

COURS
DE
PHYSIQUE

COURS
DE
PHYSIQUE

CONFORME AUX PROGRAMMES
DES CERTIFICATS ET DE L'AGRÉGATION DE PHYSIQUE

PAR
H. BOASSE
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

DEUXIÈME PARTIE
THERMODYNAMIQUE
THÉORIE DES IONS



PARIS
LIBRAIRIE CH. DELAGRAVE
15, RUE SOUFFLOT

AVANT-PROPOS

Ce que doit être aujourd'hui un Cours de Thermodynamique est véritablement effrayant. Il est passé l'heureux temps où le rôle du professeur se bornait à expliquer le sens des Principes qu'il appliquait à quelques exemples stéréotypés. La théorie des ions, la notion de pression osmotique, la théorie cinétique des gaz ont tout envahi, tout compliqué.

Fermer les yeux n'a jamais été une solution; il faut prendre son parti de l'évolution, chercher à exposer les théories modernes avec clarté, sans voiler ce que le travail des dernières années a d'un peu hâtif et d'un peu décevant dans la hardiesse de ses approximations.

Depuis que Raoult a formulé ses résultats (avec quelle prudence, quelles précautions, quel souci de l'exactitude, je n'ai pas besoin de le rappeler), on nous a révélé un nombre prodigieux de lois simples. Ce qu'il en restera, nos petits-neveux le sauront. Une approximation de quelques unités pour cent paraît aujourd'hui un miracle de précision! Ils sont légion, les physiciens chimistes ayant à leur acquit quelque loi à la fois très simple et absolument générale!

On conçoit qu'un Cours de Thermodynamique qui ne veut énoncer que des propositions à peu près sûres et cohérentes soit obligé de trier ces richesses. Il ne doit surtout pas quitter la proie pour l'ombre, oublier, sous prétexte de modernisme, tout ce qu'un siècle de travail a solidement acquis, n'admettre que ce qui résulte des mémoires d'hier et ce que les mémoires de demain rejeteront peut-être dans l'oubli.

Je me suis efforcé de tenir la balance droite entre mon respect pour les découvertes sûres mais anciennes, et mon admiration pour les découvertes plus récentes. J'espère que le lecteur de ce livre pourra

comprendre, sans trop de difficulté, même les mémoires les plus modernes, et aussi qu'il sera capable de distinguer tout ce qu'il y a d'hy-po-thétique dans beaucoup des théories les plus à la mode.

J'espère que ce volume rendra service non seulement aux étudiants pour le certificat de Physique Générale, mais encore à ceux des étudiants pour le certificat de Chimie Générale qui sont désireux de savoir sur quelles bases scientifiques reposent les formules et les théories dont on fait aujourd'hui en Chimie un emploi si fréquent. Ils apprendront en particulier que ce sont des schèmes intéressants mais simplistes, et que si la Science s'est merveilleusement développée en surface dans ce dernier quart de siècle, le rôle de la génération présente de chercheurs sera probablement de creuser un peu plus profondément un sol à peine écorché.

C'est un agréable devoir pour moi de remercier ici MM. Camilong et Turrière, qui ont bien voulu m'aider dans la correction toujours pénible des épreuves des deux premiers volumes de ce Cours.

THERMODYNAMIQUE

THÉORIE DES IONS

CHAPITRE I

ÉNONCÉ ET TRADUCTION MATHÉMATIQUE DES DEUX PRINCIPES FONDAMENTAUX

1. **Définition complète d'un corps.** — On dit qu'un corps est complètement défini par un certain nombre de variables indépendantes, a, b, c, \dots , en nombre n , si toutes ses propriétés sont complètement déterminées et si l'on peut en concevoir les valeurs numériques exprimées, dès qu'on connaît les valeurs numériques des variables indépendantes a, b, c, \dots

Prenons comme exemple une masse déterminée de liquide ou de gaz, l'unité de masse pour fixer les idées; l'expérience montre que ses propriétés sont complètement définies par deux variables, la pression p et le volume v . Toute autre propriété du gaz (sa température, son indice de réfraction,) est alors connue et calculable.

Au contraire, un solide ne peut généralement pas être défini par la connaissance d'un nombre *même considérable* de paramètres; l'expérience montre que ses propriétés actuelles dépendent de ses états antérieurs et qu'elles sont en quelque sorte la résultante de son histoire entière. Nous laisserons de côté l'étude de ces cas complexes : quand nous parlerons *en Thermodynamique* des solides, nous supposons, comme première et d'ailleurs grossière approximation, qu'ils sont complètement définis par un petit nombre de variables indépendantes.

Les fluides sont en général complètement définis par la connaissance de deux variables indépendantes, la pression et le volume par exemple; mais le choix de ces variables est le plus souvent arbitraire. Au lieu de la pression et du volume de l'unité de masse, on peut prendre la pression et la température, la pression et la densité,...

Naturellement, on choisit comme variables, soit celles qui conduisent aux formules les plus simples, soit celles qui sont directement déterminables par l'expérience.

Bien entendu, si le fluide est dans un champ électrique ou magnétique, deux variables arbitraires ne sont plus suffisantes : il faut encore, pour connaître complètement le fluide, se donner la valeur du champ. Conséquemment, quand nous disons qu'un fluide est défini par deux variables, cela veut dire que *dans les conditions actuelles* deux variables suffisent pour le déterminer complètement; cela ne signifie pas qu'il en est ainsi dans tous les cas.

2. Travail effectué dans une transformation. — Quand le corps se transforme, il accomplit contre les forces extérieures un certain travail représenté par l'expression :

$$d\mathcal{C} = A da + B db + C dc + \dots$$

Cas particulier. — Si les forces extérieures se réduisent à une pression normale et uniforme p , le travail a pour expression :

$$d\mathcal{C} = p dv,$$

où dv est la variation du volume. Considérons en effet un élément dS de la surface S du corps. Soit ϵ son déplacement infiniment petit *dans le sens de la normale* comptée positivement vers l'extérieur; le changement de volume et le travail effectué sont :

$$dv = \iint \epsilon dS, \quad \iint p dS \cdot \epsilon = p dv.$$

On peut représenter les opérations dans le plan des p, v . Le travail effectué contre les forces extérieures, quand le point figuratif passe de A en B , est positif et représenté par l'aire $ABba$.

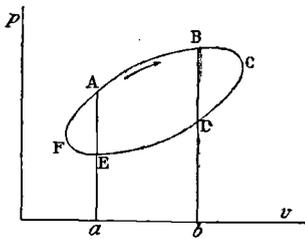


Fig. 1.

Quand au contraire le point figuratif va de B en A , le travail est négatif.

Si le point figuratif décrit un parcours fermé, le travail accompli est représenté en valeur absolue par l'aire de la portion du plan limitée par la courbe. Il est positif et accompli contre la pression extérieure, quand un voyageur accompagnant le point figuratif voit à sa droite la partie du plan limitée par la courbe, et par conséquent se déplace dans le sens de la flèche. Il est négatif dans le cas contraire. Le signe du travail est bien entendu une affaire de convention : nous adopterons toujours dans la suite celle qui vient d'être fixée.

$d\mathcal{C}$ n'est pas une différentielle exacte; la valeur de l'intégrale $\int_A^B d\mathcal{C}$

ne dépend pas seulement des coordonnées des points A et B; elle dépend encore de la forme de la courbe qui joint ces points. Pour définir complètement le travail effectué dans une transformation, il faut donner la valeur de la pression *supposée normale et uniforme* en fonction du volume.

3. Transformations réversibles et irréversibles. — On dit qu'une transformation est opérée par voie réversible quand elle est constituée par une succession d'états d'équilibre. *Une transformation ne peut donc se produire réellement par voie rigoureusement réversible; elle est la limite de deux séries de transformations réalisables et s'effectuant en sens inverses.*

Ainsi, soit deux poids égaux suspendus à un fil dont on peut négliger le poids et qui passe sur une poulie parfaitement mobile. Il y a équilibre indifférent : dans quelque position qu'on mette les poids, ils y resteront. Ces positions constituent une succession d'états d'équilibre : la transformation qui consiste dans le mouvement du système et qui serait opérée par voie *réversible par définition*, ne se produira pas réellement. Mais pour peu qu'on mette d'un côté ou de l'autre une petite surcharge, le mouvement se fera dans un sens ou dans l'autre.

De même, imaginons un gaz placé dans un corps de pompe fermé par un piston sans frottement. Si la pression exercée par le piston est toujours rigoureusement égale à celle du gaz, le piston ne se déplacera pas; mais si la pression exercée par le piston est tant soit peu plus grande ou plus petite, le déplacement s'effectuera dans un sens ou dans l'autre. Nous avons encore affaire à une transformation par voie réversible. Supposons, par exemple, que le gaz qu'on chauffe doive se dilater à pression constante : la pression exercée par le piston sera un peu plus petite que celle du gaz. Si le gaz doit se refroidir à pression constante, la pression exercée par le piston sera un peu plus grande que celle du gaz. La transformation par voie théoriquement réversible serait la transformation idéale où la différence deviendrait rigoureusement nulle.

REMARQUE ESSENTIELLE. — *On dit, par abréviation, transformation réversible, transformation irréversible. Strictement parlant, une transformation (c'est-à-dire le passage d'un état caractérisé par les valeurs a_1, b_1, \dots , des variables, à un état caractérisé par les valeurs a_2, b_2, \dots) n'est en elle-même ni réversible ni irréversible. Elle est obtenue suivant les cas par voie réversible ou irréversible. Sous cette réserve, il n'y a aucun inconvénient à parler de transformations réversibles ou irréversibles.*

4. Équation thermique. — Le corps est supposé défini par les variables indépendantes a, b, c, \dots

Il n'est généralement pas possible d'écrire une relation de la forme :

$$dQ = \mathcal{A}da + \mathcal{B}db + \mathcal{C}dc + \dots,$$

dans laquelle \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} , ..., soient des fonctions déterminées une fois pour toutes des variables a , b , c , ...

En effet, nous savons déjà que, suivant les cas, on peut faire passer un gaz d'un volume v_1 à un volume v_2 à température constante, soit sans lui fournir de chaleur (expérience de Joule, § 64 du Cours de Mathématiques), soit en lui en fournissant; il y a alors travail extérieur accompli. Prenons le volume et la température pour les deux variables indépendantes; dans le premier cas le coefficient de dv est identiquement nul, dans le second il ne l'est pas.

Toutefois, dans le cas particulier où les transformations sont obtenues par voie réversible, il existe une relation de la forme précédente : c'est l'équation thermique du corps.

CAS DE DEUX VARIABLES INDÉPENDANTES, DIVERSES FORMES DE L'ÉQUATION THERMIQUE. — Soient par exemple p et v les variables indépendantes choisies :

$$dQ = \eta dp + \lambda dv.$$

Opérons sur un kilogramme masse du corps; η est la chaleur qu'il lui faut fournir pour augmenter la pression de dp , le volume restant constant. On peut poser :

$$\eta = \frac{\partial Q}{\partial p}.$$

Le symbole $\frac{\partial Q}{\partial p}$ ne représente pas une dérivée partielle d'une certaine fonction de p et de v déterminée une fois pour toutes, puisque dQ n'est généralement pas une différentielle exacte. On lui donne le nom de *coefficient différentiel*; ni plus ni moins, $\frac{\partial Q}{\partial p}$ est le coefficient de dv dans l'expression d'une transformation infiniment petite.

Nous écrirons souvent, pour éviter toute ambiguïté :

$$\eta = \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v;$$

nous indiquons ainsi que la seconde variable est le volume et qu'elle reste constante pendant la transformation considérée.

$$\text{On a de même :} \quad \lambda = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_p.$$

Mais nous aurions pu prendre deux autres variables indépendantes et obtenir de nouvelles formes de l'équation, équivalentes à la première. Par exemple :

$$dQ = Cdt + hdp, \quad dQ = cdt + ldv,$$

où t est la température.

De la connaissance de deux des six coefficients C , c , l , λ , h , η , et de la connaissance de la relation $f(p, v, t) = 0$, qui existe entre les trois variables, nous pouvons déduire les quatre autres coefficients.

Par exemple, on a identiquement :

$$dQ = Cdt + hdp = Cdt + h\left(\frac{\partial p}{\partial t} dt + \frac{\partial p}{\partial v} dv\right) = cdt + ldv;$$

d'où :

$$C = c - h \frac{\partial p}{\partial t}.$$

On trouverait de même :

$$C = c + l \frac{\partial v}{\partial t},$$

et ainsi de suite.

Le coefficient C s'appelle *chaleur spécifique à pression constante*, le coefficient c s'appelle *chaleur spécifique à volume constant*.

5. Définition des isothermes et des adiabatiques. — Supposons le corps défini par deux variables indépendantes et prenons pour l'une d'elles la température. Si la température reste constante pendant toute l'opération, il n'y a plus qu'une variable indépendante, en fonction de laquelle toute autre variable s'exprimera par une relation représentable par une courbe; c'est une *isotherme*. On obtient une isotherme pour chaque valeur de la température; les isothermes forment donc un faisceau. Ainsi, pour les gaz parfaits, les isothermes sont dans le plan des p , v , les hyperboles équilatères $pv = C^{\text{te}}$.

Les adiabatiques sont définies par l'équation $dQ = 0$, avec la condition qu'il s'agit de transformations réversibles. On a pour équation du faisceau de courbes qu'elles forment l'une des relations :

$$Cdt + hdp = cdt + ldv = \eta dp + \lambda dv = 0,$$

dans le cas où les variables indépendantes sont deux des quantités p , v , t .

6. Remarque sur les chaleurs spécifiques. — Soient les isothermes T et $T + dT$. Partons d'un point A sur la première et gagnons un point sur la seconde : la température s'élève de dT . Il y a une infinité de chemins possibles. Pour accomplir chaque parcours par voie réversible, il faut fournir une quantité de chaleur dQ bien déterminée et variable suivant le parcours (fig. 2).

Suivant AB par exemple, à *pression constante*, le corps absorbe dQ_{AB} ; par définition, la chaleur spécifique à pression constante C est le quotient $dQ_{AB} : dT$.

Le parcours AC définit la chaleur spécifique c à volume constant, $c = dQ_{AC} : dT$.

Sur une adiabatique AD , la chaleur spécifique est *nulle*.

Enfin, suivant AE, elle devient *négative*; cela veut dire que pour échauffer le corps suivant AE, il faut lui *enlever* de la chaleur.

On peut dire que la chaleur spécifique suivant l'isotherme dans le sens AG est $-\infty$; elle est $+\infty$ dans le sens AH. En effet, suivant AG, on recueille de la chaleur sans diminution de température; suivant AH, on fournit de la chaleur sans élévation de température.

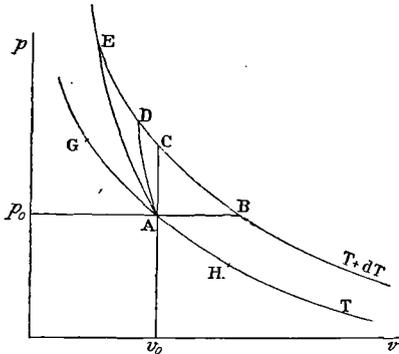


Fig. 2.

Il y a donc une infinité de chaleurs spécifiques possibles dont on trouvera plus loin (§ 20) l'équation générale; on ne considère généralement que les chaleurs sous pression constante C (parcours AB) et à volume constant c (parcours AC). Cependant

nous utiliserons plus loin (§ 94) des chaleurs spécifiques de définition plus complexe et qui peuvent être négatives.

7. Énoncé du principe de l'équivalence. Énergie interne.

— Nous avons expliqué dans le Cours de Mathématiques en quoi consiste le principe de l'équivalence, et montré qu'il n'a de sens précis que grâce à la notion d'*Énergie interne*. Nous ne reviendrons pas sur ces considérations. Nous allons traduire le principe dans le langage plus précis des Mathématiques et en tirer des conséquences.

Pour toute transformation infiniment petite, on a :

$$dQ = Ad\bar{c} + dU.$$

dQ est la chaleur *absorbée* : dQ est donc positif si le corps qui se transforme absorbe de la chaleur; négatif si, au contraire, il en dégage. Par conséquent, $d\bar{c}$ est positif si le corps travaille contre les forces extérieures (si par exemple il est soumis à une pression et augmente de volume), négatif dans le cas contraire.

A est une constante : c'est l'équivalent du travail en calories; si le travail est exprimé en kilogrammètres et la chaleur en grandes calories : $A = 1 : 425$. On appelle équivalent mécanique E de la calorie la quantité $1 : A = 425$ kilogrammètres.

Pour une transformation finie, quand le corps passe de l'état 1 à l'état 2, l'équation précédente donne :

$$\int_1^2 dQ = A \int_1^2 d\bar{c} + (U_2 - U_1).$$

D'une manière générale, $d\bar{c}$ n'est pas une différentielle exacte :

nous ne pouvons pas calculer l'intégrale $\int_1^2 d\mathcal{C}$, en ne connaissant que l'état initial et l'état final. Le travail accompli contre les forces extérieures dépend des états intermédiaires. Conséquemment, dQ n'est pas une différentielle exacte, et l'intégrale $\int_1^2 dQ$ ne peut être elle-même calculée que si l'on donne la série entière des états par lesquels le corps passe pour aller de l'état initial 1 à l'état final 2.

L'énergie interne au contraire est complètement déterminée pour chaque état déterminé du corps. Sa variation est donc indépendante des états intermédiaires; dU est une différentielle exacte; l'intégrale :

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1,$$

ne dépend que des états 1 et 2.

Si le corps parcourt un cycle fermé, les états 1 et 2 sont identiques :

$$\int dU = 0;$$

il reste :

$$\int_1^2 dQ = A \int_1^2 d\mathcal{C}.$$

Nous savons comment on réalise un cycle fermé pour déterminer la valeur numérique de la constante A (§ 59 du Cours de Mathématiques).

Remarques sur les unités employées. — Nous supposons dans ce qui précède que la chaleur et les variations de l'énergie interne sont exprimées en calories, que le travail est exprimé en kilogrammètres.

On peut exprimer toutes ces quantités dans le système CGS, en ergs par conséquent. L'équation prend la forme plus simple :

$$dQ = d\mathcal{C} + dU.$$

Le lecteur ne s'étonnera donc pas que dans la suite du Cours la constante E, (ou son inverse A,) soit parfois explicitée, parfois supprimée.

On pourrait employer aussi le système pratique et choisir pour unité le joule = 10^7 ergs. Le joule vaut 1 : 9,81 = 0,1019 kilogrammètres; il vaut aussi 1 : 4,17 = 0,24 petites calories.

8. Expression analytique du principe de l'équivalence. — Le travail qu'effectue le corps contre les forces extérieures a pour expression, en supposant deux variables indépendantes :

$$d\mathcal{C} = A da + B db.$$

L'équation thermique donnant dQ est :

$$dQ = \mathcal{A} da + \mathcal{B} db.$$

Pour simplifier l'écriture, employons les unités CGS. Écrivons que

$dQ - d\tilde{C} = dU$ est une différentielle exacte; il vient la condition unique :

$$\frac{\partial}{\partial b}(A - \mathfrak{A}) = \frac{\partial}{\partial a}(B - \mathfrak{B}),$$

qui exprime le principe de l'équivalence .

Si nous supposons trois variables indépendantes, il faudrait écrire trois équations analogues.

9. Énoncé du principe de Carnot. Entropie¹. — 1° Pour toute transformation *par voie réversible* infiniment petite,

$$\frac{dQ}{T} = dS,$$

est une différentielle exacte. La fonction S parfaitement déterminée des variables indépendantes a, b, c, \dots qui fixent l'état du corps, s'appelle *entropie*; T est la température absolue.

Pour toute transformation *par voie réversible finie*, effectuée entre les états 1 et 2, on a :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1;$$

S_2 et S_1 sont les valeurs de l'entropie qui correspondent à l'état initial et à l'état final.

2° Pour toute transformation infiniment petite *par voie irréversible*

on a :

$$\frac{dQ}{T} < dS;$$

la quantité de chaleur absorbée par le corps pendant cette transformation est plus petite que celle qui serait absorbée pendant la même transformation par voie réversible.

Il est clair que cette proposition n'a de sens que si l'on connaît le moyen d'effectuer la transformation par voie réversible, ce qui permet de définir la fonction S .

Comme $dQ = d\tilde{C} + dU$ et que dU est une différentielle exacte, c'est pour la transformation par voie réversible qu'il y a le plus grand travail possible effectué *contre* les forces extérieures.

Pour toute transformation non réversible finie, effectuée entre les états 1 et 2, on a :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1.$$

¹ Je ne donne aucune démonstration ni théorique ni expérimentale des deux principes : il est logiquement impossible de procéder autrement.

La démonstration *expérimentale* des deux principes, c'est la réussite de leur application à toutes les questions que l'on étudie dans la suite du Cours; donc elle ne peut être fournie qu'à la fin du Cours.

La démonstration *théorique* consiste à ramener les principes à des propositions plus claires; à l'instant où elle devient possible, les propositions prises pour principes perdent leur rang. On ne peut démontrer les principes sans qu'ils cessent de l'être.

Corollaire I. Si le système parcourt un cycle fermé par voie réversible :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Si le cycle fermé est parcouru par voie irréversible :

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Corollaire II. Quand un système parcourt un cycle fermé réversible à température constante :

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = 0.$$

Somme toute, il restitue autant de chaleur qu'il en absorbe.

On a généralement :

$$\int dQ = U_2 - U_1 + \mathfrak{E}_1^2.$$

Le cycle étant fermé, $U_2 = U_1$; nous venons de voir que $\int dQ = 0$

Dans un parcours fermé, isotherme, réversible, le système ne produit en définitive aucun travail extérieur.

10. Expression analytique du principe de Carnot. — Supposons le corps défini par deux variables indépendantes.

$$dQ = \mathcal{A}da + \mathcal{B}db.$$

Écrivons que $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte; nous devons satisfaire à la condition unique :

$$\frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{\mathcal{A}}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\mathcal{B}}{T} \right).$$

11. Lignes isentropiques. Cycle de Carnot. — On appelle ligne isentropique une ligne pour laquelle S est constant : tout le long de cette ligne, $dS = 0$. Il est clair que l'on ne peut parler d'une ligne isentropique que si le nombre des variables qui définissent le corps se réduit à deux. Il y a identité entre les lignes isentropiques et les lignes adiabatiques telles que nous les avons définies plus haut.

Tout le long d'une ligne isentropique, $dQ = 0$; la réciproque n'est pas vraie. Il peut se faire que dQ soit égal à 0 tout le long d'une transformation, et pourtant que l'on ne parcoure pas une ligne isentropique. *Mais alors la transformation n'est sûrement pas réversible.*

Par exemple, nous savons qu'un gaz parfait qui se dilate sans produire de travail, conserve la même température, sans absorber ni

dégager de la chaleur. La condition $dQ = 0$ est donc satisfaite, et pourtant la transformation n'est pas isentropique.

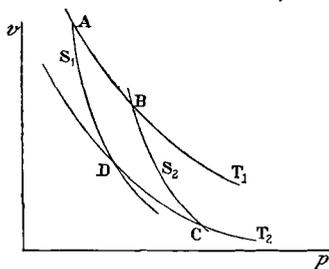


Fig. 3.

On appelle cycle de Carnot un cycle ABCD limité par deux isothermes de cotes T_1 et T_2 et deux adiabatiques de cotes S_1 et S_2 . Appliquons le principe de Carnot au parcours ABCD.

