

LA COMPLEXITÉ MOLÉCULAIRE AU POINT DE FUSION (1)

PAR M. D.-E. TSAKALOTOS

Journal de Chimie Physique, 1914.

En comparant les courbes de viscosité et les courbes de fusion des systèmes binaires, on arrive à la conclusion que tous les systèmes binaires dont les courbes de viscosité sont positives, possèdent aussi de courbes de fusion qui présentent un ou plusieurs maxima, ce qui démontre que les constituants de ces systèmes forment entre eux des combinaisons moléculaires existant aussi à l'état liquide (2).

Les systèmes binaires constitués d'acides gras (acétique, propionique, butyrique) font exception à cette règle, par ailleurs générale. La courbe de fusion est composée de deux branches à un eutectique (fig. 1, courbe AEB), ce qui démontre la non existence, au point de fusion, d'une combinaison entre ces acides et l'eau (3). Cependant la courbe de viscosité est nettement positive (fig. 1, courbe $\alpha\eta\beta$), c'est-à-dire qu'elle possède l'allure des courbes de viscosité des

(1) Mémoire reçu le 22 février 1914.

(2) *Dunstan, Thole et Mussel*, Transactions of the Chemical Society, 1913, 103, p. 1108. — Le maximum de courbes positives de viscosité, comme nous l'avons démontré, correspond exceptionnellement, avec la concentration de la combinaison formée; le plus souvent il est déplacé vers le constituant le plus visqueux. Dans les systèmes formés d'acide gras et d'eau, le système acide acétique et eau correspond seul à la concentration moléculaire 1 : 1, tandis que les systèmes acide propionique et eau, acide butyrique et eau ont des maxima déplacés.

(3) *Kremann*, Sitzungsberichte der W. Akademie, 1907, p. 195; *Faucon*, Thèse de doctorat, Paris 1909.

systemes binaires dont les constituants se combinent entre eux (¹).

Cette anomalie peut être interprétée en admettant que les combinaisons moléculaires formées entre les acides gras

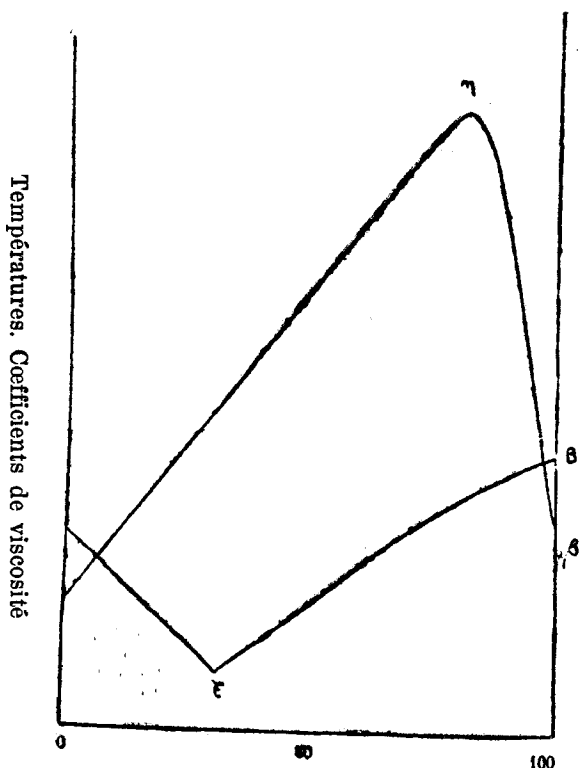


Fig. 1.

Concentration pour 100 en acide acétique.

Courbe AEB : Courbe de congélation (Faucon).

» $\alpha\eta\beta$: Courbe de viscosité à 20° (Tsakalotos).

et l'eau n'existent qu'à l'état liquide et qu'elles se dissolvent en leurs constituants au point de congélation.

Ces conclusions peuvent être rapprochées des recher-

(¹) Cf. *Tsakalotos*, C. R., 1 et 15 Juin 1908.

ches récentes de MM. Nasini et Bresciani ⁽¹⁾ et viennent appuyer notre hypothèse. Ces derniers auteurs ont remarqué que la complexité moléculaire — spécialement dans le cas de l'anéthol — est diminuée au voisinage du point de fusion, alors qu'on se serait attendu à une augmentation.

Si on considère un corps associé comme formant un système binaire dont les constituants sont les mêmes, on arriverait aussi à la conclusion que la combinaison moléculaire formée entre les deux constituants — le corps associé et le corps à molécules simples — n'existe dans certains cas qu'à l'état liquide et se dissocie au voisinage du point de fusion.

(Athènes, janvier 1914).

⁽¹⁾ J. Chim. phys., t. 11, p. 798.