forme de film, l'eau liée et l'eau de cristallisation.

Si l'on connaît la nature et la concentration des substances dissoutes on peut calculer les pressions de vapeur de la solution de la manière suivante:

L'abaissement de la pression de vapeur dû aux substances dissoutes est déterminé théoriquement par la loi de Raoult:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

- Δp = Abaissement de la pression de vapeur
 p_0 = Pression de vapeur de l'eau pure
 n = Nombre de molécules-grammes du soluté
 N = Nombre de molécules-grammes du solvant

Pratiquement la correspondance entre les valeurs calculées d'après la loi de Raoult et celles mesurées correspondent suffisamment bien. Les valeurs de l'abaissement de la pression relative, calculées et mesurées, sont données dans le tableau 3.

Tableau 3
Abaissement de la pression relative de la vapeur d'eau par rapport
à la concentration des substances dissoutes

Concentration	Abaissement de la pression de vapeur *			
	d'après la Loi Raoult	Mesures		
		Sucre de canne	Mannite	KCl saturé
10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	
0,20 moles/1000 g eau	0,36	0,34	—	
0,40	0,72	0,73	0,71	
0,60	1,07	1,11	1,07	
0,80	1,42	1,50	1,42	
1,00	1,77	1,94	1,77	
1,40	2,47	2,78	—	
2,00	3,49	—	—	
5,00	8,30	—	—	
9,62 ions/1000 g eau	14,8	—	—	16,0

* Ces valeurs sont tirées de *Physikalisch-Chemische Tabellen III. Ergänzungsband. Landolt-Bornstein (1936). Springer Verlag Berlin.*

En résumé, lors de l'évaporation isothermique d'une solution, la concentration de la matière dissoute augmente pour atteindre la valeur de saturation. Parallèlement, l'abaissement de la pression de vapeur devient plus important. A titre d'exemple, une solution saturée de sucre (à 25° C) contient 6,2 moles/1000 g d'eau. La valeur calculée de l'abaissement de la pression relative est de l'ordre de 0,10. Pour une solution saturée à 80° (10,6 moles/1000 g d'eau), l'abaissement est de 0,16. Par séchage de la solution au-delà de la saturation, un nouvel abaissement de la pression de vapeur de l'eau ne provient plus d'une augmentation de la concentration de la solution mais de l'apparition d'une phase solide due à la cristallisation.

II. Détermination des variations de la pression de vapeur en fonction de la teneur en eau

Les différentes variétés d'eau peuvent être déterminées par l'étude des variations de la pression de vapeur de l'eau, lors du séchage. Une série de méthodes ont été décrites. Elles peuvent être classées en deux groupes: celles qui ne nécessitent pas de mesure directe de la pression de vapeur et celles où cette mesure doit être effectuée. Une classification des méthodes est donnée dans le tableau 4.

Tableau 4

Classification des méthodes de détermination des pressions de vapeur lors du séchage d'un échantillon

A. Méthodes ne nécessitant pas la mesure directe de la pression de vapeur	{ Méthode dynamique Méthode statique
B. Méthodes impliquant la mesure de la pression de vapeur	{ Au moyen d'un hygromètre Au moyen d'un manomètre

A. Méthodes ne nécessitant pas une mesure directe de la pression de vapeur

Ces méthodes sont les plus simples puisqu'une mesure directe de la pression de vapeur n'est pas nécessaire. L'échantillon à examiner est placé dans un récipient où règne une pression de vapeur déterminée. Suivant que l'échantillon se trouve dans un tube où circule un courant d'air ou dans un récipient fermé, la méthode est appelée par *Perry* (1942) méthode dynamique ou méthode statique.

Lors de l'emploi de la méthode dynamique, l'échantillon est placé dans un tube en «U» traversé par un courant d'air ayant une pression déterminée de vapeur d'eau. Cette dernière est obtenue par le barbotage de l'air dans une solution saturée dont on connaît la pression de vapeur.