Suivant AB la température est constante :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1} = S_2 - S_1.$$

Suivant BC et DA, dQ est identiquement nul.

Enfin suivant CD :

$$\int_C^D \frac{dQ}{T_2} = -\frac{Q_2}{T_2} = S_1 - S_2.$$

On tire de là :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Q_1 est la chaleur fournie par la source chaude, Q_2 la chaleur dégagée à la source froide ; $Q_1 - Q_2$ est la quantité transformée en travail ; $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ est le rendement.

Ce rendement est donc absolument indépendant du corps qui sert à la transformation, il ne dépend que des températures entre lesquelles elle s'effectue.

Rien dans le raisonnement qui précède ne suppose une forme particulière aux isothermes et aux adiabatiques ; il repose seulement sur l'hypothèse que les transformations sont réversibles : c'est alors que le rendement est maximum.

Remarque. Le travail produit est numériquement égal à $Q_1 - Q_2$ (dans le système CGS) ; il est d'autre part représenté par l'aire ABCD. A une échelle convenable, on a donc :

$$\text{Aire ABCD} = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1).$$

Si l'on prend les cotes des isothermes et celles des adiabatiques croissant en progression arithmétique, le plan se trouve décomposé en quadrilatères curvilignes ayant tous la même aire.

12. Transformations isothermes. Potentiels thermodynamiques. — Pour une transformation quelconque irréversible, on a :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0.$$

L'inégalité devient une égalité quand la transformation est réversible.

Si le système est complètement isolé, $dQ = 0$ identiquement ; on tire de la relation précédente : $S_2 - S_1 > 0$.

Toute transformation spontanée d'un système complètement isolé est accompagnée d'un *accroissement* de l'entropie.

Si la transformation de l'état 1 à l'état 2 est isotherme, on peut écrire, en multipliant par la température constante :

$$Q_1^2 + T(S_1 - S_2) = -\mathcal{E}.$$

\mathcal{E} est une quantité essentiellement positive, ayant les dimensions d'un travail.

D'autre part, d'après le principe de l'équivalence, on a :

$$Q_1^2 = \mathcal{C}_1^2 + U_2 - U_1.$$

Substituant à Q_1^2 sa valeur et posant $\mathcal{F} = U - TS$, il vient :

$$\mathcal{C}_1^2 = \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_2 - \mathcal{E}.$$

\mathcal{E} est nul pour une transformation réversible.

Le travail contre les forces extérieures est donc égal à la diminution de la quantité \mathcal{F} (que nous appellerons *énergie libre* ou *potentiel thermodynamique à volume constant*) quand la transformation est réversible. Il est plus petit de la quantité \mathcal{E} quand la transformation est irréversible. Nous appellerons cette quantité \mathcal{E} *travail non compensé*.

CAS PARTICULIERS.

1° Le travail contre les forces extérieures est nul, $\mathcal{C}_1^2 = 0$:

$$\mathcal{F}_2 - \mathcal{F}_1 = -\mathcal{E}.$$

L'énergie libre ne peut que décroître dans la transformation ; elle ne varie pas si la transformation est réversible.

2° Les forces se réduisent à une pression constante :

$$\mathcal{C}_1^2 = p(v_2 - v_1).$$

Posons : $\Phi = U - TS + pv$;

Φ est le *potentiel thermodynamique à pression constante*.

La relation générale devient :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = -\mathcal{E}.$$

La fonction Φ ne peut que décroître dans la transformation ; elle ne varie pas si la transformation est réversible.

CRITÉRIUM D'ÉQUILIBRE A TEMPÉRATURE CONSTANTE.

A volume constant, il faut que \mathcal{F} soit minimum : $d\mathcal{F} = 0$.

A pression constante, il faut que Φ soit minimum : $d\Phi = 0$.

C'est à ces propriétés que les fonctions \mathcal{F} et Φ doivent leurs noms de potentiels thermodynamiques.

Leurs valeurs pour une matière donnée sont parfaitement déterminées, si l'état de la matière est donné.

13. Principe régissant les réactions isothermes. Principe du travail maximum. — Supposons que les réactions s'accomplissent spontanément à température constante et en produisant un travail extérieur négligeable. La Thermodynamique nous apprend que la fonction :

$$\mathcal{F} = U - TS,$$

décroit pendant la transformation.

Le système passant de l'état 1 à l'état 2, on a :

$$\mathcal{F}_2 - \mathcal{F}_1 = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) < 0. \quad (1)$$

Dans toutes les réactions où il est possible de négliger la variation de l'entropie totale du système, le terme $T(S_2 - S_1)$ disparaît : *alors, mais alors seulement*, il revient au même de dire que *si plusieurs réactions sont possibles, celle qui se produit correspond à la diminution maxima de l'énergie interne*.

Par hypothèse, le travail extérieur est négligeable; de l'équation exprimant le principe de l'équivalence, on tire alors :

$$Q_2^2 = C_1^2 + U_2 - U_1, \quad C_1^2 = 0; \quad Q_2^2 < 0.$$

Par conséquent, la réaction possible entraîne un dégagement de chaleur; si plusieurs réactions sont possibles, la réaction réelle correspond au plus grand dégagement de chaleur.

Tel est le principe formulé par Thomsen et Berthelot, auquel on a donné le nom de *Principe du travail maximum*.

La théorie apprend que ce principe n'est pas rigoureux, mais elle ne donne aucun renseignement sur son degré de précision. En réalité, un nombre considérable de faits concordent avec lui; il s'applique d'autant mieux que la chaleur de réaction Q_2^2 est plus grande (ce qui est évident), que la température est plus basse et que les réactions considérées se rapprochent davantage de substitutions ou de doubles décompositions. Il joue donc un rôle analogue aux anciennes lois de Berthollet qui, pour ne pas être théoriquement fondées, n'en sont pas moins importantes. Son utilité s'augmente de l'ignorance où nous sommes généralement de la valeur numérique de l'entropie.

Quand le principe du travail maximum s'applique, il faut conclure : ou que l'entropie croît, — $T(S_2 - S_1)$ est négatif et la condition (1) est satisfaite *a fortiori*; ou que l'entropie décroît, il faut alors que le terme positif — $T(S_2 - S_1)$ soit petit devant le terme $U_2 - U_1$.

Il y a lieu de croire que, dans la plupart des cas où le principe s'applique, la quantité TS et par conséquent sa variation sont très petites (§ 166).

14. Propriétés des dérivées du potentiel thermodynamique à pression constante. — On peut exprimer toutes les propriétés des corps au moyen des potentiels et de leurs dérivées.

Parmi les formules qu'on obtient, voici les plus importantes.

On a par définition :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + Ap \frac{dv}{T}.$$

D'où immédiatement en prenant p et T pour variables indépendantes :

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} + Ap \frac{\partial v}{\partial T} \right).$$

$$\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} + Ap \frac{\partial v}{\partial p} \right).$$

$$\Phi = E(U - TS) + pv.$$

$$d\Phi = \left[E \left(\frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} - S \right) + p \frac{\partial v}{\partial T} \right] dT$$

$$+ \left[E \left(\frac{\partial U}{\partial p} - T \frac{\partial S}{\partial p} \right) + p \frac{\partial v}{\partial p} + v \right] dp.$$

D'où enfin :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -ES, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = v.$$

On a encore :

$$dQ = TdS = hdp + CdT = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \frac{\partial S}{\partial p} dp;$$

d'où :

$$h = T \frac{\partial S}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p}.$$

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -AT \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}.$$

15. Définition des coefficients de dilatation et de compressibilité. — On suppose dans ce qui suit que la température absolue T ne diffère de la température t que par une constante, de sorte que l'on puisse poser : $dT = dt$.

On appelle *coefficient de dilatation à volume constant* la quantité :

$$\alpha = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v.$$

On appelle *coefficient de dilatation à pression constante* la quantité :

$$\beta = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

Enfin on appelle *coefficient de compressibilité* (I, § 33) la quantité :

$$\kappa = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t.$$

Il existe entre ces coefficients une relation simple.

Soit $f(p, v, t) = 0$ la relation existant entre les trois variables

usuelles dont deux sont par hypothèse indépendantes. Différentions, il vient :

$$f'_p dp + f'_v dv + f'_t dt = 0.$$

Je rappelle que par définition on a :

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)} = -\frac{f'_v}{f'_p},$$

et deux relations analogues. En particulier on a :

$$\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{f'_v}{f'_p} \left(-\frac{f'_t}{f'_v}\right) = \frac{f'_t}{f'_p} = -\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Ces résultats doivent être constamment présents pour éviter des erreurs grossières.

Substituons dans cette relation les coefficients précédemment définis, il vient :

$$\beta = \alpha \nu p_0.$$

16. Expressions analytiques des principes dans le cas de deux variables indépendantes. Formules fondamentales dans le cas où les forces extérieures se réduisent à une pression uniforme. — Nous avons trouvé plus haut (§ 4) :

$$C - c = -h \frac{\partial p}{\partial t}.$$

D'ailleurs :

$$dQ = C dt + h dp = C \left(\frac{\partial t}{\partial v} dv + \frac{\partial t}{\partial p} dp \right) - (C - c) \frac{\partial t}{\partial p} dp.$$

D'où :

$$dQ = C \frac{\partial t}{\partial v} dv + c \frac{\partial t}{\partial p} dp,$$

formule symétrique qui ne contient plus que les chaleurs spécifiques.

Appliquons à cette expression les deux principes. Écrivons que les deux expressions suivantes sont des différentielles exactes :

$$dQ - d\mathcal{C} = C \frac{\partial t}{\partial v} dv + c \frac{\partial t}{\partial p} dp - p dv.$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\partial t}{\partial v} dv + \frac{c}{T} \frac{\partial t}{\partial p} dp.$$

Tout calcul fait, on trouve :

$$C - c = T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}.$$

D'où le système suivant de formules fondamentales :

$$C - c = -h \frac{\partial p}{\partial t}, \quad h = -T \frac{\partial v}{\partial t}.$$

$$C - c = l \frac{\partial v}{\partial t}, \quad l = T \frac{\partial p}{\partial t}.$$

$$C - c = T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}.$$

17. Application. Relation entre les coefficients de dilatation et les phénomènes thermiques. — La formule : $l = T \frac{\partial p}{\partial t}$, s'appelle *formule de Clapeyron*. On peut l'écrire encore en explicitant la définition de l : $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t = T \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$.

Nous aurons à en faire le plus fréquent usage.

On peut de même expliciter la définition de h et écrire :

$$h = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_t = -T \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p.$$

Supposons que pendant la transformation on ne fournisse pas de chaleur :

$$dQ = Cdt + hdp = 0.$$

Appliquant cette relation à une transformation petite mais finie, il

vient :

$$\delta t = -\frac{h}{C} \delta p = \frac{T}{C} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \delta p.$$

Précisons le sens des termes qui entrent dans cette formule. Appelons v_0 le volume initial, M la masse du corps qui se transforme, $\rho = M/v_0$ sa densité.

$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ est la variation de volume pendant l'échauffement à pression constante; c'est le produit $v_0\beta$ du *coefficient de dilatation à pression constante* par le volume initial.

C est la capacité calorifique à pression constante; pour introduire la *chaleur spécifique*, nous remplacerons donc C par MC . D'où la rela-

tion :

$$\delta t = \frac{v_0}{M} \frac{\beta}{C} T \delta p,$$

qui relie l'échauffement δt à la compression δp . Comme β est généralement positif et que C l'est toujours, une compression amène généralement un échauffement.

La formule est exprimée en CGS. Dans le système du kilogram-

mètre, il faut multiplier par E les quantités de chaleur ou les diviser par A :

$$\delta t = A \frac{v_0}{M} \frac{\beta}{C} T \delta p = \frac{A}{\rho} \frac{\beta}{C} T \delta p.$$

Joule a vérifié cette formule pour les liquides et en particulier pour l'huile de baleine. Voici le calcul *dans le système du kilogram-*
mètre : $\rho = 920$, $C = 0,52$, $\beta = 0,000\cdot76$, $\delta p = 25 \cdot 10^4$,
 soit une compression de 25 atmosphères environ.

$$\delta t = \frac{76 \cdot 10^{-5} \times 273 \times 25 \cdot 10^4}{920 \times 0,52 \times 425} = 0,26,$$

variation très accessible à l'expérience.

18. Échauffement dû à l'allongement d'une barre ou d'un fil. — Dans les paragraphes précédents, l'une des variables est le volume. Prenons au lieu du volume la longueur L d'une barre ou d'un fil, *en spécifiant que la pression latérale est invariable*; p désigne la force longitudinale *totale* qui comprime normalement à la section droite (et non pas la pression par unité d'aire de la section droite). Le travail qui correspond à l'allongement dL est encore pdL ; les formules subsistent :

$$dQ = Cdt + h\delta p, \quad d\mathcal{E} = pdL; \quad h = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_t = -T \left(\frac{\partial L}{\partial t}\right)_p.$$

Si l'on ne fournit pas de chaleur et si l'on produit un accroissement δp de la force comprimante, la température varie de :

$$\delta t = -\frac{h}{C} \delta p = \frac{T}{C} \left(\frac{\partial L}{\partial t}\right)_p \delta p = L_0 \frac{\beta}{C} T \delta p.$$

Si on veut introduire non pas la capacité calorifique, mais la chaleur spécifique, et si on écrit dans le système du kilogrammètre, la

$$\text{formule devient :} \quad \delta t = \frac{A\beta}{\rho C} T \delta p,$$

où ρ est la densité *par unité de longueur*. Divisant haut et bas par l'aire de la section droite, on peut dire que δp représente la variation de pression longitudinale et ρ la densité par unité de volume.

Il est bien entendu que β est le *coefficient de dilatation longitudinale à traction longitudinale constante*. Généralement β est positif : la traction d'un fil métallique correspond à un *refroidissement*.

Le caoutchouc *dans certaines conditions* a un coefficient β négatif, c'est dire que soumis à une traction constante convenable, sa longueur peut *diminuer* pendant l'échauffement. Il y aura donc *dans ces mêmes conditions* un échauffement δt ($\delta t > 0$), pour un δp négatif, c'est-à-dire pour un *accroissement de tension*, puisque les p sont comptés positivement lorsqu'ils représentent des *pressions*. Effectivement il peut arriver qu'en *étirant* un caoutchouc, on *élève* sa température assez pour que le phénomène soit sensible sans thermomètre.

A vrai dire, le phénomène est très compliqué. *Il est impossible pour le caoutchouc (comme pour tous les solides du reste, mais la proposition est encore plus incontestable pour le caoutchouc) de considérer la longueur comme fonction déterminée de la tension et de la température (§ 1)*. Les formules précédentes peuvent indiquer le *sens du phénomène principal*, mais les vérifications quantitatives sont *illusoires*.

19. Calcul de la chaleur spécifique à volume constant. — La chaleur spécifique à volume constant ne peut guère se déterminer

par l'expérience directe. On peut la calculer à partir de la chaleur spécifique à pression constante. Nous avons en effet (§ 16) :

$$C - c = T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Substituant les coefficients de dilatation (§ 15), il vient :

$$C - c = p_0 v_0 \cdot \alpha \beta \cdot T.$$

Mais le coefficient α lui-même est, *sauf pour les gaz*, inaccessible à l'expérience directe; éliminons-le à l'aide de la relation :

$$\beta = \alpha x p_0; \quad C - c = T \frac{v_0 \beta^2}{x}.$$

x étant toujours positif, cette relation montre que C est plus grand que c , *quel que soit le signe de β* , c'est-à-dire pour les corps qui se contractent comme pour ceux qui se dilatent, quand on les chauffe à pression constante.

Le coefficient de compressibilité étant généralement donné en prenant pour unité de pression l'atmosphère, la formule devient dans le système du kilogrammètre :

$$C - c = AT \cdot \frac{v_0 \rho^2}{x} \cdot 10336.$$

Si C et c représentent non pas les capacités calorifiques, mais les chaleurs spécifiques au sens ordinaire du mot, il faut diviser par la masse. Si ρ est la densité (rapportée au m^3), il vient :

$$C - c = AT \frac{\rho^2}{\rho x} \cdot 10336.$$

Appliquons au mercure, pour lequel $C = 0,0333$ (Cours de S., § 65) :

$$\beta = 1,8 \cdot 10^{-4}, \quad x = 3 \cdot 10^{-6}, \quad \rho = 13600;$$

$$C - c = 0,0053, \quad c = 0,0280, \quad C : c = 1,18.$$

20. Expression générale des chaleurs spécifiques. — Nous avons montré au § 6 l'existence d'une infinité de chaleurs spécifiques dont les valeurs numériques remplissent tout l'espace compris entre $-\infty$ et $+\infty$. Nous pouvons en donner l'expression générale.

PARCOURS DANS LE PLAN DES t, v . — Les chaleurs spécifiques Γ sont définies par l'équation :

$$\Gamma = \frac{dQ}{dt} = c + l \frac{dv}{dt} = c + T \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \frac{dv}{dt}. \quad (1)$$

Nous prions le lecteur de se familiariser avec les diverses formes de quotients différentiels dont la claire intelligence est nécessaire dans l'étude de la Thermodynamique.

$\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$ est la dérivée partielle de p par rapport à t dans l'équation caractéristique du corps considéré.

$\frac{dv}{dt}$ a un sens absolument différent; c'est le coefficient angulaire de la tangente au parcours considéré dans le plan température, volume.

Appliquons la relation (1) à la définition de la chaleur spécifique à pression constante; il faut choisir le parcours correspondant dans le plan des t, v .

Dans ce cas, $\frac{dv}{dt}$ devient $\frac{\partial v}{\partial t}$, puisque par définition la pression doit rester constante; on retrouve la formule (§ 16) :

$$C = c + T \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial t}.$$

PARCOURS DANS LE PLAN DES t, p .

$$\Gamma = \frac{dQ}{dt} = C + h \frac{dp}{dt} = C - T \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \frac{dp}{dt}. \quad (2)$$

$\frac{\partial v}{\partial t}$ ou $\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$, ce qui est identique, est la dérivée partielle de v par rapport à t dans l'équation caractéristique du corps.

$\frac{dp}{dt}$ est le coefficient angulaire de la tangente au parcours considéré dans le plan température, pression.

Appliquons la relation (2) à la définition de la chaleur spécifique à volume constant. Dans ce cas, $\frac{dp}{dt}$ devient $\frac{\partial p}{\partial t}$; on retrouve la formule (§ 16) :

$$c = C - T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}.$$

PARCOURS DANS LE PLAN p, v .

$$\Gamma = \frac{dQ}{dt} = C \frac{\partial t}{\partial v} \frac{dv}{dt} + c \frac{\partial t}{\partial p} \frac{dp}{dt}. \quad (3)$$

Rien que l'inspection de cette formule paradoxale prouvera au lecteur la nécessité de ne pas aller plus avant sans assurer ses connaissances sur les dérivées partielles et les quotients différentiels.

Les dérivées partielles $\frac{\partial t}{\partial v}$, $\frac{\partial t}{\partial p}$, sont complètement définies par l'équation caractéristique du fluide (§ 15); les quotients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, dépendent du parcours considéré dans le plan p, v .

On partira de la relation (3) pour retrouver tous les résultats du § 6.

FORMULES RELATIVES AUX CHALEURS SPÉCIFIQUES C ET c .

On a : $dQ = Cdt + hdp$.

Écrivons que : $Cdt + hdp - pdv$, est une différentielle exacte. La condition sera la même pour la quantité : $Cdt + hdp + vdp$, qui ne diffère de la précédente que par la différentielle exacte : $d(pv)$.

On trouve :

$$\frac{\partial C}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial t}.$$

Or :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial v}{\partial t} - T \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}.$$

D'où :

$$\frac{\partial C(p,t)}{\partial p} = -T \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}.$$

Procédant de même avec l'équation : $dQ = cdt + ldv$, il vient :

$$\frac{\partial c(v,t)}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}.$$

21. Expression générale de l'énergie interne d'un corps (Kirchhoff). — Il peut être utile de connaître l'expression générale de l'énergie interne en prenant pour variables la température T et une quantité quelconque x fixant avec T l'état du corps. Admettons que les forces extérieures se réduisent à une pression p normale et uniforme. Posons :

$$dQ = Xdx + \Theta dT, \quad dU = dQ - pdv = dQ - p \left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial T} dT \right).$$

Appliquons les principes, c'est-à-dire écrivons que dU et $dS = dQ : T$ sont des différentielles exactes.

$$\begin{aligned} dU &= \left(X - p \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx + \left(\Theta - p \frac{\partial v}{\partial T} \right) dT, \\ \frac{\partial X}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial x} &= \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial T}; \\ dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{X}{T} dx + \frac{\Theta}{T} dT, \quad X = T \left(\frac{\partial X}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right); \\ \frac{\partial U}{\partial x} &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial T} \right) - p \frac{\partial v}{\partial x}. \end{aligned}$$

Nous connaissons ainsi la dérivée partielle de U par rapport à x ; la fonction U est donc :

$$U = U_0 + \int_{x_0}^x \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial T} \right) - p \frac{\partial v}{\partial x} \right] dx, \quad (1)$$

où U_0 est une fonction de la température seule. La solution bien connue est de la forme :

$$U_0 = \int_{T_0}^T \left[\Theta_0 - \left(p \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0 \right] dT + U'_0,$$

expression dans laquelle U_0 est une constante, Θ_0 et $\left(p \frac{\partial v}{\partial T}\right)_0$ les valeurs que prennent ces fonctions quand on y fait $x = x_0$. Les constantes x_0 et T_0 sont quelconques.

Il est dans la formule une constante U_0 à laquelle on peut attribuer une valeur quelconque; la valeur absolue de U est donc inconnue, ses variations seules sont connues.

Ces formules prouvent qu'il suffit de connaître la relation qui existe entre p , v , x et T , et aussi pour une valeur particulière $x = x_0$, Θ en fonction de T , pour que le calcul de U soit possible. En particulier si on pose $x = p$, la formule devient :

$$U = U_0 + \int_{p_0}^p - \left(T \frac{\partial v}{\partial T} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp. \quad (2)$$

Si on pose $x = v$, la formule devient :

$$U = U_0 + \int_{v_0}^v \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) dv. \quad (3)$$

22. Détermination de l'échelle absolue des températures à l'aide d'une échelle quelconque. — Soit maintenant t une fonction quelconque de T .

Appliquons les deux principes à la relation :

$$dQ = c dt + l dv.$$

$c dt + l dv - p dv$ est une différentielle exacte. D'où :

$$\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}.$$

$\frac{c}{T} dt + \frac{l}{T} dv$ est une différentielle exacte. D'où :

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{l}{T} \frac{dT}{dt}.$$

Comparant les deux résultats, il vient :

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{l} \frac{\partial p}{\partial t} dt,$$

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{1}{l} \frac{\partial p}{\partial t} dt,$$

équation qui définit la température absolue.

Prenons par exemple un thermomètre à anhydride sulfureux sous les états gazeux et liquide en présence, et soit par convention la température t représentée numériquement par la pression. L'équation précédente devient :

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{p_0}^t \frac{dp}{l}, \quad \text{puisque} \quad \frac{\partial p}{\partial t} = 1.$$

Or par définition : $l = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t$; c'est la quantité de chaleur absorbée, quand le volume croît à température constante. Soit L la chaleur de vaporisation, v_2 et v_1 les volumes spécifiques de l'anhydride gazeux et liquide : $L = l(v_2 - v_1)$. D'où enfin :

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{(v_2 - v_1) dp}{L} = \int_{p_0}^p \frac{(v_2 - v_1) dp}{L}.$$

Ces résultats reviennent à dire que *l'on peut calculer les températures absolues sans jamais se servir de thermomètre à la seule condition de pouvoir définir arbitrairement une échelle de température, et d'admettre l'existence d'une fonction de cette température arbitraire, servant de facteur intégrant à la différentielle dQ* ; ce qui est le principe de Carnot.

Ainsi la pression p , servant d'échelle de température, est fournie par un manomètre; les volumes spécifiques sont mesurés indépendamment de tout thermomètre. Quant à la chaleur de vaporisation, on peut la déterminer en unités mécaniques sans employer de thermomètre. Par exemple, on détermine le nombre de grammes de glace qui fondent quand on fournit un nombre connu d'ergs; on détermine ensuite le nombre de grammes qui fondent quand on utilise la chaleur L .

Ces quantités déterminées, on peut calculer T à un facteur constant près.

Nous insistons parce que bien des physiciens s'imaginent encore que l'échelle absolue a quelque chose de conventionnel, et qu'en définitive on ne peut que repérer les températures. On vient de voir que les températures sont, à un *facteur constant près*, absolues au sens strict du mot.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DES GAZ

23. **Définition du gaz parfait.** — Le gaz parfait est défini par deux conditions échelonnées :

1° D'une manière générale, l'énergie interne d'un corps est une fonction de toutes les variables indépendantes qui fixent l'état du corps. Le gaz parfait jouit *par définition* de la propriété suivante : *son énergie interne U est une fonction de la température seule.* Nous avons montré (§ 64 du Cours de Mathématiques) que cette condition est très sensiblement réalisée pour les gaz réels suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction.

On a généralement :

$$dU = dQ - d\mathcal{C} = l dv + c dt - p dv = \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) dv + c dt.$$

Donc pour un gaz parfait on a :

$$dU = c dt,$$

où c est une fonction de la température seule;

$$l = T \frac{\partial p}{\partial t} = p, \quad p\psi(v) = T,$$

où ψ est une fonction arbitraire du volume.

Supposons que le gaz se dilate à volume constant : soit p_0 et T_0 une pression et une température particulières. On a :

$$p_0 \psi(v) = T_0, \quad p\psi(v) = T; \quad \text{d'où :}$$

$$p = p_0 \frac{T}{T_0} = p_0 \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right) = p_0 (1 + \alpha t),$$

en posant : $t = T - T_0, \quad \alpha = 1 : T_0.$

Donc si le corps obéit à l'hypothèse de Joule, c'est-à-dire si son énergie interne ne dépend que de la température, le coefficient de dilatation sous volume constant est une constante absolue, indépendante de la nature du corps.

2° Parmi les fonctions $\psi(v)$ arbitraires, on pourrait choisir la forme simple :

$$\psi(v) = \frac{1}{R}(v - \varphi); \quad \text{d'où : } p(v - \varphi) = RT.$$

Les courbes représentant les isothermes quand on prend pour coordonnées le produit $p v$ et la pression p , sont des droites inclinées; nous savons que telle est bien leur forme pour les gaz aux pressions élevées (fig. 5).

Le gaz est dit parfait, si la constante φ est nulle; on a $p v = RT$, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sont satisfaites.

Si le gaz est parfait, on a : $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$; $\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T$ est identiquement nul. Donc la chaleur spécifique C est comme c une fonction de la température seule. On a (§ 16) :

$$C - c = T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}; \quad \text{or : } \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p}, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v}.$$

D'où : $C - c = R$. C'est une constante.

Ainsi les principes de la Thermodynamique permettent de prouver que pour les gaz parfaits :

1° C et c ne sont fonction que de la température; ce ne sont pas nécessairement des constantes;

2° $C - c$ est une constante; donc on a généralement :

$$C = f(t) + R, \quad c = f(t).$$

Nous avons trouvé directement ce résultat au § 66 du Cours de Mathématiques.

Il faut rétablir le nombre A (§ 7) si les quantités de chaleur ne sont pas exprimées dans le système CGS.

24. Expressions de l'énergie interne, de l'entropie, des potentiels thermodynamiques. — Nous admettons *comme résultat très approché d'expérience* que c est constant pour les gaz parfaits.

On aura donc : $U = U_0 + c(T - T_0)$.

D'ailleurs : $l = T \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{TR}{v} = p$,

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{c}{T} dt + p \frac{dv}{T} = \frac{c}{T} dt + R \frac{dv}{v}.$$

$$S = S_0 + c \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{v}{v_0}.$$

Comme ces quantités ne sont connues qu'à une constante près, nous écrirons pour simplifier :

$$\begin{cases} U = Y_0 + cT. \\ S = \Sigma_0 + c \log T + R \log v. \end{cases}$$

Dans le système du kilogrammètre et de la grande calorie, les formules précédentes, appliquées à la masse moléculaire (en kilogrammes) du gaz considéré, deviennent pour tous les gaz diatomiques presque parfaits (§ 65 et 66 du Cours de Mathématiques) :

$$U = \Upsilon_0 + 4,86 T,$$

$$S = \Sigma_0 + 4,86 \log T + 2 \log v.$$

Calculons le potentiel thermodynamique Φ .

$$\Phi = U - TS + pv = \Upsilon_0 + cT - T\Sigma_0 - cT \log T - RT \log v + RT.$$

Prenons pour variables p et T .

En vertu de la relation $C - c = R$, on a :

$$\Phi = RT \log p - CT \log T + \alpha T + \beta,$$

où α et β sont deux constantes.

25. Adiabatique des gaz parfaits. — Puisque $l = p$, l'adiabatique des gaz parfaits est définie par la relation :

$$dQ = cdT + pdv = 0.$$

D'ailleurs : $pv = RT = (C - c)T$.

On tire de là, en posant $\gamma = C : c$,

$$\gamma \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0, \quad pv^\gamma = C^{te}.$$

Détermination de γ . — Produisons *adiabatiquement* ($dQ = 0$) à partir d'un volume v et d'une pression p , un petit accroissement de volume Δv . La pression croît de :

$$\Delta p_q = -\gamma \cdot p \frac{\Delta v}{v}.$$

A partir de la même pression et du même volume, produisons *isothermiquement* la même variation de volume Δv . Il en résulte une

variation de pression : $\Delta p_i = -p \frac{\Delta v}{v}$.

D'où la relation : $\gamma = \Delta p_q : \Delta p_i$.

C'est la formule annoncée au § 67 du Cours de Mathématiques. Le résultat précédent n'est pas subordonné à une forme particulière des courbes adiabatique et isotherme. Nous verrons plus loin qu'il est absolument général. Nous décrirons alors la méthode expérimentale de détermination du rapport $C : c$ (§ 39).

26. Refroidissement dans la détente adiabatique. — De l'équation $pv^\gamma = C^{te}$ et de la relation $pv = RT$, caractéristique des gaz parfaits, on tire :

$$T \cdot v^{\gamma-1} = K, \quad T = K' \cdot p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}};$$

où K et K' sont des constantes.

Par exemple soit :

$$\gamma = 1,41, \quad (\gamma - 1) : \gamma = 0,291.$$

Soit $T_0 = 300^\circ$ la température *absolute* du gaz supposé parfait.

Supposons d'abord que sa pression diminue de moitié; calculons la température finale. On a :

$$T_0 : T_1 = 2^{0,291} = 1,22; \quad T_1 = 246.$$

Le refroidissement est de 54° . On s'explique ainsi les condensations de vapeur qui se produisent dans l'air humide, quand il remonte les pentes des hautes montagnes. (Comparez le § 72 et le § 193 du Cours de Seconde.)

Inversement supposons une brusque compression qui amène le volume au dixième de sa valeur, comme dans le briquet à air.

$$T_1 : T_0 = 10^{0,291} = 1,95, \quad T_1 = 585^\circ.$$

L'échauffement est de 285° . On s'explique que l'amadou prenne feu pour des compressions de cet ordre.

27. Exemple numérique. Énergie emmagasinée dans un réservoir d'air comprimé. — Il est intéressant de calculer le nombre de kilogrammètres que représente un certain volume d'air comprimé, pour expliquer la faillite des espérances qu'on a trop souvent fondées sur ce mode d'emmagasinage de l'énergie.

On possède 1 mètre cube d'air à 0° et à 25 atmosphères; on demande l'énergie utilisable par détente jusqu'à une atmosphère, soit isotherme, soit adiabatique.

DÉTENTE ISOTHERME.

$$\mathfrak{C} = \int_{p_0}^{p_1} p dv = \int_{p_1}^{p_0} v dp = RT \log \frac{p_0}{p_1}, \quad \text{en posant : } pv = RT.$$

La constante RT est ici donnée par la condition que pour $v = 1^{\text{m}^3}$, $p = 25 \times 10330$ kilogrammes par mètre carré.

$$\mathfrak{C} = 25 \times 10330 \times \log \text{nép } 25 = 831\,300 \text{ kilogrammètres.}$$

\mathfrak{C} représente le travail total. Le travail utilisable est bien moindre, car il a fallu repousser l'atmosphère. Le travail de *contrepression* est égal à la pression 10330 multipliée par l'accroissement de volume qui est de 24^{m^3} ; $24 \times 10330 = 248\,000$.

Le travail disponible est 583 300 kilogrammètres, soit 2,16 chevaux-vapeur-heure.

DÉTENTE ADIABATIQUE.

Posons $\gamma' = c : C = 0,71$; l'équation de l'adiabatique est $vp^{\gamma'} = R_1$.

$$\begin{aligned} \mathfrak{C} &= \int_{p_0}^{p_1} p dv = - \int_{p_0}^{p_1} \gamma' \cdot v dp = - R_1 \gamma' \cdot \int_{p_0}^{p_1} p^{-\gamma'} dp \\ &= - \frac{R_1 \gamma'}{1 - \gamma'} \left[p^{1-\gamma'} \right]_{p_0}^{p_1}. \end{aligned}$$

La constante R_1 se détermine par la condition que pour

$$v_0 = 1, \quad p = p_0; \quad R_1 = p_0^{\gamma'}.$$

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{R_1 \gamma'}{1 - \gamma'} \cdot (p_0^{1-\gamma'} - p_1^{1-\gamma'}) = \frac{\gamma'}{1 - \gamma'} \cdot p_0^{\gamma'} \cdot p_0^{1-\gamma'} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{1-\gamma'} \right] \\ &= 2,45 \times 10\,330 \times 25 \left[1 - 25^{-0,29} \right]. \end{aligned}$$

Or $1 - 25^{-0,29} = 0,607$. D'où $\zeta = 384\,000$.

Il faut encore défalquer le travail de contrepression; le volume v_1 est donné par la relation $v_1 = v_0 \cdot 25^{\gamma'} = 9^{\text{m}^3}, 83$. L'accroissement est de $8^{\text{m}^3}, 83$. Le travail de contrepression est donc :

$$8,83 \times 10\,330 = 91\,200 \text{ kilogrammètres.}$$

Le travail disponible est 292'800 kilogrammètres, soit 1,08 cheval-vapeur-heure.

Conclusions. — Ce calcul montre quel encombrement représentent les réservoirs pour quelle petite puissance emmagasinée. On est conduit pratiquement à comprimer l'air à 60 atmosphères et davantage. Pour éviter un refroidissement trop grand dans la détente (qui amène l'obstruction des tuyaux quand l'air n'est pas rigoureusement sec) et augmenter le travail disponible, non seulement on réchauffe l'air de manière que la détente soit isotherme, mais on le surchauffe. Il traverse des tubes qu'entoure un foyer.

28. Transformation d'un gaz suivant un parcours irréversible. — Le long d'un *parcours réversible*, le gaz surmonte toujours une résistance précisément égale à sa pression propre p . Supposons au contraire que la pression extérieure p' soit *plus petite* que la pression p : le *parcours devient irréversible*.

On ne peut plus en général savoir ce qui se passe à chaque instant; on peut seulement, grâce à *certaines hypothèses*, calculer l'état final. Le gaz en effet acquiert pendant l'opération de l'énergie cinétique qui se transforme de nouveau intégralement en chaleur à la fin de l'opération.

Quand le gaz passe du volume v_1 initial au volume v_2 final, en agissant contre la pression extérieure p' , il accomplit un travail

$$\int_{v_1}^{v_2} p' dv.$$

On lui fournit une quantité de chaleur Q_1^2 . Soient p_1, t_1 sa pression et sa température au début; p_2, t_2 les mêmes quantités à la fin, quand l'énergie cinétique a disparu. L'énergie interne U_1 au commencement et U_2 à la fin ne dépendent que de ces quantités et non des états intermédiaires. On doit écrire :

$$Q_1^2 = U_2 - U_1 + \int_{v_1}^{v_2} p' dv. \quad (1)$$

On remarquera que les valeurs p' sont arbitrairement imposées : elles ne sont pas fonction déterminée du volume et de la température. Bien entendu, on doit supposer : $p'_1 < p_1$, $p'_2 = p_2$.

29. Écoulement des gaz. Généralisation du théorème de Bernoulli. — Le problème rentre dans les parcours irréversibles; toutefois, nous voulons déterminer, non plus l'état final après que l'énergie cinétique est complètement retransformée en chaleur, mais cette énergie cinétique elle-même, quand l'état permanent est atteint.

Reprenons le raisonnement du § 53 de la Première partie du Cours.

Soient δ_1 et δ_2 les poids spécifiques, $v_1 = 1 : \delta_1$ et $v_2 = 1 : \delta_2$, les volumes spécifiques du fluide en ABCD et A'B'C'D' (fig. 4). Quand le poids dm se déplace de ABCD en A'B'C'D', la pesanteur accomplit un travail $(z - z')dm$.

Les pressions extérieures, p_1 en G et p_2 en G', accomplissent un travail :

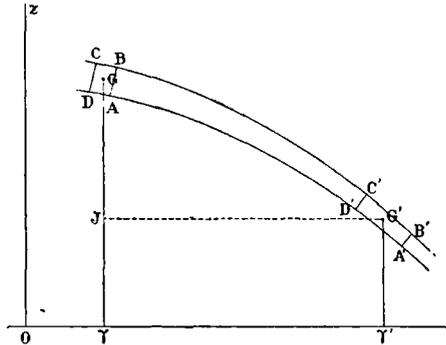


Fig. 4.

$$p_1 s_1 \cdot \overline{AD} - p_2 s_2 \cdot \overline{A'D'} = \left(\frac{p_1}{\delta_1} - \frac{p_2}{\delta_2} \right) dm = (p_1 v_1 - p_2 v_2) dm. \quad (1)$$

Enfin le poids dm absorbe une quantité de chaleur $Q_1^2 dm$.

Ces travaux positifs augmentent l'énergie interne et l'énergie cinétique. Soit U l'énergie interne de l'unité de poids, V_1 et V_2 les vitesses en G et G'; on a :

$$(z - z') + p_1 v_1 - p_2 v_2 + Q_1^2 = U_2 - U_1 + \frac{1}{2g} (V_2^2 - V_1^2). \quad (2)$$

Il n'y a dans cette équation¹ qu'une hypothèse : nous pouvons trouver deux sections droites pour lesquelles les vitesses de tous les filets sont sensiblement parallèles.

D'une manière générale, nous avons :

$$Q_1^2 = U_2 - U_1 + \bar{C}_1^2,$$

où \bar{C}_1^2 est la somme des travaux effectués contre les forces extérieures,

¹ Nous l'utilisons plus loin (§ 36) pour interpréter une expérience célèbre. Dans cette expérience, le travail de la pesanteur est nul, $z = z'$; on ne fournit pas de chaleur, $Q_1^2 = 0$; enfin on s'arrange pour que l'énergie cinétique reste nulle, $V_2 = V_1 = 0$. L'équation devient : $p_1 v_1 - p_2 v_2 = U_2 - U_1$. (Voir aussi § 237.)

abstraction faite des travaux déjà évalués. Nous pouvons éliminer de l'équation (2) les termes où entre la température :

$$(z - z') + p_1 v_1 - p_2 v_2 + \mathfrak{C}_1^2 = \frac{1}{2g} (V_2^2 - V_1^2).$$

L'incertitude porte sur l'évaluation du travail \mathfrak{C}_1^2 . Chaque portion du fluide en se dilatant surmonte une résistance égale à sa propre pression ; nous admettons que tout se passe comme s'il était entouré d'une enveloppe qu'il repousse. Nous poserons donc :

$$\mathfrak{C}_1^2 = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

L'action de la pesanteur à laquelle correspond le terme $z - z'$ est généralement négligeable.

Limitons-nous au cas où la section en G est beaucoup plus grande que la section en G' ; V_1 est donc négligeable devant V_2 . L'équation à étudier prend la forme :

$$\frac{V_2^2}{2g} = p_1 v_1 - p_2 v_2 + \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Elle montre d'abord que la vitesse V_2 dépend de la loi suivant laquelle varie la pression quand on passe de v_1 à v_2 , ou, si l'on veut, de la manière dont on introduit à chaque instant la chaleur.

30. Écoulement d'un gaz sans introduction ni soustraction de chaleur. — Le gaz passe d'un réservoir A, où la pression p_1 est maintenue constante, dans un réservoir B où la pression p_2 est aussi maintenue constante, à travers un orifice de section σ percé dans la paroi qui sépare les réservoirs. Il se forme une veine dans laquelle la pression diminue de p_1 à p_2 . La vitesse, petite dans la section où la pression est p_1 , croît et atteint sa valeur maxima V là où la pression devient p_2 .

En vertu des hypothèses qu'il n'y a ni introduction ni soustraction de chaleur et que la détente est adiabatique (§ 29), nous devons calculer l'intégrale par la condition :

$$pv^\gamma = C^{\text{te}}, \quad \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dv}{v} = 0.$$

L'intégration faite, éliminons p et v au moyen de l'équation :

$$pv = RT;$$

$$\text{il reste :} \quad \frac{V^2}{2g} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \quad (1)$$

Éliminons T_2 au moyen de l'équation (§ 26) :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}};$$

il vient :

$$V = V' \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}} \sqrt{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}}, \quad V' = \sqrt{g\gamma RT_1}. \quad (2)$$

La vitesse V' est celle du son à la température T_1 . On a en effet

$$(I, \S 72) : \quad V' = \sqrt{\frac{gP_0}{D_0} \gamma (1 + \alpha t_1)} = \sqrt{\frac{gP_0}{D_0} \gamma \frac{T_1}{T_0}},$$

où D_0 est le poids spécifique à la pression p_0 et à la température centigrade 0° (température absolue T_0). Comme nous calculons sur l'unité de poids, on a la relation $p_0 : D_0 T_0 = R$.

La dépense en volume à travers un orifice de section σ serait $Q = V\sigma$, s'il n'y avait pas contraction. Ici comme pour les liquides la veine est conique à sa sortie, et l'aire σ' de la section contractée est plus petite que σ . Or c'est pour cette section que les vitesses des différents filets deviennent sensiblement parallèles, et par conséquent que les hypothèses sur lesquelles repose la formule sont satisfaites. On a donc :

$$Q = V\sigma'.$$

La dépense en poids est :

$$P = Q\delta_2 = V\sigma'\delta_2,$$

où δ_2 est le poids spécifique à la pression p_2 .

REMARQUE. — Si le gaz pendant sa sortie se réchauffe au contact de la paroi de manière à conserver une température invariable, il faut calculer l'intégrale par la condition $pv = RT$. On trouve aisément :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2, \quad V = V' \sqrt{\frac{2}{\gamma}} \sqrt{\log \frac{p_1}{p_2}}.$$

Mais cette hypothèse est très loin de la vérité.

31. Conséquences de la formule correctement interprétée.

— Si l'on suppose que la pression dans la section contractée, pour laquelle seule les calculs sont corrects, est égale à la pression dans le réservoir B, on trouve pour la vitesse de rentrée dans le vide (vitesse avec laquelle le gaz arrive par un orifice en mince paroi dans une capacité où le vide est absolu) :

$$V' \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}} = 2,21 \cdot V',$$

soit 735 mètres pour l'air dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Mais cette hypothèse amène une conséquence évidemment absurde. Calculons en effet la dépense en poids :

$$P = V\sigma'\delta_2 = V'\sigma'\delta_1 \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}} \sqrt{\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right] \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{2}{\gamma}}};$$

P s'annule pour $p_1 = p_2$, ce qui est évident; mais P s'annule aussi pour $p_2 = 0$, ce qui est absurde. Il passe par un maximum pour

$$p_2 = 0,522p_1.$$

Donc, il est impossible d'imaginer que la pression dans la section contractée soit égale, *même approximativement*, à la pression dans le réservoir B.

On démontre que la pression dans la section contractée est précisément celle qui, d'après le calcul précédent, donne la dépense maxima en poids.

Donc la pression dans la section contractée est égale à p_2 quand $p_2 > 0,522p_1$; mais elle est égale à $0,522p_1$, et par conséquent indépendante de p_2 , quand $p_2 < 0,522p_1$. De sorte que la vitesse V de rentrée dans le vide ne tend pas vers $2,21V'$, mais vers $0,91V'$, soit 304 mètres pour l'air dans les conditions ordinaires.

On conçoit quelles erreurs d'interprétation permettait l'ignorance de cette proposition. Soient par exemple $p_1 = 760$ millimètres de mercure et $p_2 = 5$ millimètres. On calculerait δ_2 pour la pression 5 millimètres.

Pour une dépense P mesurée, on serait conduit à une vitesse V beaucoup trop grande. En effet, d'après la proposition énoncée, la pression dans la section contractée est, non pas 5 millimètres, mais $760 \times 0,522 = 397$ millimètres; la densité calculée par la formule

$$pv^\gamma = p\delta^{-\gamma} = C^te,$$

serait donc évaluée dans la section contractée $(397 : 5)^{0,7} = 21$ fois trop faible; la vitesse calculée V serait 21 fois trop grande.

En résumé, la formule est expérimentalement vérifiée pourvu qu'on l'applique correctement.

Il est d'ailleurs nécessaire de bien préciser les conditions des expériences pour ne pas être surpris par les résultats. Ainsi l'écoulement se faisant en paroi mince, entre un réservoir à pression constante et l'atmosphère, un thermomètre placé à quelque distance de l'orifice se refroidit comme le veut la formule (1). Mais si l'on dispose la boule du thermomètre dans un tube conique de gutta-percha formant entonnoir, de manière qu'il ne reste entre la boule et le tube qu'un passage très étroit, l'air qui s'y engage perd sa force vive, s'échauffe et échauffe le thermomètre.

32. Application de la formule de l'écoulement des gaz. Comparaison avec la Théorie cinétique. — La vitesse V' du son est en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz. D'après la formule (2) du § 30, il doit en être de même de la vitesse V d'écoulement, et par conséquent du débit en volume Q.

Sur ce résultat repose une méthode fournissant les densités relatives des gaz (Bunsen), par la comparaison des temps nécessaires

pour qu'un volume, toujours le même, des différents gaz s'écoule dans les mêmes conditions de pression à travers un orifice percé en paroi mince. Ces temps sont proportionnels à la racine carrée des densités.

Dans la Théorie cinétique, on considère les gaz comme constitués par des molécules animées d'une vitesse *fonction de la température*. Les chocs des molécules sur la paroi produisent la pression. Si nous supposons de l'air renfermé dans un réservoir mis en rapport avec un récipient vide, la vitesse d'écoulement ne peut pas être supérieure à la vitesse des molécules. Or la théorie indique pour l'air à 0° une vitesse de 485 mètres à la seconde (§ 214); la vitesse d'écoulement ne peut donc dépasser cette valeur; il n'y a jusqu'à présent aucun désaccord entre cette condition et les résultats de l'expérience bien interprétée.