La méthode statique est mieux connue, elle a déjà été employée en 1897 par *van Bemmelen* pour étudier la déshydratation des gels de silice. Cet auteur place les échantillons à examiner sur une grille dans un dessiccateur dans le fond duquel se trouve une solution d'acide sulfurique de concentration déterminée. Par le moyen d'une table, on obtient sans la mesurer, la pression de vapeur d'eau de la solution. L'échantillon placé dans le dessiccateur se déshydrate jusqu'à ce que la pression de vapeur de son eau soit égale à celle de la solution d'acide sulfurique. On pèse ensuite l'échantillon et on le place dans un autre dessiccateur contenant une solution dont la pression de vapeur est plus petite.

Cette méthode présente un grand nombre d'avantages et elle est recommandable pour un grand nombre de mesures techniques. Il faut cependant se rendre compte que bien que la pression de vapeur propre de l'acide sulfurique est petite, cet acide peut tout de même éventuellement produire une altération de l'échantillon placé dans le dessiccateur.

B. Méthode nécessitant la mesure directe de la pression de vapeur

Pour déterminer la valeur de la pression de vapeur de l'eau, *Ephraïm* et *Wagner* (1917) emploient un hygromètre qu'ils placent dans un récipient fermé où se trouve l'échantillon considéré. Après que l'équilibre ait été atteint, ils font la lecture de la pression de vapeur et pèsent l'échantillon. Ce dernier est ensuite légèrement séché, puis replacé dans le récipient pour une nouvelle mesure.

La pression de vapeur peut aussi être déterminée par une lecture d'un manomètre. Cette opération est généralement faite en absence d'air. Nous avons employé pour ces mesures un appareil semblable à ceux décrits par *Huttig* (1920) et *Calsow* (1926) dans lequel s'effectuent à la fois les lectures de la pression de vapeur et l'évaporation isothermique de l'eau. Il est formé de deux récipients A et B, l'un contenant la substance à examiner (A), l'autre (B) auquel est fixé un manomètre à mercure, sert à extraire l'eau. Il s'agit de l'appareil suivant représenté par la figure 1.

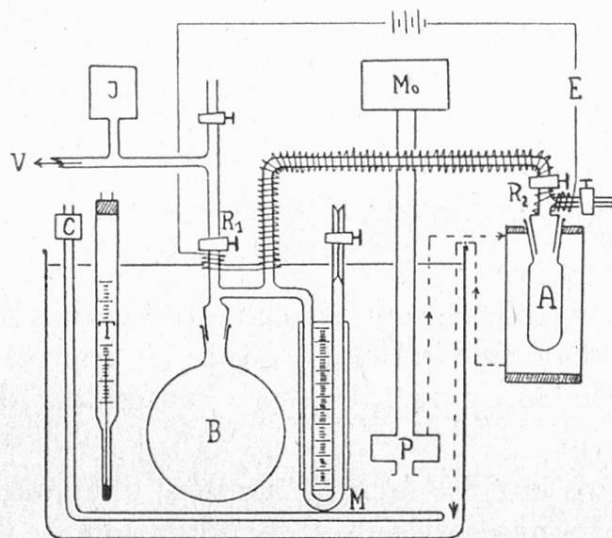


Figure 1
Appareil pour la mesure des pressions de vapeur d'eau

- A Récipient contenant l'échantillon à examiner (Volume = 13,94 cm³)
- B Récipient servant à extraire l'eau (Volume = 2360 cm³)
- M Manomètre à mercure
- R₁ Robinet pour la vidange du récipient B
- R₂ Robinet de connection entre les récipients A et B
- J Jauge de *McLeod*
- V Tubulure menant à la pompe à diffusion et à la trompe à mercure
- Mo Moteur faisant marcher la pompe centrifuge
- P Pompe centrifuge alimentant le manomètre du récipient A avec l'eau du thermostat
- C Corps de chauffe du thermostat
- T Thermomètre régulateur (réglé à 25°)
- E Résistance électrique pour chauffer à une température d'environ 40° les tubulures sortant du thermostat et éviter les condensations d'eau

Les opérations de détermination de la pression de vapeur au cours de la déshydratation de l'échantillon, sont schématiquement les suivantes:

Le récipient B est vidé de son contenu au moyen d'une pompe à diffusion (vide de 1/1000 de mm de Hg). Le robinet R₁ est fermé alors que le robinet R₂ de connection entre les deux récipients est ouvert.