GAZ RÉELS

33. Insuffisance de l'équation $pv = RT$. — L'équation $pv = RT$ conduit à un volume nul pour une pression croissant indéfiniment. Or on sait depuis longtemps que les gaz réels, tels que l'acide carbonique, qui sont pour des pressions relativement petites plus compressibles que ne l'indique la loi de Mariotte, deviennent moins compressibles pour de très fortes pressions. Il est naturel de penser que le volume tend alors vers une limite φ qu'on appelle le *covolume*, et qui est en relation simple avec le volume occupé réellement par les molécules du corps, un multiple par exemple. L'équation plus générale qu'on a d'abord admise est donc :

$$p(v - \varphi) = RT.$$

Mais les molécules des corps ne sont pas nécessairement si éloignées les unes des autres qu'elles ne puissent exercer les unes sur les autres une attraction non négligeable devant la pression extérieure. Les forces qui réellement poussent les molécules les unes vers les autres équivalent vraisemblablement : 1° à la pression extérieure p , 2° à une *pression dite interne* π . On a donc généralisé une seconde fois la formule qui est devenue :

$$(p + \pi)(v - \varphi) = RT.$$

L'évaluation de cette pression π est singulièrement difficile; il est cependant certain qu'elle doit diminuer à mesure que le volume augmente et tendre vers 0 quand le volume tend vers l'infini. Il n'est pas absurde de penser qu'elle varie avec la température. Nous reviendrons d'ailleurs là-dessus au chapitre IX, à propos de la Théorie cinétique des gaz.

D'ailleurs si tous les gaz, pour des températures assez élevées et

des pressions pas trop grandes, se rapprochent de l'état parfait, il est raisonnable de considérer R comme une constante absolue indépendante de leur nature particulière, pourvu qu'on opère sur les masses moléculaires.

Ces considérations légitiment les formules généralement admises.

34. Formule de Clausius. — Parmi celles-ci, nous en choisissons une suffisamment générale et cependant se prêtant pour la discussion à des calculs faciles. Elle est due à Clausius :

$$\left[p + \frac{a}{T(v+b)^2} \right] (v - \varphi) = RT. \quad (1)$$

Nous opérons sur l'unité de masse.

1° Pour des pressions élevées, quelle que soit la température, et pour des pressions quelconques, si la température est élevée, le premier terme entre crochet se réduit à p ; on a très sensiblement $v(v - \varphi) = RT$. Les isothermes sont donc des hyperboles équilatères asymptotes à l'axe des volumes et à la droite $v = \varphi$. A une pression nulle correspond un volume infini; quand la pression croît indéfiniment, le volume tend vers la limite φ qu'on appelle *covolume*.

Si nous prenons pour fonction le produit $P = pv$, l'équation précédente se met sous la forme :

$$P = p\varphi + RT;$$

les isothermes sont des droites parallèles. C'est ce que représente la partie droite de la figure 44 du Cours de Mathématiques que nous reproduisons ici (fig. 5) (pressions élevées); c'est ce qui tendrait à avoir lieu pour toutes les pressions, si on considérait les températures suffisamment élevées.

L'ordre de grandeur du covolume φ est environ le millième du volume du gaz à 0° et sous la pression atmosphérique. Voici quelques covolumes exprimés comme il vient d'être dit :

Gaz.	H	CO ²	C ² H ⁴	Az	O.
Covolumes en millièmes.	0,89	0,87	0,97	1,36	0,89.

2° Pour des pressions très faibles, de l'ordre du dixième ou du centième d'atmosphère, le volume devient très grand; l'équation se réduit à $P = pv = RT$. Dans le plan des p, v , les extrémités des isothermes vers l'axe des p sont des fragments d'hyperboles équilatères. Dans le plan de P, p , les isothermes deviennent des droites horizontales : elles aboutissent donc normalement à l'axe des P . C'est ce qu'on verrait pour les isothermes supérieures à l'isotherme critique dans la figure, si les courbes étaient prolongées jusqu'à l'axe des ordonnées.

3° Pour les pressions moyennes et les températures ordinaires, la discussion est à la fois plus difficile et plus intéressante. Alors intervient le second terme du crochet, qu'on désigne sous le nom de *pression interne*. Il représente ce que les attractions mutuelles des molé-

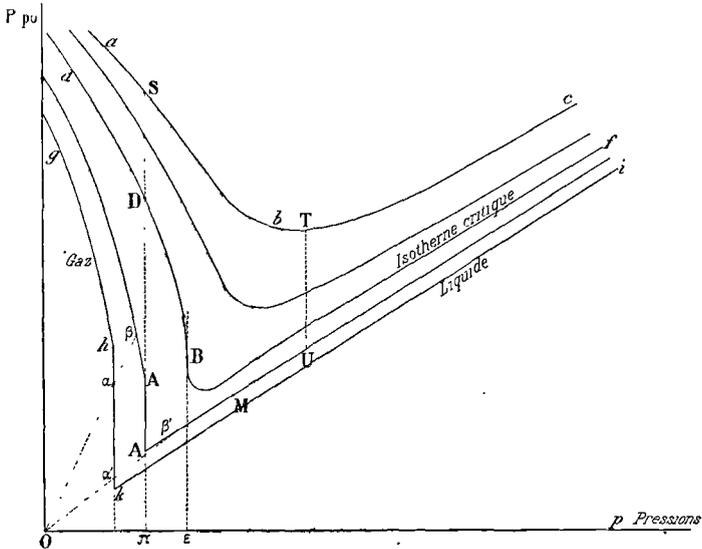


Fig. 5.

cules du gaz ajoutent à la pression extérieure. Il est négligeable seulement quand la pression extérieure est très grande, ou quand le volume et la distance des molécules sont tels que les attractions deviennent elles-mêmes négligeables. C'est en d'autres termes ce que nous disons au paragraphe précédent.

Si nous donnons une température et une pression, l'équation qui détermine v est du troisième degré : donc il y a une ou trois racines réelles. Une discussion qui ne présente rien de particulier prouve que la courbe a , dans les conditions ici précisées, la forme représentée par la figure $ABCDEF$ (fig. 6). Il semble au premier abord qu'une telle courbe n'ait aucun rapport avec les faits; une étude plus attentive prouve le contraire.

L'isotherme réelle a la forme $ABDEF$: la droite BDF correspondant à la liquéfaction, c'est-à-dire à un mélange hétérogène de liquide et de vapeur. Nous reviendrons plus loin sur l'étude de ces mélanges. Dans ces conditions, que peut signifier la partie pointillée $FEDCB$?

Nous savons qu'il peut exister un retard à la liquéfaction pour une vapeur rigoureusement sèche. Si à température constante T nous

refroidissons suivant GF une vapeur non saturée, nous pouvons dépasser le point F suivant une courbe FE : nous pouvons conserver de la vapeur à température T et à une pression *supérieure* à la pression p_0 correspondant à l'équilibre de la vapeur et du liquide à la température T. Donc la branche FE n'a rien d'imaginaire : elle correspond à des phénomènes parfaitement réels.

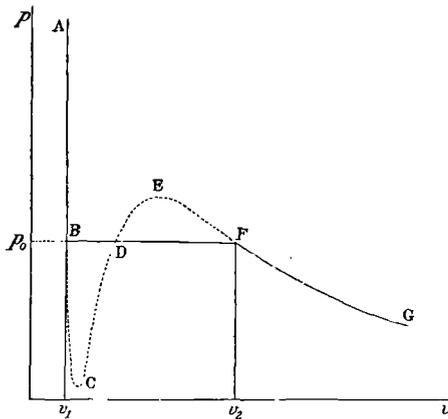


Fig. 6.

De même la branche BC correspond aux retards à la vaporisation. La formule indique donc deux limites E et C pour ces retards. Quant à la branche CDE, elle correspond à des états d'équilibre instables et irréalisables, puisqu'ils sont tels que la pression augmenterait en même temps que le volume ¹.

4° Reste à placer, par rapport à la courbe continue, la droite qui figure la liquéfaction. Concevons :

1° que le corps passe par voie réversible de l'état de liquide B à l'état de vapeur F suivant la droite BDF, c'est-à-dire en formant des mélanges non homogènes de liquide et de vapeur ;

2° qu'il revienne à l'état liquide, également par voie réversible, suivant la courbe FEDCB, présentant une succession d'états homogènes. Assurément la seconde opération est irréalisable ; *mais il n'est pas absurde de la supposer réalisée.*

Nous avons parcouru un cycle fermé isotherme ; l'application du principe de Carnot donne la condition (§ 9) :

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = 0.$$

Donc le travail extérieur est nul : la droite BDF doit déterminer deux aires égales BCD et DEF. La condition analytique est :

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1).$$

¹ On sait qu'à cause des retards à la vaporisation, il est possible d'obtenir des liquides supportant une traction uniforme. Quand un tube barométrique complètement rempli de mercure propre est placé verticalement, il se peut que le mercure reste suspendu dans le tube, *même pour une hauteur supérieure à 760 millimètres.* L'expérience réussit encore quand au-dessus du mercure se trouve de l'eau bien purifiée. Donc la courbe BCD peut descendre au-dessous de l'axe des volumes pour certains corps et pour des températures suffisamment basses ; elle correspond alors en partie à des pressions négatives.

5° L'isotherme critique est celle pour laquelle la boucle BCDEF se réduit à un point, ou, si l'on veut, pour laquelle la courbe présente une tangente d'inflexion horizontale.

Il faut écrire : $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$, conditions qui, avec l'équation (1), fournissent la température Θ , la pression p_c et le volume v_c critiques.

En ayant le soin de mettre l'équation (1) sous la forme :

$$p = \frac{RT}{v - \varphi} - \frac{a}{T(v + b)^2},$$

les dérivations sont faciles et on trouve aisément :

$$v_c = 3\varphi + 2b, \quad \Theta = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{a}{R} \frac{1}{\varphi + b}}, \quad p_c = \sqrt{\frac{1}{216} \frac{aR}{(\varphi + b)^3}}.$$

33. **Détente d'un gaz réel sans travail extérieur.** — D'une manière générale (§ 23), la variation de l'énergie interne est :

$$dU = \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) dv + c dt.$$

Pour que le coefficient de dv soit nul, pour que l'énergie interne ne dépende que de la température, la relation $f(p, v, t) = 0$ doit être de la forme : $p\psi(v) = T$ (§ 23).

L'équation de Clausius ne satisfait pas à cette condition. On trouve aisément :

$$T \frac{\partial p}{\partial t} = p + \frac{2a}{T(v + b)^2}.$$

Quand un gaz réel se dilate à température constante et sans accomplir de travail extérieur, son énergie interne augmente donc de :

$$dU_1 = \frac{2a \cdot dv}{T(v + b)^2}.$$

Comme $a > 0$, si on ne lui fournit pas de chaleur, sa dilatation sans travail extérieur entraîne un refroidissement. *Il est important de ne pas confondre ce refroidissement, toujours très faible, avec le refroidissement pendant la détente adiabatique avec travail extérieur étudié au § 26 pour les gaz parfaits.*

On peut simplifier sans inconvénient l'expression de dU_1 , car b est très petit. Posons : $pv = RT$; il vient :

$$\frac{\Delta v}{(v + b)^2} = \frac{\Delta v}{v^2} = -\frac{\Delta p}{RT} + \frac{\Delta T}{Tv}.$$

La variation relative de température $\Delta T : T$ étant extrêmement petite, on peut négliger le second terme et poser simplement :

$$\frac{\Delta v}{v^2} = -\frac{\Delta p}{RT}.$$

Quand le volume passe de v_0 à v_1 , la pression varie de p_0 à p_1 ; à température constante, l'énergie interne varie très approximativement de :

$$\delta U_1 = 2a \cdot \frac{p_0 - p_1}{RT^2}.$$

36. Expérience de Joule et L. Kelvin pour mettre en évidence la variation de l'énergie interne quand le volume varie.

— Imaginons un tube AB faisant communiquer avec l'atmosphère (pression p_1) un réservoir plein de gaz à la pression p_0 . Pour que le gaz ne prenne qu'une vitesse négligeable, il doit traverser un tampon d'ouate comprimée CD. Considérons la masse de gaz occupant le volume v_0 avant le tampon : elle prend après le tampon le volume v_1 .

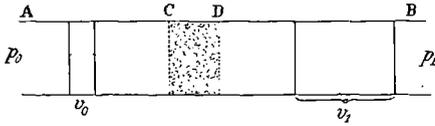


Fig. 7.

Elle accomplit contre le milieu extérieur un travail $p_1 v_1$, mais elle reçoit du gaz contenu dans le réservoir un travail $p_0 v_0$. Donc le travail qu'elle fournit en définitive est : $p_1 v_1 - p_0 v_0$.

Admettons que pendant la transformation on ne lui fournisse pas de chaleur; il suffit que le tube soit mauvais conducteur, en ébonite par exemple. Le principe de la conservation de l'énergie donne la condition (voir la note du § 29) :

$$dQ = dU + d\mathcal{E} = 0, \quad dU + d(pv) = 0,$$

$$\left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) dv + c dt + d(pv) = T \frac{\partial p}{\partial t} dv + c dt + v dp = 0.$$

Cette équation différentielle, jointe à l'équation caractéristique du gaz $f(p, v, t) = 0$, définit le faisceau des courbes de détente sans autre travail extérieur que celui qui provient de la non exactitude parfaite de la loi de Mariotte.

Ce ne sont pas des *adiabatiques*; d'après la définition du § 5, les adiabatiques sont définies par les équations :

$$f(p, v, t) = 0, \quad T \frac{\partial p}{\partial t} dv + c dt = 0.$$

D'une manière générale, le calcul de la détente est difficile; les approximations suivantes ne sont légitimes que si le refroidissement est petit.

Remplaçons les différentielles par des différences :

$$c \delta t = - 2a \cdot \frac{p_0 - p_1}{RT^2} - (p_1 v_1 - p_0 v_0).$$

Calculons la quantité entre parenthèses :

$$p_1 v_1 - p_0 v_0 = RT \left(\frac{v_1}{v_1 - \varphi} - \frac{v_0}{v_0 - \varphi} \right) - \frac{a}{T} \left[\frac{v_1}{(v_1 + b)^2} - \frac{v_0}{(v_0 + b)^2} \right];$$

soit approximativement :

$$\left(-RT\varphi + \frac{a}{T}\right) \frac{v_1 - v_0}{v^2} = \left(-\varphi + \frac{a}{RT^2}\right) (p_0 - p_1);$$

en vertu de la relation approximative :

$$\frac{v_1 - v_0}{v^2} = \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}.$$

$$\text{D'où enfin : } c\delta t = -\left(\frac{3a}{RT^2} - \varphi\right) (p_0 - p_1).$$

Il faut observer que la variation δt de température provient de deux causes :

1° une variation de l'énergie interne du fait de l'accroissement de volume, variation qui amène toujours un refroidissement ;

2° un travail extérieur $p_1v_1 - p_0v_0$ qui est tantôt positif, tantôt négatif, qui amènerait par conséquent, s'il agissait seul, soit un refroidissement, soit un échauffement.

Si le gaz est plus compressible que ne le veut la loi de Mariotte, $p_1v_1 > p_0v_0$. S'il est moins compressible, $p_1v_1 < p_0v_0$. Dans le premier cas, le refroidissement dû à la variation de l'énergie interne est augmenté; dans le second cas, il est diminué; il peut même arriver que le phénomène global soit un échauffement.

A la température ordinaire tous les gaz se refroidissent, à l'exception de l'hydrogène qui, beaucoup moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, s'échauffe. Mais opérons à des températures de plus en plus basses : l'hydrogène n'échappera pas à la règle commune. C'est vers -80° que se fait l'inversion. On s'explique que ce gaz puisse être liquéfié par un dispositif analogue à celui de Linde (§ 38) à la condition qu'on le refroidisse à -200° avant de le détendre.

37. Application numérique. Calcul pour l'acide carbonique. — En prenant pour unité de pression la pression atmosphérique, pour unité de volume le volume du gaz à 0° et sous la pression atmosphérique, Clausius trouve pour l'acide carbonique :

$$R = 0,00366, \quad a = 2,09, \quad \varphi = 0,00087, \quad b = 0,00095.$$

Transformons en CGS.

L'atmosphère vaut 1033 grammes = 1033×981 dynes = $1,013 \cdot 10^6$ dynes par centimètre carré.

Le gramme masse d'acide carbonique occupe à 0° et sous la pression atmosphérique un volume de :

$$1000 : 1,977 = 506 \text{ centimètres cubes,}$$

puisque le litre pèse $1^{\text{gr}},977$.

Donc R prend la nouvelle valeur :

$$R \times 1,013 \times 10^6 \times 506 = 1,876 \cdot 10^6.$$

φ devient 506 fois plus grand :

$$\varphi = 0,00087 \times 506 = 0,44.$$

b devient aussi 506 fois plus grand :

$$b = 0,00095 \times 506 = 0,48.$$

Enfin a prend la nouvelle valeur :

$$a \times 1,013 \times 10^6 \times 506^2 = 5,42 \cdot 10^{11}.$$

La chaleur spécifique C à pression constante (rapportée au gramme masse) est 0,194 ; la chaleur c à volume constant est (§ 40) :

$$0,194 : 1,29 = 0,150.$$

Rapportons-la au gramme masse et à l'erg. La petite calorie vaut :

$$0,425 \text{ kilogrammètres} = 4,25 \cdot 10^4 \text{ grammes centimètres}$$

$$= 4,25 \times 9,81 \times 10^6 \text{ ergs.}$$

La petite calorie vaut : $4,17 \cdot 10^7$ ergs.

La capacité calorifique c du gramme masse d'acide carbonique est donc :

$$0,150 \times 4,17 \times 10^7 = 6,255 \cdot 10^6 \text{ ergs.}$$

Nous avons maintenant tout ce qui est nécessaire pour appliquer la formule.

Supposons que la température soit 27° , $T = 300$ et que la pression varie d'une atmosphère :

$$p_0 - p_1 = 1,013 \cdot 10^6.$$

Le refroidissement est :

$$-\delta t = \left(\frac{3a}{RT^2} - \varphi \right) \frac{1,013 \cdot 10^6}{6,255 \cdot 10^6} = 1^\circ,49.$$

Ce nombre est de l'ordre de grandeur du nombre expérimental. A 20° la pression passant de 2 atmosphères à 1 atmosphère, Joule et L. Kelvin ont trouvé pour l'acide carbonique : $-\delta t = 1^\circ,15$.

Leurs expériences prouvent d'ailleurs, conformément à la formule, que l'abaissement de température est proportionnel à la chute de pression et approximativement en raison inverse du carré de la température absolue.

Le terme φ est d'ailleurs petit par rapport au terme $3a : RT^2$; dans les conditions précédentes, on a :

$$3a : RT^2 = 9,63, \quad \varphi = 0,44.$$

38. Machine de Linde. — *De l'air refroidi à une température suffisamment basse T_0 est détendu de la pression p_0 à la pression p_1 ; il se refroidit jusqu'à la température T_1 , et une partie passe à l'état liquide : tel est l'énoncé des opérations.*

Décrivons d'abord la machine, nous discuterons ensuite son fonctionnement. Nous donnons des nombres pour fixer les idées ; les

volumes d'air sont énoncés en mètres cubes à la pression et à la température ordinaires.

Le compresseur I d'alimentation prend à l'heure 20 mètres cubes à l'atmosphère et les envoie en A à la pression de 50 kilos. En A arrivent aussi par le tube BA 80 mètres cubes d'air à 50 kilos. Ces 100 mètres cubes (dont le volume actuel est environ 2 mètres cubes) sont refoulés par le compresseur II à la pression de 200 kilos.

Ils sont desséchés en C sur du chlorure de calcium, refroidis à -60° dans un réfrigérant à gaz ammoniac liquéfié, refroidis jus-

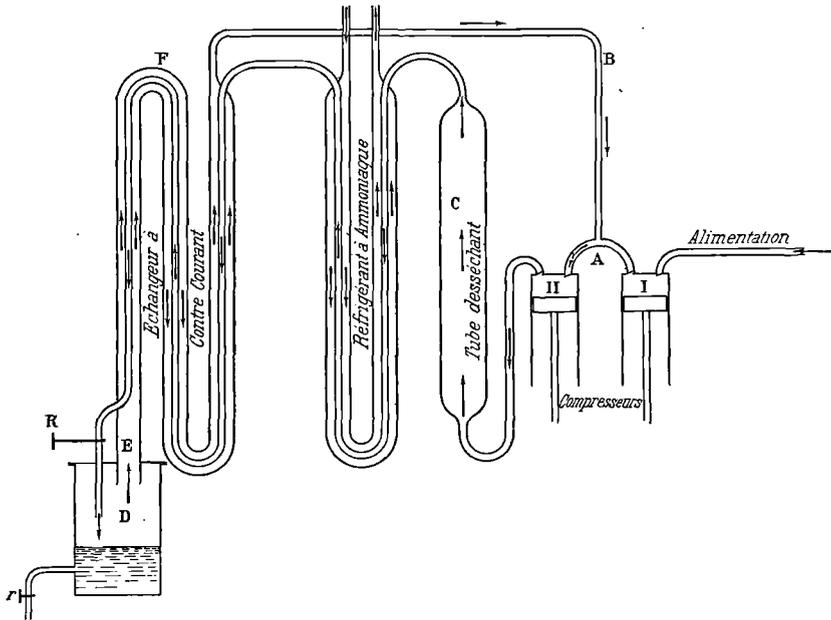


Fig. 8.

qu'à vers -100° dans un échangeur dont nous reparlerons, enfin détendus de 200 à 50 kilos par le robinet R. Dans le récipient D une partie se liquéfie : la température est alors voisine de -140° .

Ce qui n'est pas liquéfié revient par le tube E qui contient axialement le tube d'arrivée.

L'air qui reflue, et dont la température au sortir du vase D est environ -140° (température d'équilibre entre le liquide et la vapeur à la pression de 50 kilos), se réchauffe peu à peu en refroidissant le gaz qui va se détendre. En admettant que le système des tubes concentriques soit assez long et que la chaleur spécifique de l'air reste à peu près invariable, les températures des deux courants qui ont sensiblement même masse, seront égales en moyenne; c'est pourquoi

nous admettons une température $-(140 + 60) : 2 = -100^\circ$ pour le gaz un peu avant la détente, au niveau du robinet de détente R.

Après avoir joué son rôle de réfrigérant, l'air revient en A par le tube B et recommence son parcours.

L'air pris par le compresseur I sert à remplacer celui qui est liquéfié et celui qui est perdu par les joints.

Dans la figure schématique, nous avons négligé un serpentín placé immédiatement après le tube desséchant C, analogue à l'échangeur F et dont le tube annulaire est parcouru par le gaz de reflux. Voici son rôle.

Le gaz de reflux est encore très froid au sortir de F; il est à peu près à la température à laquelle le gaz de flux est porté par le réfrigérant à ammoniaque (-60°). D'autre part, la compression II chauffe considérablement; on utilise donc le froid du gaz de reflux pour ramener ce qui sort du compresseur à peu près à la température ordinaire, avant son arrivée dans le réfrigérant à ammoniaque.

Quand on veut de l'air liquide, on en soutire par le robinet r ; en passant de la pression de 50 kilos à la pression atmosphérique, une partie s'évapore. La chaleur latente de vaporisation (50 calories environ) est fournie par le liquide qui se refroidit à -191° , température d'ébullition à la pression atmosphérique.

En définitive, le problème se réduit bien à l'énoncé que nous avons donné : *de l'air refroidi vers -100° est détendu de 200 à 50 kilos; il se refroidit jusqu'à la température d'environ -140° , et une partie passe à l'état liquide.*

Le refroidissement dans la détente doit être attribué à ce que : 1^o le gaz n'obéit pas à la loi de Mariotte; 2^o son énergie interne dépend du volume et n'est pas seulement fonction de la température. Il semble donc qu'on puisse calculer le refroidissement par les formules du § 36. En fait, le phénomène est beaucoup plus compliqué. Nous en donnerons une idée quand nous aurons parlé de la détente des vapeurs saturées (§ 100).

39. Détermination expérimentale du rapport $\gamma = C : c$. — Nous avons démontré au paragraphe 16 la formule :

$$dQ = C \left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_p dv + c \left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_v dp.$$

Sur une adiabatique la condition $dQ = 0$ donne :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_q = - \frac{C}{c} \left[\left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_p : \left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_v \right].$$

De l'équation :

$$f(p, v, t) = 0, \quad \text{ou} \quad f'_p dp + f'_v dv + f'_t dt = 0,$$

nous tirons :

$$\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p : \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -\frac{f'_v}{f'_t} : \left(-\frac{f'_p}{f'_t}\right) = \frac{f'_v}{f'_p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t;$$

d'où la formule connue sous le nom de Reech :

$$\frac{C}{c} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_Q : \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = \Delta p_Q : \Delta p_t.$$

Pour obtenir le rapport des chaleurs spécifiques, on détermine :

1° la variation de pression Δp_Q pour une variation de volume Δv donnée, le long d'une adiabatique AB, ($dQ = 0$);

2° la variation de pression Δp_t pour la même variation de volume Δv , le long d'une isotherme AC, ($dt = 0$).

Le rapport $C : c$ est égal au rapport $\overline{AB} : \overline{AC}$ de ces deux variations de pression.

Voici comment on applique la méthode (fig. 10) :

A la tubulure d'un grand ballon B est mastiqué un corps de pompe métallique dans lequel se meut un piston P, à fermeture liquide. A l'aide d'un ressort, on produit brusquement le déplacement du piston, et par conséquent la diminution Δv de volume. La compression est *adiabatique*; le gaz s'échauffe, la pression croît momentanément d'une certaine quantité Δp_Q qu'on mesure, nous verrons plus loin comment.

Sans toucher au piston, on laisse la température reprendre sa valeur initiale : le gaz se refroidit, la pression diminue.

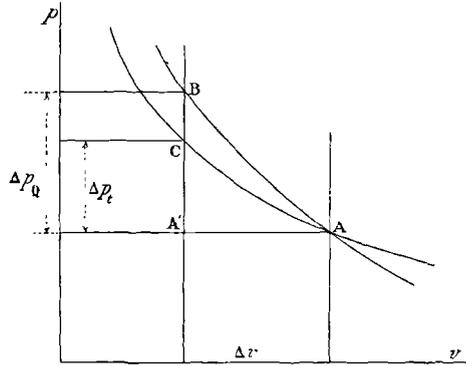


Fig. 9.

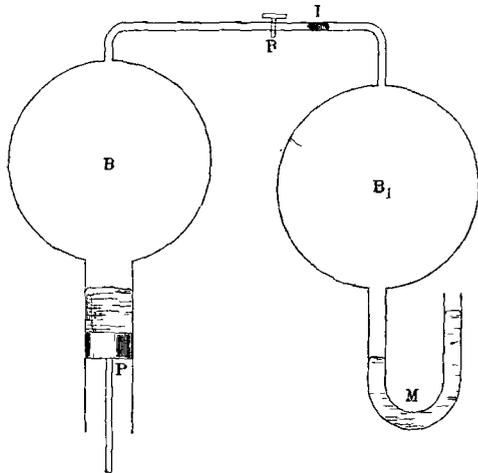


Fig. 10.

On détermine à loisir l'accroissement définitif de pression $\Delta p_i < \Delta p_0$. Il correspond à la compression isotherme.

Il s'agit de mesurer Δp_0 : pour cela, aussitôt la compression effectuée, l'ouverture automatique d'un robinet R réunit *un instant* le ballon B avec un autre B_1 , où la pression p_1 est un peu plus grande que la pression p *initiale* dans B. On détermine par tâtonnements la pression p_1 de manière que : $p_1 = p + \Delta p_0$. Pour vérifier si cette condition est réalisée, un index de mercure I est placé dans le tube qui réunit les deux capacités : si les pressions sont égales à l'instant où le robinet R est ouvert, l'index ne bouge pas. Plus simplement, on met le ballon B_1 en communication avec un manomètre M; le ménisque brillant du mercure joue le rôle de miroir. Si la pression varie dans B_1 , lors de l'ouverture du robinet, les objets mirés dans le ménisque se déforment.

40. Résultats expérimentaux. — L'expérience prouve que les chaleurs spécifiques sont, pour tous les gaz, indépendantes de la pression.

Pour les gaz parfaits, elles varient très peu avec la température et peuvent être considérées comme constantes entre 0 et 200°.

Pour les gaz qui ne sont pas parfaits, les chaleurs spécifiques croissent déjà sensiblement dans cet intervalle. La chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique rapportée au kilogramme est 0,184 entre - 30° et 10°; elle est 0,217 entre 10° et 210°.

Pour classer les résultats, il est rationnel de considérer la complexité de la molécule. On distingue les gaz *monoatomiques*, tels que le mercure en vapeur; les gaz *diatomiques*, tels que O_2 , Az_2 , H_2 , CO , ...; les gaz *triatomiques*, tels que H_2O , CO_2 , ...; et ainsi de suite. Il est aussi plus simple de rapporter les chaleurs spécifiques à la masse moléculaire, c'est-à-dire de considérer les *capacités moléculaires*.

Pour les gaz *monoatomiques*, on a sensiblement :

$$C = 3, \quad c = 3, \quad \gamma = C : c = 1,67.$$

Nous reviendrons (§ 206) dans la Théorie cinétique des gaz sur l'interprétation de ce résultat.

Nous savons que pour tous les gaz *diatomiques* voisins d'être parfaits, la capacité calorifique MC de la masse moléculaire M (en kilogrammes) est égale à 6,86 environ (Cours de Mathématiques, § 65).

Par exemple, la chaleur C pour l'oxygène (kilogramme, grande calorie) est 0,217. La masse moléculaire est 32; la capacité calorifique de la molécule est :

$$MC = 0,217 \times 32 = 6,94.$$

Pour l'hydrogène : $C = 3,41$, $MC = 6,82$.

Pour l'azote : $C = 0,244$, $MC = 0,244 \times 28 = 6,83$.

Pour tous les gaz voisins d'être parfaits :

$$C : c = \gamma = 1,41, \quad Mc = 4,86.$$

Voici quelques nombres pour fixer les idées :

Air	C = 0,237	M = »	CM = »
Oxygène	0,217	32	6,94
Azote	0,244	28	6,83
Hydrogène	3,409	2	6,82
Oxyde de carbone	0,245	28	6,86

Pour les gaz peu éloignés de leur point de liquéfaction, et par conséquent loin d'être parfaits :

$$MC > 6,86, \quad \gamma < 1,41,$$

et par conséquent *a fortiori* $Mc > 4,86$.

Comme les chaleurs spécifiques croissent avec la température, on donne dans le tableau suivant les chaleurs moyennes entre 0 et 200°

Gaz	C	γ	c	C — c
SH ²	8,20			
AzH ³	8,60			
Cl ²	8,66	1,330	6,51	2,15
Br ²	8,87	1,293	6,86	2,01
CH ⁴	9,49			
CO ²	9,55	1,291	7,40	2,15
SO ²	9,82	1,262	7,78	2,04
Az ² O	9,97			
C ² H ⁴	11,31			

Nous reviendrons au § 224 sur les chaleurs spécifiques à haute température.

41. États correspondants. Équation de Van der Waals. —

Le problème des états correspondants peut s'énoncer de la manière suivante : *Est-il possible de représenter les propriétés de tous les corps par des équations ne contenant que des paramètres numériques indépendants de la nature particulière de chaque corps, à la condition d'adopter pour chaque corps des unités particulières pour l'évaluation des variables?*

Par exemple, est-il possible d'obtenir une équation $f(p, v, t) = 0$ représentant les propriétés de tous les liquides et de tous les gaz et ne contenant que des paramètres indépendants des corps particuliers?

Si l'équation $f(p, v, t) = 0$ ne contient que trois constantes, il en est sûrement ainsi.

En effet, soit p_0, v_0, t_0 les valeurs des variables fixant un état d'une définition physique bien déterminée, et R, φ, a les trois constantes; p_0, v_0, t_0 peuvent s'exprimer en fonction d'elles.

Réciproquement, on peut exprimer les constantes en fonction de p_0, v_0, t_0 ;

La fonction $f(p, v, t; R, \varphi, a) = 0$,
devient : $f(p, v, t; p_0, v_0, t_0) = 0$.

Comme elle doit être utilisable *quelles que soient les unités choisies*, elle est sûrement homogène à la fois par rapport aux pressions, aux volumes et aux températures, et par conséquent elle peut se mettre

sous la forme : $f\left(\frac{p}{p_0}, \frac{v}{v_0}, \frac{t}{t_0}\right) = 0$.

Si donc on prend comme unités de pression, de volume et de température, les valeurs p_0, v_0, t_0 qui correspondent à *un état particulier de définition physique bien déterminée* (par exemple le point critique), l'équation transformée ne contiendra, outre les rapports :

$$\frac{p}{p_0}, \quad \frac{v}{v_0}, \quad \frac{t}{t_0},$$

que des paramètres numériques indépendants de la nature du corps.

Étudions comme exemple l'équation :

$$p = \frac{RT}{v - \varphi} - \frac{a}{v^2}, \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - \varphi) = RT,$$

proposée par Van der Waals, et d'ailleurs insuffisante.

Les valeurs des constantes critiques sont :

$$v_c = 3\varphi, \quad p_c = \frac{a}{27\varphi^2}, \quad \Theta = \frac{8}{27} \frac{a}{R\varphi}.$$

On trouve donc au point critique :

$$p_c v_c = \frac{3}{8} R\Theta, \quad \text{au lieu de : } p_c v_c = R\Theta,$$

que donnerait l'application *continuée jusqu'à ce point* des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. La densité critique δ_c serait donc 2,67 fois plus grande que la densité calculée par ces lois.

En fait, pour tous les gaz *polyatomiques* la densité critique réelle est sensiblement plus grande. Pour les gaz diatomiques presque parfaits (Az^2, O^2, \dots), le rapport est 3,50; pour les gaz plus complexes (heptane, octane, éther, ...), il atteint 3,85.

Toutefois pour l'argon, gaz *monoatomique*, le rapport est 2,71. Peut-être l'hypothèse d'un covolume constant n'est-elle admissible que pour les gaz monoatomiques.

Avec la formule de Van der Waals, le covolume φ est le tiers du volume critique. Bien entendu, il n'en est plus ainsi avec la formule de Clausius.

Quoi qu'il en soit, prenons pour nouvelles variables :

$$P = p : p_c, \quad V = v : v_c, \quad \mathfrak{C} = T : \Theta;$$

l'équation peut se mettre sous la forme :

$$P = \frac{8\zeta}{3V-1} - \frac{3}{V^2}, \quad \left(P + \frac{3}{V^2}\right)(3V-1) = 8\zeta.$$

Cette formule s'appelle *isotherme réduite* : elle ne contient plus que des paramètres numériques. Donc (à supposer l'équation suffisante) quand tous les corps sont soumis à des pressions qui sont une même fraction de la pression critique, et sont portés à des températures qui sont une même fraction de la température critique (*pressions et températures correspondantes*), leurs volumes sont la même fraction du volume critique.

Cela revient à dire que les faisceaux des isothermes de tous les corps se superposent exactement pourvu qu'on prenne des unités convenables sur les axes des p et des v , et que l'espacement des courbes (ou, si l'on veut, leurs cotes, températures) soit lui-même convenablement choisi.

Cette règle des états correspondants s'applique aussi aux états saturés; nous savons en effet que la droite BF de saturation est définie par une propriété géométrique (égalité des aires BCD, DEF de la figure 6) indépendante des échelles choisies.

42. Formules plus générales. — Quand la formule $f(p, v, t) = 0$ contient quatre constantes ou davantage, dont les valeurs numériques dépendent de la nature du corps, le principe des états correspondants est généralement en défaut. *On peut bien calculer une isotherme réduite, mais les formules exprimant le changement de variables sont fonction de la nature particulière du corps et contiennent l'excès sur trois des constantes.*

Considérons par exemple la forme :

$$p = \frac{RT}{v - \varphi} - \frac{f(T)}{(v + b)^2}, \quad (1)$$

dans laquelle rentre l'équation de Clausius lorsque $f(T) = a : T$.

En posant $\varphi + b = \varphi'$, on trouve aisément pour les constantes critiques : $v_c = 2\varphi' + \varphi$, $\frac{\Theta}{f(\Theta)} = \frac{8}{27} \frac{1}{R\varphi'}$, $p_c = \frac{1}{8} \frac{R\Theta}{\varphi'}$.

Prenons comme nouvelles variables :

$$v' = v + b, \quad x = \frac{p}{T}, \quad y = \frac{T}{f(T)}.$$

Soit v'_c , x_c , y_c les constantes critiques; posons :

$$X = \frac{x}{x_c}, \quad Y = \frac{y}{y_c}, \quad V' = \frac{v'}{v'_c}.$$

L'équation (1) peut s'écrire :

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v' - \varphi'} - \frac{f(T)}{T} \frac{1}{v'^2}, \quad X = \frac{8}{3V' - 1} - \frac{3}{YV'^2}.$$

Malgré l'apparence, ce résultat ne satisfait pas au principe des états correspondants. Car le changement de variables suppose connues certaines fonctions particulières à chaque corps. La connaissance des éléments critiques ne suffit plus.

En définitive, le principe des états correspondants dit seulement que, pour une première approximation, la formule $f(p, v, t) = 0$ contient trois constantes arbitraires. Lorsque l'expérience a prouvé que ce nombre de trois constantes caractéristiques de la nature du corps est insuffisant, le principe a perdu sa rigueur. Toutefois, l'idée féconde de comparer les corps *dans des conditions correspondantes* lui a survécu. Il faut préciser ce qu'on entend par là.

43. Comparaison des corps dans des conditions correspondantes. — Il existe généralement deux variables indépendantes, au moins dans les conditions où nous nous sommes placés. Si le principe des états correspondants s'appliquait, il serait évidemment indifférent de prendre deux quelconques des trois variables : pression, température, volume.

Comme il ne s'applique pas, on doit faire un choix de manière à trouver des relations de forme simple entre les propriétés des divers corps. *On prend comme variables la température et la pression.* Comparer des corps *dans des conditions correspondantes*, c'est alors *par définition* les comparer pour des températures et sous des pressions qui sont pour chaque corps les mêmes fractions de la température et de la pression critiques.

Si le principe des états correspondants s'appliquait, on trouverait, par exemple, dans des conditions correspondantes pour les volumes spécifiques ou les densités de tous les gaz, la même fraction du volume ou de la densité critiques. L'expérience prouve au contraire que l'on peut classer les corps en *groupes* : *cette fraction varie suivant le groupe de gaz considéré, tout en restant sensiblement constante à l'intérieur d'un groupe.*

Dans la comparaison des états saturés, il n'y a plus qu'une seule variable indépendante. Comparer les corps *dans des conditions correspondantes*, signifie que les températures de comparaison sont la même fraction de la température critique. Les pressions qui sont imposées par la température ne sont plus nécessairement correspondantes (§§ 85 et 87).

**DISSOCIATION
DES SYSTÈMES GAZEUX HOMOGÈNES.
DENSITÉS DES VAPEURS.**

44. Hypothèses fondamentales. — La théorie repose sur les hypothèses suivantes :

1° L'énergie interne d'un mélange homogène de deux ou plusieurs gaz parfaits égale la somme des énergies internes que posséderaient séparément les gaz, si chacun d'eux occupait seul le volume total à la même température;

2° Même hypothèse pour l'entropie.

Nous savons que l'énergie interne U et l'entropie S sont données par les formules (§ 24) :

$$S = \Sigma + c \log T + AR \log v, \quad U = \Upsilon + cT.$$

Les quantités c et R sont indépendantes du gaz considéré, à la seule condition qu'on opère sur la masse moléculaire; les quantités Σ et Υ dépendent au contraire des gaz et se rattachent, comme nous le verrons, aux chaleurs de formation. Enfin v est, dans les conditions considérées, le volume de la molécule.

Soient par exemple trois gaz en présence, de l'hydrogène, de l'iode et de l'acide iodhydrique dont les symboles moléculaires sont : H^2 , I^2 et IH . On prend x_1 molécules de H^2 , x_2 molécules de I^2 et x_3 molécules de IH . Soit V le volume total.

L'énergie interne et l'entropie d'un de ces gaz ont pour expressions :

$$S_1 = x_1 \left[\Sigma_1 + c \log T + AR \log \frac{V}{x_1} \right], \quad U_1 = x_1 \left[\Upsilon_1 + cT \right].$$

On aurait deux expressions analogues pour chacun des autres gaz.

La transformation du système se traduit par des variations dx_1 , dx_2 , dx_3 du nombre des molécules de chacun des composants. Il faut écrire que n_1 molécules du corps 1, combinées avec n_2 molécules du corps 2, donnent n_3 molécules du corps 3.

L'équation régissant la transformation est donc :

$$\frac{dx_1}{n_1} = \frac{dx_2}{n_2} = - \frac{dx_3}{n_3}. \quad (1)$$

Par exemple, dans une molécule d'acide iodhydrique entrent une $\frac{1}{2}$ molécule d'iode et une $\frac{1}{2}$ molécule d'hydrogène; il ne peut apparaître une molécule d'hydrogène, sans qu'il n'apparaisse en même temps une molécule d'iode et qu'il ne disparaisse deux molécules d'acide iodhydrique.

Enfin, la condition d'équilibre du système à une température déter-

minée et sous volume constant, est que le potentiel thermodynamique \mathcal{F} total (égal par conséquent à la somme des potentiels de chacun des corps formant le système, d'après les hypothèses fondamentales) soit un minimum par rapport à la composition et par conséquent aux nombres x_1, x_2, x_3 qui fixent cette composition.

Il suffit d'appliquer ces principes très simples pour connaître les lois de la dissociation des systèmes gazeux homogènes *supposés parfaits*.

45. Condition d'équilibre. — Formons le potentiel thermodynamique à volume constant :

$$\mathcal{F} = \Sigma(U_1 - TS_1) = \Sigma\mathcal{F}_1.$$

Formons ensuite la différentielle $d\mathcal{F}$ en fonction des différentielles dx_1, dx_2, dx_3 .

Il vient :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_1 &= x_1 \left[\Upsilon_1 - T\Sigma_1 + cT(1 - \log T) - ART \log \frac{V}{x_1} \right]. \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x_1} &= (\Upsilon_1 - T\Sigma_1) + cT(1 - \log T) + ART + ART \log \frac{x_1}{V}. \\ d\mathcal{F} &= (\Upsilon_1 - T\Sigma_1)dx_1 + (\Upsilon_2 - T\Sigma_2)dx_2 + (\Upsilon_3 - T\Sigma_3)dx_3 \\ &\quad + (dx_1 + dx_2 + dx_3) [cT(1 - \log T) + ART] \\ &\quad + ART \left(\log \frac{x_1}{V} dx_1 + \log \frac{x_2}{V} dx_2 + \log \frac{x_3}{V} dx_3 \right). \end{aligned}$$

Puisqu'il faut écrire : $d\mathcal{F} = 0$, nous pouvons remplacer les dx par les quantités n qui leur sont proportionnelles.

Divisant tout par ART, et posant :

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 - n_3 &= n, & M &= \frac{-n_1\Upsilon_1 - n_2\Upsilon_2 + n_3\Upsilon_3}{AR}, \\ N &= \frac{-n_1\Sigma_1 - n_2\Sigma_2 + n_3\Sigma_3}{AR} + n \left(\frac{c}{AR} + 1 \right), & P &= \frac{nc}{AR}, \end{aligned}$$

la condition d'équilibre devient :

$$-\frac{M}{T} + N - P \log T + \log \left(V^{-n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} \right) = 0. \quad (2)$$

Elle résout le problème posé.

On peut donner à la relation (2) une forme plus usuelle.

$$V^{-n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} = \left(\frac{x_1}{V} \right)^{n_1} \left(\frac{x_2}{V} \right)^{n_2} : \left(\frac{x_3}{V} \right)^{n_3}.$$

Or les quantités entre parenthèses sont les concentrations C_1, C_2, C_3 , évaluées en nombres de molécules par unité de volume. Nous pouvons

$$\text{donc écrire :} \quad K = V^{-n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} = \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2}}{C_3^{n_3}}; \quad (2')$$

K s'appelle la *constante d'équilibre*.

46. Expression de la chaleur de formation à volume constant. — La chaleur de formation moléculaire, rapportée à la masse moléculaire du corps 3, est par définition la quantité de chaleur L dégagée lorsqu'il se forme une molécule du corps 3. S'il s'en forme n_3 , la chaleur dégagée est n_3L .

C'est donc à volume constant la variation d'énergie interne totale.

Or l'énergie primitive est :

$$n_1U_1 + n_2U_2.$$

L'énergie finale est : n_3U_3 .

On a donc :

$$n_3L = n_1U_1 + n_2U_2 - n_3U_3 = -MAR + ncT = AR(-M + PT).$$

Comparons les chaleurs de formation à deux températures différentes, il vient :

$$\frac{\Delta L}{\Delta T} = \frac{nc}{n_3}.$$

Différentions l'équation (2) par rapport à la température; M , N et P étant constants par définition, il vient :

$$L = \frac{ART^2}{n_3} \frac{d}{dT} \log \left(V^{-n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} \right). \quad (3)$$

Si $P = 0$, L est constant; on a immédiatement en vertu de l'équation (2) qui donne la constante d'intégration :

$$\log \left(V^{-n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} \right) = -\frac{n_3L}{ART} - N.$$

Introduisons la constante d'équilibre K et appliquons la formule à deux températures T_1 et T_2 ; retranchons membre à membre les équations correspondantes, il vient :

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{n_3L}{AR} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

relation d'un emploi continu dans l'étude de la dissociation des gaz et aussi des solutions (§ 159) qui leur sont assimilables.

Il n'est pas inutile de faire observer que cette formule n'a de sens que si l'on peut traiter les gaz comme parfaits et si la chaleur de formation L est constante. Il est donc absurde de l'appliquer à des dissolutions saturées ou à des gaz voisins de leur liquéfaction, si ce n'est comme une formule empirique, ou comme un schème théorique intéressant mais grossier.

47. Déplacement de l'équilibre par variation de température à volume constant. — L'équation (3) fournit immédiatement la solution du problème.

PREMIER CAS. LE COMPOSÉ SE FORME AVEC DÉGAGEMENT DE CHALEUR : $L > 0$.

Quand la température s'élève, la quantité sous le signe log doit croître ; il y a donc dissociation croissante. Le corps composé tend à se décomposer.

Puisque par hypothèse $L > 0$ à toute température, M doit être négatif.

Pour une valeur suffisamment petite de la température, voisine de 0, les trois premiers termes de l'équation (2) sont donc tous les trois positifs et leur somme est très grande : $\log \left(\frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} \right)$ est par conséquent négatif et très grand. Donc au zéro absolu x_1 ou x_2 doivent être nuls ; la dissociation est nulle.