L'eau s'évapore de l'échantillon et après 20 h., l'équilibre est atteint entre la vapeur d'eau contenue dans les récipients A et B et l'eau de l'échantillon. On lit la pression au manomètre à mercure au moyen d'une lunette avec réticule. Le robinet R₂ est ensuite fermé, le récipient est de nouveau vidé et les opérations recommencent.

La pression de vapeur d'eau ainsi que la quantité d'eau extraite lors de chaque opération sont calculées à partir des valeurs des volumes des récipients A et B, du volume et de la pression de l'air contenu dans le récipient A.

Cet appareil permet des lectures de pressions avec une erreur inférieure à 0,05 mm de mercure. Cette différence de pression correspond à l'extraction de 1 mg d'eau. Le récipient A pouvant contenir facilement 20 g de craie lacustre, la pression de vapeur peut être mesurée pour des modifications de la teneur en eau d'environ 0,005 %.

En choisissant d'une manière appropriée le volume du récipient B et le poids de l'échantillon, on étudie d'une façon détaillée n'importe quelle partie de la courbe de déshydratation.

III. Etude de l'eau contenue dans un échantillon de craie lacustre

Cette étude a été entreprise sur un échantillon de craie lacustre prélevé le long du chemin qui mène de Cerlier à l'île de St. Pierre. (Coordonnées 573,2 à 210,8, de la carte de la Suisse au 1/100 000. Profondeur du lieu de prélèvement 20 à 40 cm.)

L'eau contenue dans la craie lacustre contient une quantité importante de gaz carbonique et de bicarbonates dissous. Cependant lors de la mesure des pressions de vapeur, le gaz carbonique s'échappe de la solution et les bicarbonates se décomposent en carbonates qui sont beaucoup moins solubles. D'après nos mesures, la pression de vapeur de l'eau contenue dans l'échantillon de craie lacustre correspond pratiquement, au début de l'évaporation, à celle de l'eau pure. La classification des différentes variétés d'eau de l'échantillon de craie lacustre se fait d'après le schéma qui correspond aux échantillons dont l'eau ne contient que des substances peu ou pas solubles.

A. Analyse de la craie lacustre de Cerlier

La craie lacustre définie par *Wasmund* (1930) et par *Pia* (1933) est un sédiment calcaire contenant plus de 80 % de carbonate de calcium et qui a des propriétés mécaniques comparables à celles du beurre tendre ou du ciment fraîchement préparé. L'analyse de l'échantillon que nous avons prélevé près de Cerlier est donnée dans les tableaux 5, 6.

Tableau 5
Analyse chimique de la craie lacustre

Eau extraite par chauffage à 100°	44,9 % [*]
Carbonates (comptés en CO ₃ Ca)	86,40 %
Ion Ca + 2 (compté en CO ₃ Ca)	85,88 %
Ion Mg + 2 (compté en CO ₃ Mg)	0,46 %
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ (soluble dans HCL dilué)	0,18 %
Résidu insoluble dans HCL dilué	11,70 %
Phosphates (comptés en (PO ₄) ₂ Ca ₃)	0,06 %
Matière organique (comptés en C.)	0,40 %

^{*} Les pourcents sont donnés par rapport au poids d'un échantillon de craie séchée pendant 10 h. à l'étuve à 110° et dans lequel il reste encore 1,7 % d'eau associée.

Tableau 6
Analyse granulométrique effectuée par sédimentation d'après la méthode d'Atterberg et dosage des carbonates dans chaque fraction granulométrique

Diamètre des particules en mm	Diamètre moyen en mm	Poids de la fraction	Poids de CO ₃ Ca	% CO ₃ Ca
0,5 — 0,02	0,10	44,0	39,9	90,6
0,02 — 0,006	0,011	36,0	31,0	86,0
0,006 — 0,002	0,0035	14,0	12,0	79,1
0,002 — 0,0001	0,00047	6,0	4,5	75

Le diamètre moyen est la moyenne géométrique entre les diamètres extrêmes des particules contenues dans la fraction.
Les poids sont donnés par rapport à 100 g de craie séchée pendant 10 h. à l'étuve à 110°.