SECOND CAS. LE COMPOSÉ SE FORME AVEC ABSORPTION DE CHALEUR : $L < 0$.

La dissociation diminue à mesure que la température s'élève ; la quantité du corps combiné augmente. Nous allons montrer qu'au zéro absolu la dissociation est complète, $x_3 = 0$.

La somme des deux termes : $-\frac{M}{T} - P \log T$, se présente alors sous la forme $-\infty + \infty$, puisque M est maintenant positif. Mais on sait que l'indétermination n'est qu'apparente ; en appliquant les méthodes ordinaires, on trouve que le premier terme l'emporte sur le second et que la somme qui est négative, croît au delà de toute limite, quand T tend vers 0. Donc $\log \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}}$ croît alors indéfiniment : x_3 s'annule pour $T = 0$.

TROISIÈME CAS. — LE PHÉNOMÈNE THERMIQUE EST NUL : $L = 0$.

La composition limite est alors indépendante de la température. D'où la proposition suivante : *Si le changement de température n'influe pas sur l'équilibre, le déplacement de l'équilibre n'influe pas sur la température.*

Nous verrons que la notion de pression osmotique permet d'assimiler les solutions à des gaz. La proposition précédente est vérifiée depuis longtemps pour les solutions en équilibre. Ainsi, dans l'éthérification des acides organiques, le dégagement de chaleur est négligeable ; corrélativement la limite est à peu près indépendante de la température.

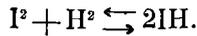
LOI DE MODÉRATION. Les résultats précédents sont contenus dans une règle plus générale qu'on appelle *Loi de modération*. Si dans un système en équilibre l'une des conditions d'équilibre est modifiée, les autres conditions changent de manière à s'opposer à l'altération du premier état.

Par exemple si la variation de température produit un déplacement d'équilibre, il se fera de manière à contrarier cette variation elle-même.

Quand donc le corps composé est formé avec dégagement de cha-

leur, $L > 0$, l'élévation de température détruit une partie du composé; ce qui exige une absorption de chaleur et, par conséquent, tend à contrarier l'élévation de température (Le Châtelier).

48. Gaz formé sans condensation. Acide iodhydrique. — Prenons comme exemple l'équilibre :



$$n_1 = 1, \quad n_2 = 1, \quad n_3 = 2, \quad n = 0, \quad P = 0, \quad 2L = -MAR.$$

La condition d'équilibre est :

$$\log \frac{x_1 x_2}{x_3^2} + \frac{L}{T} + N = 0,$$

car la valeur numérique de AR est sensiblement 2 dans le système de la grande calorie et du kilogrammètre.

On déduit immédiatement de cette équation les corollaires suivants qui sont généraux :

1^o Dans des systèmes semblables l'équilibre s'établit d'une manière semblable. En effet si l'on double, triple, les quantités x_1, x_2, x_3 , l'équation est encore satisfaite.

2^o L'équilibre est indépendant de la pression et, par conséquent, du volume. En effet, ni la pression ni le volume n'entrent dans l'équation d'équilibre.

3^o Si deux systèmes renferment le même poids d'un des gaz, celui qui renferme le poids le plus fort de l'autre gaz renferme, pour l'équilibre à une température donnée, un poids plus considérable du composé. En effet, soit l'équation satisfaite pour les quantités x_1, x_2, x_3 . Pour les quantités $x_1, x_2 + \varepsilon, x_3$, le premier terme devient plus grand; l'équilibre n'est plus réalisé. Il faut donc que x_3 augmente au détriment de x_1 et de $x_2 + \varepsilon$.

Des expériences très soignées ont été faites pour l'acide iodhydrique. Supposons qu'on chauffe, dans un tube de verre dont on considère le volume comme invariable, des proportions équivalentes d'iode et d'hydrogène, une molécule de chaque par exemple.

Nous devons poser :

$$x_1 = x_2 = x; \quad x_3 = 2(1 - x).$$

La condition d'équilibre devient :

$$\log \frac{x^2}{4(1-x)^2} + \frac{L}{T} + N = 0,$$

ou encore :

$$2 \log \frac{x}{2(1-x)} + \frac{L}{T} + N = 0.$$

Le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène combiné est fonction de la température et indépendant de la pression.

On ne peut pas analyser le mélange à la température où l'équi-

libre a été atteint; heureusement, quand on refroidit brusquement, les changements de composition n'ont pas le temps de se produire et l'analyse à froid permet d'étudier la composition à chaud. Il est évidemment impossible d'attendre un accord rigoureux entre l'expérience et la théorie, car l'iode à l'état de vapeur est loin de pouvoir être considéré comme un gaz parfait. L'accord approximatif est satisfaisant.

49. Gaz formés avec condensation. Densités de vapeur anormales. — L'expérience montre que $n = n_1 + n_2 - n_3$ est toujours positif; il y a toujours dans la combinaison diminution de volume, il n'y a jamais accroissement.

Or pour l'équilibre la quantité sous le signe log dans l'équation (2) :

$$\frac{1}{V^n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}},$$

est constante à une température donnée.

Si donc on augmente le volume, il faut que x_3 diminue : la dissociation croît quand, à température constante, on diminue la pression d'un tel système en équilibre ou qu'on augmente le volume qu'il occupe.

On démontrerait comme plus haut que si à partir du système en équilibre caractérisé par les quantités x_1, x_2, x_3 , on augmente x_2, x_1 restant constant, il doit se former une nouvelle quantité du corps composé. On dit quelquefois qu'il y a *action de masse*.

L'addition d'un gaz inerte ne trouble pas l'équilibre.

A la dissociation se rattache la question, qui fut jadis si controversée, de la densité de vapeur de certains corps. Nous allons étudier les exemples les plus célèbres et exposer rapidement les procédés expérimentaux qui ont permis de comparer la théorie à l'expérience.

50. Vapeur de perchlorure de phosphore. — La réaction est représentée par le symbole :



Le perchlorure est un solide blanc jaunâtre qui bout à 148°; le trichlorure est un liquide incolore qui bout à 78°.

$$n_1 = n_2 = n_3 = n = 1.$$

Soit une molécule de PCl_5 ; et x la quantité dissociée. Il y a par conséquent x molécules de PCl_3 et x de Cl_2 . La quantité sous le signe log est :

$$\frac{x^2}{V(1-x)}.$$

Soient D la densité apparente et D_s la densité réelle du PCl_5 sous une pression et à une température déterminées. Le PCl_5 s'est

dissocié ; il n'existe plus une molécule de ce corps, mais seulement $1 - x$ molécules ; d'autre part, il existe x molécules de PCl_3 et x de Cl_2 , soit en tout :

$$(1 - x) + 2x = 1 + x \text{ molécules.}$$

Donc la densité apparente D est reliée à la densité réelle D_3 par la relation :

$$D = \frac{D_3}{1 + x}.$$

Dans cette relation les densités sont calculées par rapport à l'hydrogène ou à l'air, peu importe.

La densité apparente diminue donc à mesure que x croît. D'où un premier résultat théorique vérifié par l'expérience : la densité apparente diminue, pour une température donnée, à mesure qu'on la prend sous des pressions de plus en plus faibles, puisque nous savons qu'alors x devient de plus en plus grand.

On a pu démontrer par l'étude expérimentale des densités qu'un excès de trichlorure de phosphore augmente la densité apparente D du pentachlorure pour la pression et la température considérées ; cela revient à dire que cet excès de trichlorure diminue la dissociation dans les conditions de l'expérience.

Étudions de quelle manière la dissociation varierait avec la température, pour une pression donnée, en supposant la chaleur de formation constante ($P = 0$, § 46) et les quantités totales de Cl_2 et de PCl_3 en proportions moléculaires égales.

L'équation d'équilibre est :

$$\log \frac{x^2}{V(1-x)} = -\frac{L}{2T} + C^{te}.$$

Il y a $1 + x$ molécules libres. Soit p la pression ; les lois de Mariotte et de Gay-Lussac fournissent la condition :

$$Vp = (1 + x)RT.$$

D'où :

$$\log \frac{px^2}{RT(1-x^2)} = -\frac{L}{2T} + C^{te},$$

équation qu'on peut écrire :

$$\log \frac{x^2}{1-x^2} = -\frac{L}{2T} + \log T + C^{te}.$$

Différentions :

$$2dx \left(\frac{1}{x} + \frac{x}{1-x^2} \right) = dT \left(\frac{L}{2T^2} + \frac{1}{T} \right).$$

La courbe (fig. 11) représente x en fonction de T .

Pour $x = 0$ et $x = 1$, $\frac{dx}{dT}$ est nul.

La presque totalité de la décomposition se fait dans un faible intervalle de température.

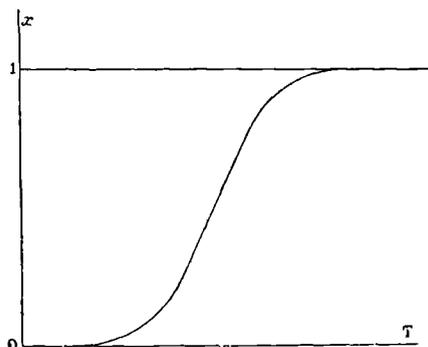


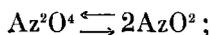
Fig. 11.

Effectivement, alors que la densité théorique par rapport à l'air du perchlorure de phosphore est 7,22, on a trouvé, pour densités apparentes sous la pression atmosphérique, les nombres suivants :

182°	D = 5,08	1 - x = 0,58	250°	D = 3,99	1 - x = 0,20.
190°	4,99	0,55	274°	3,84	0,12.
200°	4,85	0,51	288°	3,67	0,03.
230°	4,30	0,32	336°	3,66	0,02.

Bien entendu, la chaleur de formation L est positive (§ 47); le perchlorure se forme avec dégagement de chaleur.

51. Densité du peroxyde d'azote. — Ce cas de dissociation a été étudié avec un soin extrême. La réaction est représentée par le symbole :



il s'agit d'une simplification de la molécule par élévation de température; les deux composants 1 et 2 sont identiques, $x_1 = x_2 = x$.

On a : $n_1 = n_2 = n_3 = n = 1$.

La condition d'équilibre à température constante est :

$$\frac{x^2}{Vx_3} = C^{\text{te}}.$$

Opérons sur une molécule de Az^2O^4 . Une partie x se dissocie et donne $2x$ molécules de AzO^2 ; il reste $1 - x$ molécules de Az^2O^4 . La condition d'équilibre devient :

$$\frac{x^2}{V(1-x)} = C^{\text{te}}.$$

Le nombre total de molécules étant après dissociation :

$$(1-x) + 2x = 1 + x,$$

la densité apparente D est donnée en fonction de la densité réelle D_3

par la relation :

$$D = \frac{D_3}{1+x};$$

la pression p est reliée au volume V par la formule :

$$pV = (1+x)RT.$$

Éliminons x et V dans l'équation d'équilibre : il vient la formule suivante vérifiée très exactement par la densité en fonction de la pression, pour une température constante :

$$p \frac{(D_3 - D)^2}{2D - D_3} = C^{te}.$$

Autres preuves expérimentales de l'interprétation précédente. L'interprétation précédente consiste à donner, pour cause de la diminution anormale de densité, une simplification de la molécule régie par les lois ordinaires de l'équilibre.

Un grand nombre de phénomènes appuient cette théorie.

Par exemple, quand à température constante on augmente la pression, le rapport $C : c = \gamma$ des chaleurs spécifiques du peroxyde d'azote diminue. Or γ est d'autant plus voisin de 1 que la molécule est plus complexe (§ 40) ; il y a donc bien dissociation et simplification de la molécule sous l'influence d'une diminution de pression.

L'expérience prouve que la chaleur spécifique à pression constante est énorme à basse température, et qu'elle décroît peu à peu jusqu'à la température où la densité devient constante, c'est-à-dire vers 150° . On peut interpréter ces résultats en disant qu'au-dessous de 150° , il faut fournir deux sortes de chaleur : la première est une véritable chaleur spécifique qui chauffe le gaz et équivaut au travail correspondant à ce que serait la dilatation, si le gaz ne se décomposait pas ; l'autre est une véritable chaleur de réaction, qui produit la décomposition et équivaut au travail correspondant au dédoublement de la molécule. On s'explique ainsi à la fois la grandeur de la chaleur spécifique dont le rôle est double, et sa diminution à mesure que la dissociation devient plus complète, et par conséquent que sa variation pour un échauffement donné devient plus petite.

Quant à l'étude même de la dissociation, on l'a faite soit par la mesure des densités, soit par l'étude du coefficient de dilatation à pression constante, soit par une méthode détournée fondée sur l'absorption de la lumière (méthode colorimétrique).

Ainsi le coefficient de dilatation du peroxyde d'azote n'a sa valeur normale 0,00367 que vers 150° . A froid, il est beaucoup plus grand : vers 40° , par exemple, il est voisin de 0,012. Il est clair qu'étudier le coefficient de dilatation revient à étudier les densités.

Au-dessous de -9° , Az^2O^4 est solide, cristallisé, blanc et ressemble à du verre. Il fond à -9° en jaunissant de plus en plus. Il

entre en ébullition à 22°. A l'état de vapeur auquel s'applique la théorie actuelle, l'élévation de température s'accompagne d'une coloration de plus en plus sombre. On peut admettre que le corps Az^2O^4 est incolore, tandis que AzO^2 est coloré : grâce à cette hypothèse, l'étude colorimétrique donne la composition.

52. **Étude de la densité de vapeur de corps simples.** — C'est en se basant sur les mêmes principes que l'on explique la diminution graduelle de densité des corps simples tels que l'iode et le soufre. Il y a des équilibres entre diverses formes *discontinues* de la matière : le phénomène est cependant *continu* par rapport à la température, grâce à la variation continue de la dissociation.

53. **Vitesse de réaction à température constante.** — Nous traitons dans les paragraphes précédents la question *statique* de l'état limite pour lequel les corps réagissants sont en équilibre. La question *dynamique de la vitesse de réaction* avec laquelle à température constante on s'approche de l'équilibre quand il n'est pas atteint, est naturellement beaucoup plus complexe. Nous dirons seulement dans quel sens on cherche à la résoudre.

Voici d'abord quelques exemples qui indiquent la voie.

Dans la vaporisation, l'équilibre a lieu quand la tension est égale à la tension P de vapeur saturée à la température de l'expérience ; si la tension actuelle est p , l'expérience montre que la vitesse de vaporisation est proportionnelle à la différence $P - p$:

$$\frac{dp}{dt} = k(P - p),$$

où k est une constante ou une fonction de la température.

De même soit S la concentration d'équilibre d'un solide et de sa solution à la température de l'expérience, soit s la concentration actuelle. Il est naturel de poser :

$$\frac{ds}{dt} = k(S - s).$$

Revenons maintenant aux équilibres plus complexes.

Pour l'équilibre, on a :

$$C_1^{n_1} C_2^{n_2} = K C_3^{n_3}.$$

On admet donc par analogie que la vitesse de réaction est proportionnelle à :

$$k \left[K C_3^{n_3} - C_1^{n_1} C_2^{n_2} \right].$$

On a trouvé par exemple pour la vitesse de réaction dans le système :

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI,$$

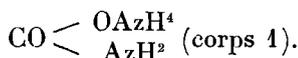
$$-\frac{dC_{IH}}{dt} = k \left[K C_{IH}^2 - C_I C_H \right].$$

Nous n'insisterons pas sur des questions qui rentrent plus spécialement dans la Chimie physique.

La probabilité est d'ailleurs assez faible que ces hypothèses, passablement arbitraires, soient suffisantes.

DISSOCIATION DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

54. **Conditions d'équilibre à pression constante.** — Nous prendrons comme type d'un tel système le carbamate d'ammoniaque : CO_2 (corps 2) sec mis en présence de AzH^3 sec (corps 3) donne un composé solide, blanc, dont la formule de constitution est :



Il n'est pas volatil et la chaleur le dissocie en ses deux constituants gazeux. En appelant x_1, x_2, x_3 , les nombres de molécules des trois corps, on a la condition de réaction :

$$-\frac{dx_1}{n_1} = \frac{dx_2}{n_2} = \frac{dx_3}{n_3},$$

où :

$$n_1 = n_2 = 1, \quad n_3 = 2.$$

Soient p_2 et p_3 les pressions partielles des gaz dans le mélange; écrivons la condition d'équilibre à pression constante, c'est-à-dire en prenant pour variables p et T . C'est nécessaire ici, le potentiel du corps solide étant fonction de la pression et de la température. D'après les hypothèses générales du § 44, le potentiel thermodynamique du mélange des gaz est égal à la somme des potentiels des gaz séparés, supposés occuper chacun le volume total, c'est-à-dire réduits à la pression partielle qu'ils auraient dans ce cas. Nous admettons que le solide intervient avec son potentiel, indépendamment de la présence des gaz. Le potentiel total est donc :

$$\Phi = x_1\Phi_1(p_2 + p_3, T) + x_2\Phi_2(p_2, T) + x_3\Phi_3(p_3, T).$$

La condition d'équilibre à pression constante est :

$$0 = d\Phi = dx_1\Phi_1 + dx_2\Phi_2 + dx_3\Phi_3 + \left(x_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2} - x_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial p_3} \right) dp_2,$$

puisque par hypothèse la somme : $p_2 + p_3 = p$, est constante.

Or $x_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2}$ représente, d'après les formules du § 14, le volume du corps 2; de même $x_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial p_3}$ représente le volume du corps 3. Ces volumes étant égaux, la parenthèse est nulle.

Le potentiel thermodynamique rapporté à la masse moléculaire est généralement pour un gaz parfait :

$$\Phi = \Upsilon - T\Sigma + cT(1 - \log T) - ART \log v + Apv,$$

où v est le volume occupé par la molécule.

Mais :
$$pv = RT.$$

On peut donc mettre cette quantité sous la forme :

$$\Phi = \Phi' - ART \log v,$$

où Φ' est une fonction de la température seule.

D'ailleurs, à cause de la faible compressibilité du solide, le potentiel thermodynamique de celui-ci peut être considéré comme une fonction de la température seule. La condition d'équilibre se réduit donc en remplaçant les dx par les quantités n proportionnelles :

$$f(T) = ART(n_2 \log v_2 + n_3 \log v_3) = ART \log v_2^{n_2} v_3^{n_3},$$

où v_2 et v_3 représentent les volumes occupés respectivement par la molécule de chacun des gaz.

On a donc :
$$p_3 v_3 = p_2 v_2 = RT.$$

Réunissant toutes les fonctions de la température, la condition d'équilibre à température constante est :

$$p_2^{n_2} p_3^{n_3} = C^{te}.$$

Dans le cas particulier du carbamate d'ammoniaque, la condition devient :

$$p_2 p_3^2 = C^{te}.$$

55. Vérifications. — 1° Soit, au début de l'expérience, de l'anhydride carbonique à la pression p_0 et du carbamate solide. Il y a dissociation ; il s'ajoute à la pression p_0 les pressions des gaz qui se forment. Soient alors dans le mélange p_2 la pression partielle de CO_2 , p_3 la pression partielle de AzH_3 , et enfin p la pression totale.

On a :

$$p = p_2 + p_3, \quad p_2 = p_0 + \frac{p_3}{2},$$

car pour une molécule de CO_2 qui se forme, il s'en forme deux de AzH_3 .

Écrivons la condition d'équilibre, il vient :

$$p_2 = \frac{p + 2p_0}{3}, \quad p_3 = \frac{2}{3}(p - p_0).$$

$$(p + 2p_0)(p - p_0)^2 = C^{te}.$$

Soit à la même température P la pression pour un excès nul de CO_2 , c'est-à-dire quand on a $p_0 = 0$. La constante doit rester la même, puisque c'est une fonction de la température seule ; on a donc :

$$(p + 2p_0)(p - p_0)^2 = P^3.$$

On peut faire varier expérimentalement p_0 et vérifier que, pour une température donnée, p satisfait approximativement à la relation précédente.

2° Soit, au début de l'expérience, du gaz ammoniac à la pression p_0 et du carbamate solide.

Il y a dissociation, mais la pression limite n'a pas la même valeur que précédemment.

On a maintenant :

$$p = p_2 + p_3, \quad p_3 = p_0 + 2p_2.$$

D'où :

$$p_2 = \frac{1}{3}(p - p_0), \quad p_3 = \frac{2p + p_0}{3}.$$

La condition d'équilibre est :

$$(p - p_0)(2p + p_0)^2 = 4P^3.$$

Cette formule est vérifiée par l'expérience, à la précision bien entendu qu'on peut attendre d'hypothèses aussi éloignées de la rigueur : *l'ammoniaque n'est pas un gaz parfait.*

56. Autres formes de l'équation d'équilibre.

Sulphydrate d'ammoniaque.

Le symbole de la réaction est :



Le sulphydrate est un corps solide, incolore, cristallisé en aiguilles. Il se dissocie en deux corps gazeux dont les volumes sont égaux.

On a donc : $n_2 = n_3 = 1$.

La condition d'équilibre est :

$$p_2 p_3 = C^{1c}.$$

Acide sélénhydrique.

C'est un corps gazeux de formule H^2Se (corps 1) qui se dissocie en hydrogène (corps 2) et en sélénium liquide (corps 3) se comportant comme le solide des exemples précédents. On a ici :

$$n_1 = n_2 = n_3 = 1.$$

Les corps gazeux sont les corps 1 et 2.

Il suffit de recommencer le raisonnement pour trouver la condition

d'équilibre :

$$\frac{p_1}{p_2} = C^{1c}.$$

C'est toujours la même forme générale, mais les exposants peuvent être négatifs.

CHAPITRE III

RÈGLE DES PHASES

57. Phases et composants. — *Phases.* — Soit un système formé de masses homogènes, porté à la température T et soustrait à l'action de toute force extérieure autre qu'une pression normale et uniforme. Négligeons les actions capillaires. Tous les éléments d'une des masses homogènes forment ce qu'on appelle une *phase*.

Un mélange homogène forme une phase, quel que soit le nombre des corps qu'il renferme : par exemple, une solution. Un système formé par un corps pur sous ses trois états contient trois phases. Un système formé d'une solution en présence du corps dissous solide, contient deux phases.

Si l'une des masses homogènes est séparée en parties distinctes, elle n'en forme pas moins une seule et même phase.

Nous supposons qu'il y a φ phases que nous appellerons :

$$\alpha, \beta, \gamma, \dots \varphi.$$

Composants. — Entre les masses des différents corps simples qui entrent dans la composition du système, il y a certaines relations qui résultent de la définition du système.

Par exemple, le système eau contient huit fois plus d'oxygène que d'hydrogène. Nous admettrons qu'on peut trouver c corps simples ou composés que nous appellerons *composants* et qui jouissent des propriétés suivantes : *on peut prendre arbitrairement leurs masses sans changer l'espèce du système étudié ; réciproquement tout système de l'espèce étudiée peut être obtenu avec des masses convenables de ces corps.*

Par exemple un système formé d'eau, de glace et de vapeur, n'a qu'un seul composant, l'eau. Ni l'hydrogène, ni l'oxygène ne sont des composants au sens que nous venons de préciser ; parce que si on prend arbitrairement le poids d'hydrogène par exemple, le système ne contient plus uniquement de l'eau.

Un système devant contenir CaO , CO^3Ca , CO^2 a deux composants. Ils sont à notre gré : CaO et CO^2 , CaO et CO^3Ca , CO^3Ca et CO^2 ; mais ils sont toujours au nombre de deux. Le choix des composants

Or entre les dM nous n'avons d'autres équations de condition que le système 2 qui donne par différentiation :

$$\begin{aligned} dM_{1\alpha} + dM_{1\beta} + \dots &= dM_1 = 0, \\ dM_{2\alpha} + dM_{2\beta} + \dots &= dM_2 = 0, \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{aligned}$$

L'équation d'équilibre devient :

$$\begin{aligned} (\Phi_{1\beta} - \Phi_{1\alpha})dM_{1\beta} + (\Phi_{1\gamma} - \Phi_{1\alpha})dM_{1\gamma} + \dots \\ + (\Phi_{2\beta} - \Phi_{2\alpha})dM_{2\beta} + \dots = 0. \end{aligned}$$

Tous les dM restants sont complètement arbitraires. Leurs coefficients doivent être nuls pour que cette équation soit identiquement satisfaite; donc :

$$\begin{aligned} \Phi_{1\alpha} = \Phi_{1\beta} = \Phi_{1\gamma} = \dots = \Phi_{1\varphi}, \\ \Phi_{2\alpha} = \Phi_{2\beta} = \Phi_{2\gamma} = \dots = \Phi_{2\varphi}, \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \tag{3}$$

Dans un système en équilibre, le potentiel de chaque composant doit avoir la même valeur dans toutes les phases.

Ce théorème, ou plus exactement ce postulat fondamental est dû à Gibbs.

§9. Variance d'un système. — Les $c\varphi$ potentiels Φ sont des fonctions de la température, de la pression et de la composition des phases. *Ils ne dépendent pas de la masse des phases.* Mettons donc les équations d'équilibre (3) sous une forme où seules les compositions des phases interviennent.

Dans la phase α de masse M_α , le composant 1 entre dans le rapport $s_{1\alpha} = M_{1\alpha} : M_\alpha$. Nous appellerons $s_{1\alpha}$ *la concentration par rapport au composant 1*, dans la phase α considérée.

Les concentrations satisfont évidemment aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} s_{1\alpha} + s_{2\alpha} + s_{3\alpha} + \dots + s_{c\alpha} &= 1, \\ s_{1\beta} + s_{2\beta} + \dots + s_{c\beta} &= 1, \\ \dots & \dots \dots \dots \end{aligned} \tag{4}$$

Le potentiel $\Phi_{1\alpha}$ du composant 1 dans la phase α est une fonction de la composition de cette phase, et par conséquent des concentrations de tous les composants de cette phase. On peut poser :

$$\Phi_{1\alpha} = \Phi_{1\alpha}(p, T, s_{1\alpha}, s_{2\alpha}, \dots, s_{c\alpha}),$$

et ainsi des autres.

Le nombre des concentrations $s_{1\alpha} \dots$ est égal au nombre des masses $M_{1\alpha} \dots$, soit $c\varphi$. Nous avons donc $c(\varphi - 1)$ équations (3) et

φ équations (4), entre les $c\varphi$ concentrations, la pression et la température; soit $c(\varphi - 1) + \varphi$ conditions entre $c\varphi + 2$ variables.

Il reste : $v = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + \varphi] = 2 + c - \varphi$ arbitraires.

Le nombre v s'appelle *la variance du système*.

60. Calcul de la masse des phases. — Les équations d'équilibre ne dépendent que de la pression, de la température et des concentrations. Supposons-les satisfaites. Il se pose alors un second problème, tout différent du premier : il s'agit de calculer en fonction des masses M_1, M_2, \dots des composants supposées données, les masses M_α, M_β, \dots des phases.

Les équations (2) peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} s_{1\alpha}M_\alpha + s_{1\beta}M_\beta + \dots + s_{1\varphi}M_\varphi &= M_1, \\ \dots & \\ s_{c\alpha}M_\alpha + s_{c\beta}M_\beta + \dots + s_{c\varphi}M_\varphi &= M_c. \end{aligned} \quad (2')$$

Nous connaissons par hypothèse les s et les M_1, M_2, \dots, M_c . Nous avons donc, pour calculer les masses des φ phases, les $c = v + \varphi - 2$ équations (2').

Il y aura donc généralement : $\varphi - c = 2 - v$, phases dont les masses sont arbitraires.

61. Systèmes plurivariants. — Les systèmes plurivariants sont définis par la condition : $v > 2, c > \varphi$.

Posons $v = q + 2$. Il y a $q + 2$ arbitraires. Nous pouvons donc imposer arbitrairement la pression, la température et q concentrations. Les autres concentrations sont alors déterminées sans ambiguïté; il en est de même de la composition de toutes les phases en équilibre.

Mais alors il y a : $2 - v = -q$ arbitraires pour les masses des phases. Si donc nous voulons imposer arbitrairement q concentrations et les masses de tous les composants, il y aura des impossibilités. Il n'y en aura pas si nous prenons arbitrairement q concentrations, et si nous laissons indéterminées les masses de q composants; ou si nous laissons indéterminées q concentrations, en imposant les masses de tous les composants.

En définitive, pour connaître la composition de toutes les phases d'un système plurivariant, il est nécessaire et suffisant de connaître la pression, la température et les masses de tous les composants. Les masses des phases sont alors complètement déterminées.

Exemple. — Deux composants et une seule phase, $v = 3$: un sel dissous quand la dissolution n'est pas saturée. Nous pouvons choisir arbitrairement la pression, la température, la masse du sel et la masse du dissolvant; naturellement la composition de la phase unique est complètement déterminée.

62. Systèmes bivariants.

$$v = 2, \quad c = \varphi.$$

Si nous imposons la pression et la température, la composition des phases est complètement déterminée.

Nous pouvons d'ailleurs imposer les masses de tous les constituants, la masse de chacune des phases est complètement déterminée.

Par exemple, un sel solide en présence de sa dissolution : $\varphi = 2, c = 2$. Nous pouvons donner les masses des deux constituants, la température et la pression. Nous savons qu'il est possible de calculer la masse solide et la masse qui entre en dissolution.

63. Systèmes univariants.

$$v = 1, \quad \varphi - c = 1.$$

Nous pouvons imposer arbitrairement soit la température, soit la pression. Une de ces quantités étant imposée, la valeur de l'autre et la composition de toutes les phases se trouvent alors complètement déterminées.

Nous pouvons imposer de plus la masse de tous les constituants; il reste une masse *arbitraire* pour les phases. Nous pouvons en choisir une arbitrairement, ou imposer une autre condition quelconque, par exemple, donner le volume.

Par exemple, le système eau-vapeur d'eau est univariant :

$$\varphi = 2, \quad c = 1, \quad v = 1.$$

L'équilibre ne peut exister à une température donnée que si la pression a une valeur complètement déterminée par l'équation $f(p, T) = 0$. Mais le volume est arbitraire; en le faisant changer, on modifie la répartition du composant entre les phases : elle se fait de manière que la condition $f(p, T) = 0$, soit toujours satisfaite.

Autre exemple : sel, dissolution et vapeur : $c = 2, \varphi = 3$. La dissolution est toujours saturée, sa composition est donc complètement déterminée en fonction de la pression et de la température. Mais la vapeur ne peut subsister que si l'équation : $f(p, T) = 0$, est satisfaite. Il y a indétermination sur le partage des composants entre les phases; il suffit d'augmenter le volume pour augmenter la masse de vapeur et diminuer la masse du sel dissous.

64. Systèmes invariants.

$$v = 0, \quad \varphi = c + 2.$$

Il n'y a plus aucune arbitraire; la température, la pression et les compositions de toutes les phases sont complètement déterminées.

Mais il y a deux arbitraires pour les masses des phases. Alors même qu'on se donne les masses de tous les composants, on peut

modifier à son gré la répartition des composants entre les phases. On peut encore imposer le volume total et la masse de l'une des phases.

L'exemple type est fourni par le système liquide, solide et vapeur, quand le composant est unique. L'équilibre n'est possible qu'à une seule pression et à une seule température. On peut faire varier arbitrairement la répartition du corps composant entre les trois phases. Même en se donnant la masse du corps et le volume que doit occuper le système, il y a encore une arbitraire. Pour profiter de cette arbitraire, il suffit de fournir au système de la chaleur ou de lui en soutirer. La température reste constante, mais la répartition du corps entre les phases varie.

65. Système à variance négative. — Pour les systèmes à *variance négative*, l'équilibre est généralement impossible. Il y a donc transformation jusqu'à ce qu'une ou plusieurs des phases disparaissent : le système devient invariant.

SYSTÈMES UNIVARIANTS ET INVARIANTS

66. Conditions d'équilibre entre deux phases d'un même corps pur. — Un corps, présentant à la même température et sous la même pression deux phases différentes, forme un système univariant. On a :

$$\varphi = 2, \quad c = 1, \quad v = c + 2 - \varphi = 1.$$

Cherchons les conditions d'équilibre entre les phases.

Le composant étant unique, les potentiels Φ_1 et Φ_2 de l'unité de masse des deux phases ne sont fonction que de la température et de la pression, la concentration étant évidemment l'unité. La condition d'équilibre est (§ 58) : $\Phi_1 = \Phi_2$; on connaît donc immédiatement la courbe d'équilibre, si l'expression des potentiels est connue.

Opérons sur l'unité de masse du composant ; soit x la masse de la phase 2, $1 - x$ celle de la phase 1. Soit V le volume total ; soit u_1 et u_2 les volumes spécifiques des phases. On a évidemment :

$$V = u_1(1 - x) + u_2x.$$

Soit Φ le potentiel total :

$$\Phi = \Phi_1(1 - x) + \Phi_2x.$$

La courbe d'équilibre : $\Phi_1 = \Phi_2$, décompose le plan en deux régions. Dans l'une : $\Phi_1 < \Phi_2$, c'est la phase 1 qui est à l'état stable. En effet, toute modification spontanée doit entraîner une diminution de Φ :

$$d\Phi = (\Phi_2 - \Phi_1)dx < 0.$$

Donc dans la région où $\Phi_1 < \Phi_2$, toute modification spontanée doit

correspondre à un dx négatif : la quantité de la phase 2 diminue jusqu'à disparaître.

Au contraire, dans la région où $\Phi_2 < \Phi_1$, c'est la phase 2 qui est à l'état stable.

Enfin sur la courbe de séparation, les deux phases peuvent coexister en équilibre.

Cela ne veut pas dire qu'on ne puisse pas obtenir la phase 1 dans la région 2 ou la phase 2 dans la région 1. Mais :

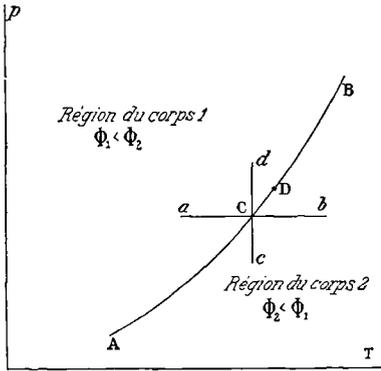


Fig. 12.

1° ou bien la phase en question est en présence de l'autre phase et ne tarde pas à disparaître¹;

2° ou bien elle est seule, on peut dire alors que son état est d'équilibre *métastable*. Son état est d'équilibre stable en ce sens qu'il persiste indéfiniment; mais cette stabilité est précaire en ce sens que, s'il se produit pour une raison quelconque une quantité aussi petite qu'on voudra de l'autre phase, l'équilibre est rompu : la phase en équilibre métastable dis-

paraît complètement et est remplacée par l'autre phase.

Ces phénomènes d'équilibre métastable sont importants en ce qu'ils nous montrent que les propriétés des deux phases, et en particulier les potentiels thermodynamiques, peuvent être définis expérimentalement, non seulement dans la région de stabilité de chaque phase, c'est-à-dire d'un côté de la courbe d'équilibre, mais de part et d'autre de cette courbe.

67. Chaleur de passage de l'état 1 à l'état 2, à température constante. — Nous appellerons L la chaleur qu'il faut fournir à un kilogramme masse du corps 1 pour le faire passer sans variation de température, et par conséquent aussi sans variation de pression, de l'état 1 à l'état 2. Comme la transformation en un point C de la courbe d'équilibre est réversible, nous pouvons appliquer le principe de Carnot :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = S_2 - S_1; \quad \text{d'où : } L = T(S_2 - S_1).$$

¹ La vitesse de transformation d'une phase dans l'autre est limitée par une sorte de frottement. Si la température est assez basse, ce frottement peut réduire à tel point la vitesse, que les phases se maintiennent indéfiniment en quasi équilibre l'une par rapport à l'autre. On a affaire à un *faux équilibre*. Il faut soigneusement distinguer un *faux équilibre* d'un *équilibre métastable*. A la vérité tous deux persistent indéfiniment, mais il suffit d'un *déclenchement* pour que le second disparaisse.

L est positif, si la région de stabilité de la phase 2 est à droite de la courbe de séparation (c'est-à-dire correspond pour la même pression à des températures supérieures à celles auxquelles correspond la région de stabilité de la phase 1).

En effet, calculons les potentiels thermodynamiques au point b ; appelons Φ_1 et Φ_2 les valeurs qui correspondent au point C de la courbe d'équilibre : $\Phi_1 = \Phi_2$.

Les potentiels en b ont pour expressions, en posant $\overline{Cb} = dT$:

$$\Phi_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} dT, \quad \Phi_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} dT;$$

c'est-à-dire, d'après les propriétés générales des potentiels (§ 14) :

$$\Phi_1 - ES_1 dT, \quad \Phi_2 - ES_2 dT.$$

Nous sommes en b dans la région de stabilité de la phase 2, donc :

$$\Phi_1 - ES_1 dT > \Phi_2 - ES_2 dT,$$

condition qui équivaut à : $(S_2 - S_1)dT > 0$.

Mais quand on passe de C à b , la température croît, $dT > 0$: donc on a : $S_2 - S_1 > 0$, et par conséquent : $L > 0$.

Ce résultat est une application du principe de modération. A pression constante, pour faire passer le corps de la phase 1 à la phase 2, il faut chauffer; donc la réaction absorbe de la chaleur. Cette absorption contrarie la cause qui produit le phénomène, c'est-à-dire l'élévation de température.

68. Grandeur relative des volumes spécifiques. — Si la région d'équilibre de la phase 1 est au-dessus de la région de la phase 2 (c'est-à-dire correspond pour la même température à des pressions plus élevées), on a : $u_2 - u_1 > 0$. C'est encore une application du principe de modération. Pour faire passer le corps à température constante de la phase 2 à la phase 1, il faut élever la pression; donc le volume doit diminuer, contrariant en cela la cause initiale du phénomène.

Calculons les potentiels en d (fig. 12); ils sont :

$$\Phi_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} dp, \quad \Phi_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} dp;$$

c'est-à-dire, d'après les propriétés générales démontrées au § 14,

$$\Phi_1 + u_1 dp, \quad \Phi_2 + u_2 dp.$$

Or nous sommes en d dans la région d'équilibre de la phase 1; donc : $\Phi_2 + u_2 dp > \Phi_1 + u_1 dp$, $(u_2 - u_1)dp > 0$.

Mais pour aller de C en d , la pression croît, $dp > 0$; donc le volume spécifique diminue : $u_2 - u_1 > 0$.

69. **Formule de Clapeyron.** — Φ_1 et Φ_2 désignant toujours les valeurs égales des potentiels au point C, écrivons que ces valeurs sont encore égales au point D :

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} dp = \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} dp.$$

Les variations dT et dp ne sont pas arbitraires, mais correspondent à la courbe d'équilibre ADB. On tire de là :

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} \right) \frac{dp}{dT},$$

et d'après les résultats des paragraphes précédents :

$$E(S_2 - S_1) = (u_2 - u_1) \frac{dp}{dT}, \quad L = AT(u_2 - u_1) \frac{dp}{dT}.$$

C'est la formule de Clapeyron.

On peut donner à cette expression une forme intéressante dans le cas où la phase 2 est assimilable à un gaz parfait, et où la phase 1 est solide ou liquide, c'est-à-dire possède un volume spécifique u_1 négligeable devant u_2 . On a alors :

$$pu_2 = RT, \quad u_1 = 0, \\ L = \frac{ART^2}{p} \frac{dp}{dT}, \quad \frac{d}{dT} \log p = \frac{L}{ART^2}.$$

Si on opère sur la masse moléculaire : $AR = 2$; la formule devient :

$$\frac{d}{dT} \log p = \frac{L}{2T^2}.$$

Lorsque la chaleur de formation est constante, l'intégration est possible ; on trouve :

$$\log p = -\frac{L}{2T} + \text{Cte.}$$

REMARQUE. — La formule de Clapeyron est un cas particulier de la formule : $l = AT \frac{\partial p}{\partial t}$, démontrée au § 16.

En effet : $l = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_T$, pour une transformation réversible. Puisque la transformation se fait ici à pression et à température constantes, que d'ailleurs la quantité de chaleur est proportionnelle à la variation de volume, on doit poser :

$$l = \frac{L}{u_2 - u_1},$$

d'après la définition précédemment donnée de L . Comme p est une fonction de T seulement, il faut remplacer la dérivée partielle $\frac{\partial p}{\partial T}$ par la dérivée totale $\frac{dp}{dT}$; d'où enfin : $L = AT(u_2 - u_1) \frac{dp}{dT}$.

70. Chaleurs spécifiques le long de la courbe d'équilibre. Expression de l'entropie. — En un point C, la transformation possible est une variation de la répartition de la masse totale entre les deux phases; elle est mesurée par la variation dx . Quand on passe d'un point C au point voisin D, x restant constant, la modification est complètement définie par la variation de température dT , puisqu'on a la relation : $f(p, T) = 0$.

Appelons m_1 la chaleur spécifique de la phase 1 sur la courbe d'équilibre, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse de la phase 1, quand on l'échauffe de manière que la relation : $f(p, T) = 0$, continue à être satisfaite. Soit de même m_2 la chaleur spécifique de la phase 2 sur la courbe d'équilibre; m_1 et m_2 sont généralement des fonctions de la température. Soit enfin L la chaleur de transformation définie plus haut.

Pour toute transformation sur la courbe d'équilibre, on a :

$$dQ = Ldx + [m_1(1-x) + m_2x]dT.$$

Or $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte d'une fonction dont les deux variables indépendantes sont x et T. On a :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{m_1(1-x) + m_2x}{T} = \frac{m_2 - m_1}{T},$$

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = m_2 - m_1.$$

Grâce à cette formule on peut immédiatement écrire :

$$\frac{dQ}{T} = dS = d \frac{Lx}{T} + m_1 \frac{dT}{T};$$

dS est assurément une différentielle exacte, puisque m_1 est une fonction de la température seule.

Si m_1 est constant, l'intégration donne :

$$S = \frac{Lx}{T} + m_1 \log T + C^te.$$

Si m_1 et m_2 sont tous deux constants, on a :

$$\frac{L}{T} - \frac{L_0}{T_0} = (m_2 - m_1) \log \frac{T}{T_0}$$

71. Chaleurs spécifiques au voisinage de la courbe d'équilibre. — Nous traitons ce problème moins pour son intérêt propre que pour habituer le lecteur à des distinctions qu'on est tenté de juger subtiles et dont l'oubli conduit à de grossières absurdités.

Soient deux phases, 1 et 2. Pour préciser les raisonnements, la phase 2 sera la vapeur d'un corps, la phase 1 le liquide du même corps; mais les résultats sont généraux.

Décrivons deux isothermes T et $T + dT$.

Au voisinage de la courbe d'équilibre, les chaleurs spécifiques C_1 et C_2 à pression constante des deux phases considérées isolément sont

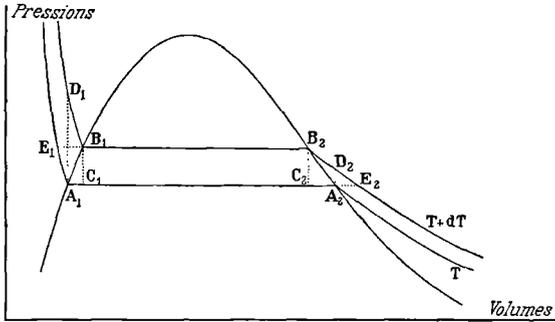


Fig. 13.

définies par les parcours E_1B_1 et A_2E_2 ; les chaleurs spécifiques à volume constant c_1 et c_2 sont définies par les parcours A_1D_1 et A_2D_2 ; les chaleurs spécifiques des corps saturés m_1 et m_2 sont définies par les parcours A_1B_1 et A_2B_2 ; enfin nous envisageons deux autres

chaleurs spécifiques c'_1 et c'_2 à volume constant définies par les parcours C_1B_1 et C_2B_2 .

Appliquons les relations trouvées au § 20 aux chaleurs spécifiques le long de la courbe d'équilibre. On a (parcours E_1B_1 et A_2E_2) :

$$m_1 = C_1 - T \frac{\partial u_1}{\partial t} \frac{dp}{dt}, \quad m_2 = C_2 - T \frac{\partial u_2}{\partial t} \frac{dp}{dt}.$$

Les d se rapportent aux différentielles le long de la courbe d'équilibre. Les ∂ indiquent des dérivées partielles; $\partial u_1 : \partial t$ est le taux de variation du volume spécifique de la phase 1 quand on l'échauffe à pression constante; il n'a aucun rapport avec le taux de variation le long de la courbe d'équilibre, puisqu'alors la pression et la température varient simultanément.

Faisant intervenir les formules du § précédent, l'équation de Clapeyron et sa dérivée par rapport à la température, il vient :

$$C_2 - C_1 = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} + T \frac{\partial(u_2 - u_1)}{\partial t} \frac{dp}{dt},$$

$$C_2 - C_1 = T \left[\frac{d(u_2 - u_1)}{dt} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial(u_2 - u_1)}{\partial t} \frac{dp}{dt} + (u_2 - u_1) \frac{d^2p}{dt^2} \right].$$

On a de même (parcours A_1D_1 et A_2D_2) :

$$m_1 = c_1 + T \frac{\partial p_1}{\partial t} \frac{du_1}{dt}, \quad m_2 = c_2 + T \frac{\partial p_2}{\partial t} \frac{du_2}{dt}.$$

$\partial p_1 : \partial t$ est le taux de variation de la pression de la phase 1 quand on la chauffe à volume constant. Utilisant les mêmes relations que précédemment, il vient :

$$c_2 - c_1 = T \left[\frac{d(u_2 - u_1)}{dt} \frac{dp}{dt} - \left(\frac{\partial p_2}{\partial t} \frac{du_2}{dt} - \frac{\partial p_1}{\partial t} \frac{du_1}{dt} \right) + (u_2 - u_1) \frac{d^2p}{dt^2} \right].$$

Enfin pour définir c'_1 et c'_2 nous devons imaginer qu'il existe toujours de la vapeur et du liquide en présence; dans ces conditions, on doit poser (parcours C_1B_1 et C_2B_2):

$$m_1 = c'_1 + T \frac{dp}{dt} \frac{du_1}{dt}, \quad m_2 = c'_2 + T \frac{dp}{dt} \frac{du_2}{dt};$$

$$c'_2 - c'_1 = T(u_2 - u_1) \frac{d^2p}{dt^2}.$$

Ces chaleurs spécifiques représentent donc la chaleur à fournir quand on chauffe à volume constant de la vapeur et du liquide en maintenant les conditions de saturation. Elles correspondent à un phénomène très compliqué, puisque les parcours C_1B_1 et C_2B_2 ne peuvent strictement s'effectuer qu'avec une variation de la quotité relative des deux phases.