Pour procéder à l'analyse chimique de l'eau contenue dans la craie lacustre nous l'avons extraite par les deux procédés suivants:

1. En creusant dans la craie lacustre, au lieu de prélèvement, un trou qui se remplit d'eau que l'on peut facilement prélever. La dureté temporaire de cette eau est de 660 mg de CO₃Ca par litre.
2. En traitant un poids déterminé de craie par une solution saturée de CO₃Ca (contrôle de la saturation). Le dosage de l'augmentation de la concentration et la connaissance de la quantité d'eau contenue dans la craie, permettent de déterminer la dureté temporaire de l'eau qui était contenue primitivement dans l'échantillon. Elle est de 680 mg/litre.

Les deux valeurs correspondent. Il en résulte que la seconde méthode peut être employée avec beaucoup de chance de succès dans les cas où il n'est pas possible d'obtenir directement de l'eau sur le lieu de prélèvement.

Nous avons en outre vérifié cette valeur de la dureté temporaire par une autre méthode. Nous avons dosé le gaz carbonique (280 mg/litre) dans l'eau contenue dans la

craie lacustre et mesuré son pH (6,7). On calcule d'après la formule indiquée par Schmassman (1947), le pH d'une solution dont on connaît la dureté temporaire et la teneur en gaz carbonique. Par ce calcul nous obtenons la valeur du pH de 6,8 qui est proche de celle mesurée (6,7). D'où on conclut que la valeur de la dureté temporaire que nous avons obtenue précédemment est exacte.

B. Détermination de la pression de vapeur de l'eau associée à la craie lacustre

Le diagramme des pressions de vapeur de l'eau associée à la craie lacustre en fonction de sa teneur en eau est représenté par la figure 2.

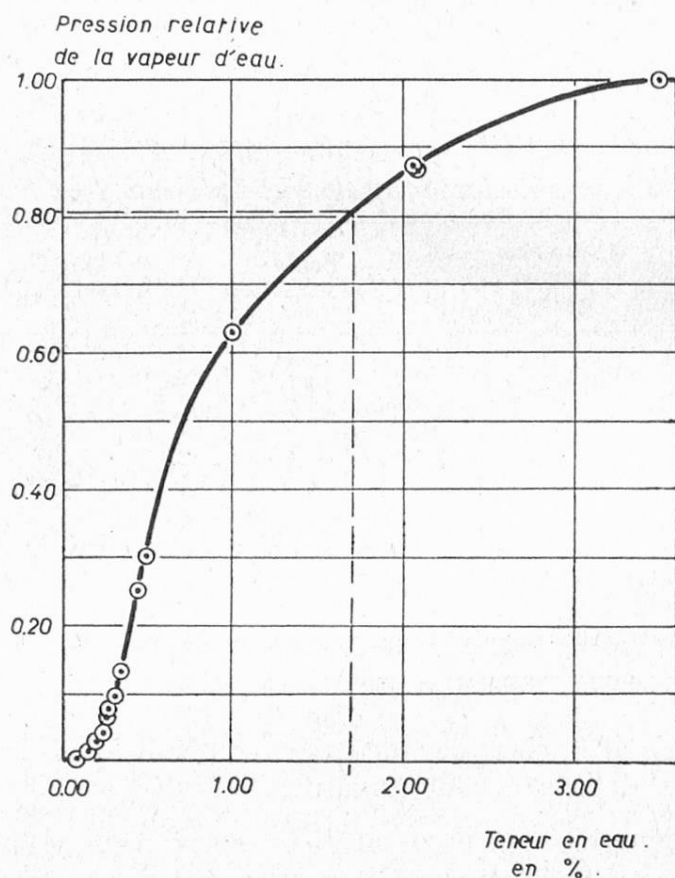


Figure 2

Pression relative de vapeur de l'eau associée à la craie lacustre à la température de 25°

Les mesures de la pression de vapeur ont été effectuées avec 3 échantillons de craie lacustre dont les poids sont nettement différents (0,931 g - 4,69 g - 38,1 g). Les points obtenus par ces trois séries de mesures se placent sur une même courbe. On en déduit que l'appareillage décrit ci-dessus donne des résultats reproductibles.

Nous avons ensuite déterminé si la réaction de déshydratation isothermique est réversible. Les résultats montrent qu'elle ne l'est pas, tout au moins pour des pressions relatives supérieures à 0,1.

Il ressort de la figure 2 que la quantité d'eau associée à la craie lacustre est d'environ 3,4 % puisque déjà à cette teneur en eau, la pression relative a atteint pratiquement la valeur de 1,0.

Le diagramme des pressions de vapeur n'ayant pas de palier, il en résulte qu'il n'existe pas d'eau de cristallisation. Du même coup on peut aussi conclure que la craie ne contient pas d'hydrocarbonates tels que *Iwanov* (1908) en a identifiés.

C. Teneurs des différentes variétés d'eaux contenues dans la craie lacustre

Nous avons calculé toutes les concentrations indiquées dans ce travail par rapport au poids d'un échantillon de craie lacustre séché pendant 10 h. à l'étuve à 110° C. La pression de vapeur relative de cet échantillon séché est de 0,81, c'est-à-dire qu'il contient encore 1,7 % d'eau et qu'il a perdu 3,4 % — 1,7 % = 1,7 % d'eau associée (voir figure 2).

Pour calculer la quantité totale de l'eau libre nous avons séché à l'étuve l'échantillon fraîchement prélevé. Par ce procédé sa teneur en eau est de 44,9 %. Pour obtenir la teneur en eau libre il faut cependant soustraire de cette valeur les 1,7 % d'eau associée qui ont été évaporés par le séchage à l'étuve. On obtient la valeur 44,9 — 1,7 = 43,2 %.

La teneur en eau capillaire est calculée d'une manière semblable. L'échantillon présentant le maximum de consistance est séché à l'étuve. On soustrait de la valeur obtenue les 1,7 % d'eau associée. On obtient une teneur en eau capillaire de 27,2 % — 1,7 % = 25,5 %. Par différence entre la teneur totale de l'eau libre et celle de l'eau capillaire, on calcule la valeur de l'eau en excès: 43,2 % — 25,5 % = 17,7 %.

L'identification des différentes variétés d'eau associée est simple. La présence dans la courbe de déshydratation d'un palier permet de doser l'eau de cristallisation, dont la teneur est proportionnelle à la longueur du palier. Il faut cependant être rendu attentif au fait que suivant la substance considérée, la présence d'un palier peut aussi provenir d'une décomposition de l'échantillon. La courbe régulière des pressions de vapeur ne présentant pas de palier, on peut donc en déduire que l'eau associée ne contient pas d'eau de cristallisation.

L'eau adsorbée sous forme de film est estimée à partir de la connaissance des épaisseurs des films d'eau (tableau 1) et de l'analyse granulométrique (tableau 6), d'après la formule suivante:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Volume d'eau adsorbée sous forme} \\ \text{de film pour 100 g de craie} \end{array} \right\} Q = \frac{6 \cdot P \cdot e}{D \cdot d} \cdot 100$$

P = Poids de la fraction (en g)

D = Diamètre moyen des particules (en cm)

e = Epaisseur des films d'eau (en cm)

d = Poids spécifique des particules (g/cm³)

Tableau 7

Calcul de la quantité d'eau associée à l'échantillon de craie lacustre

Fraction	Diamètre moyen en 10^{-4} cm	Epaisseur film d'eau 10^{-7} cm	Poids de la fraction en %	Eau associée à chaque fraction de craie g / 100 g
I	100	23	44,0	0,02
II	11	23	36,0	0,16
III	3,5	23	14,0	0,20
IV	1,0	20	6,0	0,26
				Total 0,64

La valeur de l'eau associée sous forme de film à la craie lacustre est de 0,64 g d'eau pour 100 g de craie lacustre séchée.

La valeur de l'eau liée aux hydrogels est la différence entre celle de l'eau associée moins la valeur de l'eau de cristallisation, moins celle de l'eau adsorbée sous forme de film. Cette valeur est de $3,4\% - 0,0\% - 0,6\% = 2,8\%$.

En résumé les teneurs des variétés d'eau contenues dans la craie lacustre de Cerlier, sont données dans le tableau 8.

Tableau 8

Teneur des variétés d'eau contenue dans un échantillon de craie lacustre de Cerlier

Eau totale 46,6 %	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eau libre} \\ 43,2\% \end{array} \right.$	<i>Eau en excès</i>	17,7 %
		<i>Eau capillaire</i>	25,5 %
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eau associée} \\ 3,4\% \end{array} \right.$	<i>Eau adsorbée sous forme de film</i>	0,6 %
		<i>Eau liée aux hydrogels</i>	2,8 %
		<i>Eau de cristallisation</i>	0,0 %

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à MM. les Professeurs *Ch.-G. Boissonas* et *E. Wegmann* pour leur aide et leurs précieux conseils ainsi qu'à M. le Professeur *O. Högl* pour ses suggestions lors de la rédaction de ce travail.

Résumé

1. Une classification est donnée des différentes variétés d'eau. Elle est basée sur la mesure des pressions de vapeur de l'eau, de la consistance et de la répartition granulométrique.
2. Différentes méthodes pour l'étude des variations des pressions de vapeur lors du séchage d'un échantillon, sont passés en revue. Un appareil de mesure des pressions de vapeur lors de l'évaporation isothermique de l'eau est décrit.
3. Le dosage des différentes variétés d'eau a été fait sur un échantillon de craie lacustre de Cerlier (au bord du lac de Bienne).

Zusammenfassung

1. Die verschiedenen Zustandsformen des Wassers in Verteilung mit fester Substanz werden untersucht und klassifiziert. Die Einteilung basiert auf der Bestimmung des Wasserdampfdruckes, der Konsistenz und der granulometrischen Verteilung.
2. Verschiedene Methoden zum Studium der Änderungen des Dampfdruckes im Verlauf der Trocknung einer Probe werden besprochen. Die für die Bestimmung des Druckes benützte Apparatur wird beschrieben.
3. An einem Muster Seekreide von Erlach am Bielersee wurde die obengenannte Zustandsform des Wassers nach Art und Menge bestimmt.

Summary

1. A classification is given for the various kinds of water to be found in solid substances. This classification is based on the measure of the water vapor pressure of the sample, the consistency of the substance and its granulometric analysis.
2. Various methods for studying the variations of the water vapor pressure during the drying of a sample are reviewed. An apparatus for measuring the water vapor pressures in the course of the isothermic evaporation of water is described.
3. The determination of the various kinds of water has been made on a sample of chalk from the lake of Bienne.

Littérature

- v. Bemmelen* (1897): Ztschr. für anorg. Chem. **13**, 233—356.
J. Boucart et C. Francis-Bœuf (1942): La vase. Ed. Hermann. Paris. 67 pages.
Th. Brenner (1931): Bull. Commission géol. de Finlande No 94 Juin. 164 pages.
G. Calsow (1926): Chemie der Erde **2**, 415.
Carazzi (1918): Gazz. chim. ital. **47**, 49 (Cité par *P. Pascal*. Traité de chimie minérale **5**, 1096 [1934]).
Le Chatelier (1886): Bull. Soc. Chim. (2) **46**, 49 (Cité par *P. Pascal*. Traité de Chimie minérale **5**, 1096 [1934]).
E. Ephraïm et P. Wagner (1917): Berl. Ber. **50**, 1088.
G. H. Huttig (1920): Ztschr. für anorg. Chem. **114**, 161—73.
L. L. Iwanov (1908): Ann. géol. et minér. Russie **8**, 23—5 (Cité par Chem. Centralblatt [1908] 61).
H. R. Kruyt (1942): Chem. Weekbl. **39**, 400—2 (Cité par Chem. Centralblatt [1943] I 134).
H. Lowy (1940): Phil. Mag. (1940) (Cité par *Yallouze* 1941).
E. L. Mertz (1949): Danm. Geol. Undersgoelse Nr. 29. Kobenharn.
J. H. Perry (1950): Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Publ. Company Ltd. (London).
J. Pia (1933): Ztschr. für krist. Miner. und Petrogr. Abt. B. 1—418. Leipzig.
H. Schmassmann (1947): Schw. Arch. ang. Wiss. und Techn. **13**, Nr. 9, 275—83.
M. Yallouze (1941): Bull. Inst. d'Egypte **23**, 81—89.