LOI DE PERSON. — Pour un certain nombre de systèmes *solides liquides*, Person a trouvé la loi suivante, qui relie les chaleurs spécifiques à la chaleur de fusion :

$$C_2 - C_1 = \frac{dL}{dt}.$$

On ne saurait admettre la parfaite exactitude de cette loi; car en confondant pour les systèmes *solide liquide* les δ avec les d , en raison de leur très faible compressibilité, la formule de Person ne coïncide avec la formule générale que si l'on a :

$$u_2 - u_1 = KT,$$

où K est une constante.

Quoi qu'il en soit, la chaleur spécifique C_2 du liquide étant toujours supérieure à la chaleur spécifique C_1 du solide, il résulte de la loi que la chaleur de fusion varie dans le même sens que la température.

72. Expression de l'énergie interne. — Si on exprime que :

$$dQ - Ad\mathfrak{C} = dU,$$

est, conformément au principe de l'équivalence, une différentielle exacte, on retombe sur la formule de Clapeyron. On a :

$$d\mathfrak{C} = pdV = p d[u_1(1-x) + u_2x].$$

Cherchons l'expression de dU , en partant de la formule de Clapeyron et de la formule trouvée au paragraphe 70. Des transformations simples donnent :

$$dU = d[Lx - Ap(u_2 - u_1)x] + m_1dT - Apdu_1,$$

qui est bien une différentielle exacte, puisque m_1 , p et u_1 sont des fonctions de la température seule. Si m_1 et u_1 sont des constantes, l'intégration est possible, et l'on a :

$$U = U_0 + m_1T + Lx - Ap(u_2 - u_1)x.$$

Nous aurions pu écrire cette formule immédiatement. Partons de la température 0, le corps étant sous la phase 1; pour passer à la température T le long de la courbe d'équilibre, et transformer la masse x du corps dans la phase 2, il faut fournir la quantité de chaleur :

$$m_1 T + Lx.$$

Mais du travail a été accompli contre les forces extérieures : c'est d'abord le travail (négligeable) de dilatation de la phase 1 le long de la courbe d'équilibre : $\int p du_1$; c'est ensuite le travail :

$$Ap(u_2 - u_1)x,$$

qui résulte de l'accroissement du volume pendant le passage de la masse x de la phase 1 à la phase 2 sous la pression p qui correspond à la température T.

Nous retrouvons ainsi le résultat précédent, puisque l'énergie interne est égale à la somme des quantités de chaleurs absorbées, moins l'équivalent du travail total accompli : d'ailleurs elle n'est définie qu'à une constante près.

Passons en revue les applications fondamentales de ces formules.

73. Equilibre entre la phase solide 1 et la phase liquide 2 d'un corps pur. — On relira les § 160 à 169 du Cours de Seconde. Les formules précédentes expliquent l'existence d'une température déterminée de fusion pour une pression donnée.

Nous savons que tantôt le volume spécifique du liquide est supérieur au volume spécifique du solide :

$$u_2 - u_1 > 0 \text{ (cas général),}$$

tantôt que le phénomène inverse se produit :

$$u_2 - u_1 < 0 \text{ (eau).}$$

D'ailleurs la chaleur de passage de l'état solide à l'état liquide est toujours positive; il y a absorption de chaleur, $L > 0$.

Ceci posé, la formule de Clapeyron conduit aux conséquences suivantes :

si $u_2 - u_1 > 0$, cas général, $\frac{dp}{dT} > 0$; à mesure qu'on augmente la pression, la température d'équilibre entre les deux phases s'élève;

si $u_2 - u_1 < 0$, cas de la glace, $\frac{dp}{dT} < 0$; à mesure qu'on augmente la pression, la température d'équilibre s'abaisse.

La chaleur de fusion L étant toujours positive, la région du liquide est toujours à droite de la région du solide; cela veut dire qu'un observateur qui se déplace horizontalement (parallèlement à l'axe des températures) vers les températures croissantes passe de la région du solide à la région du liquide. Au contraire, suivant les cas, la

région du liquide est soit au-dessus de la région du solide (eau), soit au-dessous de la région du solide (cas général). L'observateur est censé voyager sur une verticale vers les pressions croissantes (§ 67).

74. Equilibre entre la phase liquide 1 et la phase vapeur 2 d'un corps pur. — Même théorie. La chaleur de vaporisation est toujours positive, $L > 0$. Le volume spécifique du liquide est toujours plus petit que le volume spécifique de la vapeur à la même température, $u_2 - u_1 > 0$. La courbe d'équilibre est donc toujours disposée comme le montre la figure 12; il n'y a plus deux cas à considérer.

Je reviendrai longuement sur l'étude des vapeurs saturées au Chapitre IV.

75. Equilibre entre deux phases solides du même corps pur. Dimorphisme de l'iodure d'argent. — L'iodure d'argent à haute température est rouge sombre; il est jaune clair à la température ordinaire. Cette variation de teinte est l'indice d'un changement d'état cristallin et correspond au passage de la forme cubique à la forme hexagonale. En effet, l'iodure est monoréfringent à chaud et biréfringent à froid. Si on le chauffe sous la pression atmosphérique, il devient subitement monoréfringent à 146° , et sa couleur change brusquement : il y a simultanément absorption de chaleur et diminution de volume. La transformation d'une forme en l'autre est donc tout à fait analogue à celle de la glace en eau. Donc une augmentation de pression doit abaisser la température d'équilibre. Sous une pression suffisante, il se peut que la forme cubique soit stable à froid, de même que sous une pression suffisante l'eau liquide est stable au-dessous de 0° .

L'expérience consiste à maintenir la température constante et à augmenter la pression jusqu'à ce qu'il y ait changement d'état, ce qu'indique une diminution de volume à pression constante. On décrit ainsi une série d'isothermes. On a trouvé que la transformation s'effectue à 20° sous une pression de 3000 kilogrammes par centimètre carré.

76. Existence du point triple. — Nous avons dit que le type des systèmes invariants est fourni par l'équilibre des trois phases d'un constituant unique :

$$c = 1, \quad \varphi = 3, \quad v = (c + 2) - \varphi = 0.$$

La température et la pression d'équilibre sont complètement déterminées.

Soient : Φ_1, Φ_2, Φ_3 , les potentiels thermodynamiques à pression constante de l'unité de masse des phases 1, 2, 3. Les conditions d'équilibre des phases prises deux à deux sont :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = 0, \quad \Phi_1 - \Phi_3 = 0, \quad \Phi_3 - \Phi_2 = 0,$$

qui définissent trois courbes. Si deux des courbes se coupent, la troisième passe sûrement par le point d'intersection : car ses coordonnées, satisfaisant simultanément à deux des équations précédentes, satisfont nécessairement à la troisième.

Si deux des courbes n'ont qu'un point commun, elles ne peuvent avoir ce point commun avec la troisième.

Par exemple, pour un corps donné sous les trois phases solide, liquide, vapeur, la courbe d'équilibre liquide (1) vapeur (2), et la courbe d'équilibre liquide (1) solide (3) se coupent sous un angle fini. Donc les courbes d'équilibre liquide-vapeur et solide-vapeur se coupent sûrement aussi sous un angle fini.

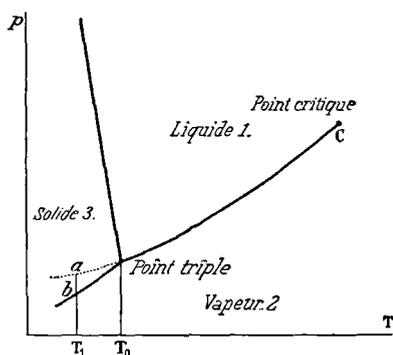


Fig. 14.

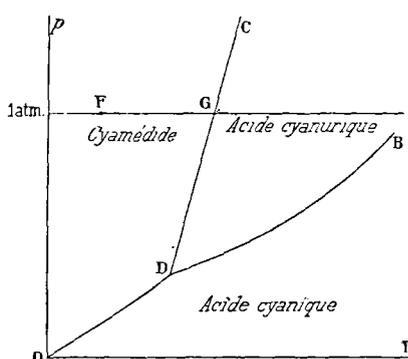


Fig. 15.

Voici un autre exemple, emprunté à la Chimie, d'équilibre possible en un point triple D entre trois phases d'un même corps.

L'acide cyanique (CHAzO) est un liquide incolore, d'odeur vive. Même à 0° il se transforme spontanément en cyamélide, qui est un corps amorphe blanc.

L'acide cyanurique (3CHAzO) est un solide incolore. Entre l'acide cyanurique et l'acide cyanurique il existe une courbe d'équilibre DB.

Si à froid l'acide cyanurique se transforme spontanément en cyamélide, c'est que son équilibre est métastable, que son point figuratif est quelque part en F dans la région de la cyamélide. Mais à chaud, au-dessus de 150° , la cyamélide se transforme en acide cyanurique. Il doit exister une température et un point G d'équilibre.

77. Formules de Kirchhoff. — Cherchons les relations qui existent entre les chaleurs L_{12} , L_{13} , L_{23} , de transformation, à température constante, des phases l'une dans l'autre. Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse de l'eau sous ses trois phases : vapeur 2, liquide 1, solide 3 (fig. 14).

L_{12} est la chaleur de vaporisation de l'eau liquide, L_{32} la chaleur de vaporisation de la glace, L_{31} la chaleur de fusion de la glace. La

formule de Clapeyron appliquée aux états pris deux à deux donne en grandeurs et en signes :

$$L_{12} = AT(u_2 - u_1) \frac{dp_{12}}{dt},$$

$$L_{32} = AT(u_2 - u_3) \frac{dp_{32}}{dt},$$

$$L_{31} = AT(u_1 - u_3) \frac{dp_{31}}{dt}.$$

Or, à la même température, il revient au même de faire passer *directement* le kilogramme de glace à l'état de vapeur ou de prendre comme intermédiaire l'état liquide. D'où la condition :

$$L_{32} = L_{31} + L_{12}.$$

$$L_{31} = L_{32} - L_{12} = AT \left[(u_2 - u_3) \frac{dp_{32}}{dt} - (u_2 - u_1) \frac{dp_{12}}{dt} \right].$$

Négligeant u_1 et u_3 devant u_2 , il vient :

$$L_{31} = ATu_2 \left(\frac{dp_{32}}{dt} - \frac{dp_{12}}{dt} \right).$$

Comme $L_{31} > 0$, il faut que :

$$\frac{dp_{32}}{dt} > \frac{dp_{12}}{dt}.$$

Les deux courbes d'équilibre solide-vapeur et liquide-vapeur se coupent donc bien au point triple, comme le représente la figure 14.

On relira à ce sujet les § 89 et sq. du Cours de Mathématiques.

78. Application numérique. — Soit T_0 la température du point triple, T_1 une température légèrement inférieure.

En grandeur et en signe, on a :

$$\frac{dp_{32}}{dt} - \frac{dp_{12}}{dt} = \frac{\bar{ab}}{T_0 - T_1} = \frac{L_{31}}{ATu_2}.$$

Évaluons pour l'eau au point triple toutes les quantités en grandes calories et dans le système du kilogrammètre; on a sensiblement :

$$L_{31} = 80, \quad A = \frac{1}{425}, \quad T = 273;$$

u_2 est le volume spécifique du kilogramme de vapeur d'eau saturée au point triple, soit très sensiblement à 0° .

Admettons 0,622 pour la densité de la vapeur d'eau; le poids du litre à 0° et à la pression 760^{mm} est :

$$0,622 \times 1,293 = 0^{\text{gr}},804.$$

Mais la pression au point triple est 4^{mm},57. Le poids du litre n'est plus que : $0^{\text{gr}},804 \cdot 4,57 : 760 = 4,84$ milligrammes;

le volume occupé par 1 kilogramme est :

$$207000 \text{ litres} = 207 \text{ mètres cubes environ.}$$

\overline{ab} (évalué en kilogrammes par mètre carré pour une différence $T_0 - T_1 = 1^\circ$) vaut : $\frac{80 \times 425}{273 \times 207} = 0,602$.

Or un centimètre d'eau exerce une pression de 10 kilogrammes par mètre carré. La pression ci-dessus calculée correspond donc à une hauteur de $0^{\text{mm}},602$ d'eau, ou $0^{\text{mm}},602 : 13,6 = 0^{\text{mm}},044$ de mercure.

C'est ce que l'expérience a donné. On est à la limite des erreurs de visée. Heureusement il est possible de comparer les courbes pour un intervalle $T_0 - T_1 = 20^\circ$ par exemple ; \overline{ab} est alors $0^{\text{mm}},88$, dénivellation très accessible à la mesure.

Pour la benzine, la théorie et l'expérience donnent le nombre beaucoup plus grand : $0^{\text{mm}},53$ de mercure pour $T_0 - T_1 = 1^\circ$.

ÉTATS VITREUX ET CRISTALLISÉS

79. État vitreux. État cristallisé. — Dans les paragraphes précédents, nous parlons de *corps solides* sans autrement spécifier ; il faut cependant distinguer soigneusement, *du point de vue des équilibres*, les corps vitreux des corps cristallisés.

Les corps vitreux sont amorphes et isotropes ; toutes leurs propriétés sont donc identiques dans toutes les directions. On peut citer parmi eux : les acides borique, silicique, phosphorique obtenus par fusion, ..., généralement tous les verres ; le soufre mou suffisamment refroidi, l'acide arsénieux et le chlorure de zinc fondus et brusquement refroidis, ... ; les résines, gélatines, gommes, albumines.

Entre les corps vitreux vraiment solides et les corps liquides, on peut trouver une continuité parfaite de propriétés.

Chauffons par exemple du verre ; le volume varie d'une manière continue avec la température. Il en est de même pour les propriétés mécaniques et autres, de sorte qu'il est quasiment impossible de trouver un critérium qui classe sûrement les corps en solides et en liquides.

Il existe au contraire une différence essentielle et évidente entre les corps isotropes et les corps cristallisés.

Assurément quand deux phases *coexistent*, à la même température et à la même pression, pour semblables qu'elles soient, elles ne sont pas identiques. Mais nous savons déjà, par l'exemple du système liquide-vapeur, que l'existence d'une courbe de discontinuité, d'une coupure dans le plan *températures-pressions* par exemple, n'empêche

pas d'aller d'un état nettement gazeux à un état nettement liquide par une série continue d'états intermédiaires. Il suffit que la coupure ait un *point d'arrêt* (point critique) où toutes les discontinuités disparaissent simultanément : au point d'arrêt, la chaleur de transformation, la différence des volumes spécifiques, ..., sont nulles.

Les physiciens semblent d'accord pour admettre qu'il n'existe pas de continuité entre l'état *amorphe* d'une part (états vitreux, liquide, gazeux) et l'état *cristallisé* de l'autre.

Le plan *pressions-températures* serait donc divisé en deux régions absolument distinctes. L'une est complètement close par une courbe TIMI'TT de discontinuité et renferme l'état *cristallisé*. L'autre contient bien une *coupure* OT', TC, mais qui présente un point d'arrêt C (point critique) : on peut aller *sans traverser la coupure* d'un point quelconque à un autre point quelconque de la région de l'état amorphe.

80. Hypothèse de Tammann. — La figure 16 représente, suivant Tammann, la disposition des régions dans le plan pressions-températures. La région des cristaux est limitée par la courbe TIMI'TT. Appliquons à ses différents points la condition de Clapeyron :

$$L = T(u_1 - u_3) \frac{dp}{dt}$$

u_1 est le volume spécifique du liquide ou du verre, u_3 celui du cristal; L est la chaleur de transformation du cristal en liquide ou en verre. Le tableau suivant donne le résultat de la discussion :

	L	$dp : dT$	$u_1 - u_3$
Suivant TI	> 0	> 0	> 0 .
Au point I	maximum	$\pm \infty$	$= 0$.
Suivant IM	> 0	< 0	< 0 .
Au point M	$= 0$	$= 0$	minimum.
Suivant MI'	< 0	> 0	< 0 .
Au point I'	minimum	$\pm \infty$	$= 0$.
Suivant I'T'	< 0	< 0	> 0 .

Il existerait donc deux points triples T et T' pour lesquels le liquide (ou le verre), le cristal et la vapeur sont en équilibre. La courbe T'O

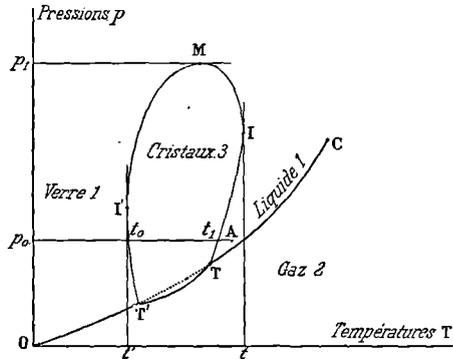


Fig. 16.

peut être considérée comme le prolongement de la courbe CT, qui va du point critique C au point triple ordinaire T.

On peut passer, en combinant convenablement les variations de pression et de température, d'un point quelconque de la région *amorphe* (gaz, liquide, verre) à un autre point de cette même région. On ne peut, au contraire, passer de la région *amorphe* à la région *crystallisée* sans traverser la courbe de discontinuité TIM'I'TT.

En tous les points de cette courbe, il y a, *sans changement de température et de pression*, une brusque variation de volume, sauf aux points I et I'; en ces points eux-mêmes la chaleur de transformation n'est pas nulle. Suivant IM'I', le volume du cristal est plus grand que celui de l'état amorphe (liquide ou verre); suivant I'T'TI, le volume du cristal est plus petit que celui de l'état amorphe (verre, gaz ou liquide).

On peut dire que CT, T'O est la courbe de vaporisation, TT' est la courbe de sublimation. Nous savons (§ 77) qu'au point T elles se coupent bien comme l'indique la figure.

A chaque pression p_0 existent donc deux températures de fusion : l'une t_0 correspond au passage de l'état vitreux à l'état cristallisé, l'autre t_1 au passage de l'état cristallisé à l'état liquide. A cette pression le cristal est donc stable seulement au-dessus de t_0 et au-dessous de t_1 ; l'état amorphe est au contraire stable au-dessous de t_0 et au-dessus de t_1 .

Au-dessus de la température t' , au-dessus de la température t , le corps stable est amorphe quelle que soit la pression. Il en est de même au-dessus de la pression p_1 , quelle que soit la température.

La figure ne représente que les états stables. Il peut exister des états *métastables*. Par exemple, à la pression p_0 et au-dessus de la température t_0 , on aurait affaire à un liquide ou à un verre (les deux expressions sont foncièrement équivalentes) *surchauffé*; à la même pression p_0 et au-dessous de la température t_1 , on aurait affaire à un liquide *surfondu*.

81. Étude expérimentale de la courbe TIM. — Les résultats expérimentaux qui militent en faveur de l'hypothèse de Tammann, proviennent soit de l'étude directe de la courbe TIM, soit de l'étude de la cristallisation des liquides surfondus. Passons-les en revue.

Nous savons que pour la plupart des corps la courbe débute par une portion TI qui s'incline vers la droite en montant. Dans certains cas exceptionnels (eau par exemple), la courbe part tout de suite vers la gauche; le premier point I n'existe pas.

En faisant des expériences, pour des corps rentrant dans le cas général, jusqu'à des pressions de 4 à 5000 atmosphères, on a démontré que la courbe TIM tourne sa concavité vers l'axe des pressions. Même avec de telles charges on parvient à peine au point I.

Avec certains corps cependant la variation de volume $u_1 - u_3$ pendant la fusion s'annule approximativement pour de très fortes pressions, *tandis que la chaleur de fusion conserve une valeur notable : on ne se trouve donc pas au voisinage d'un point critique*. Nous savons en effet que de tels points sont caractérisés par l'identité des deux états en présence : la chaleur de fusion s'y annule.

A fortiori, n'a-t-on jamais pu, dans le cas général, déterminer aucun point de la branche IMI'.

Les expériences, *sans être très démonstratives*, ne contredisent donc pas la théorie de Tammann. Elles semblent inconciliables avec l'hypothèse d'un point critique sur la branche TIM et d'un passage continu de l'état liquide à l'état cristallisé.

82. Pouvoir de cristallisation et vitesse de cristallisation des liquides surfondus. — Un liquide surfondu tend à cristalliser. La cristallisation est définie par deux notions qu'il faut soigneusement distinguer. Appelons *surfusion* S la différence de la température de fusion à la pression considérée et de la température actuelle.

Le *pouvoir de cristallisation spontanée* est défini par le nombre de germes qui apparaissent par seconde dans l'unité de volume.

Ces germes deviennent aussitôt des centres de cristallisation qui grossissent avec *une certaine vitesse*.

Le pouvoir de cristallisation est une fonction de la surfusion, sensiblement indépendante du nombre de germes déjà existants. Il présente un maximum pour une surfusion S_p : négligeable pour de faibles surfusions, *il le redevient pour des surfusions considérables*.

La vitesse de cristallisation est aussi une fonction de la surfusion qui passe par un maximum pour une surfusion S_v . L'expérience prouve qu'on a généralement $S_v < S_p$. La *vitesse* est maximum à une température supérieure à celle pour laquelle le *pouvoir* est maximum.

D'où l'expérience suivante. Abaissons rapidement la température d'un liquide jusqu'en un point T_0 où le *pouvoir* est grand ; il se forme des germes. Élevons ensuite rapidement la température jusqu'en un point assez voisin de la température de fusion pour que le *pouvoir* soit à peu près nul. Grâce à la relation $S_v < S_p$, la *vitesse* n'est pas encore nulle. Les germes grossissent : on peut donc les compter. Réduisant le nombre obtenu à l'unité de volume et à l'unité de temps d'exposition à T_0 , on détermine le *pouvoir de cristallisation* à cette température.

Ceci posé, revenons à la figure 16.

Soit à la pression p_0 un liquide dont A est le point figuratif. Abaissons rapidement la température au-dessous de t_1 . *A la condition que pour la surfusion S_p , où le pouvoir de cristallisation est maximum, la vitesse de cristallisation soit faible*, nous amènerons le liquide, *sans qu'il se soit transformé notablement en cristal*, à une température

telle que la cristallisation, ou, ce qui revient au même, la dévitrification aient une vitesse pratiquement nulle. L'état de *faux équilibre verre* persistera indéfiniment, malgré les traces de la phase cristal.

Si même la température est abaissée au-dessous de t_0 , l'état vitreux redevient d'équilibre stable. Ce sont les traces de cristal qui devraient maintenant disparaître, *si le frottement intérieur n'était pas, à ces basses températures, tel que toute modification devint impossible.*

On s'explique de même que le cristal refroidi au-dessous de t_0 ne se vitrifie pas, bien qu'il soit à ces températures dans un état de faux équilibre (note du § 66).

Il est donc nécessaire de refroidir brusquement le liquide pour avoir un verre. Quand on obtiendra des refroidissements assez brusques, on pourra ramener toute substance à l'état vitreux amorphe, qui est d'équilibre stable, pourvu que la température soit assez basse.

Comme on le voit, l'hypothèse de Tammann, sans être hors de doute, paraît s'appuyer sur un grand nombre de résultats intéressants.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU SYSTÈME UNIVARIANT FORMÉ PAR UN LIQUIDE ET SA VAPEUR

Le système *liquide-vapeur* mérite, parmi les systèmes univariants, une étude spéciale. Les formules générales sont naturellement applicables : nous ne reviendrons pas sur leur démonstration.

83. Formules empiriques pour représenter, en fonction de la température T , la pression p d'équilibre du liquide (phase 1) et de la vapeur (phase 2). — On a proposé des expressions qui réussissent bien, mais dont la forme, au premier abord singulière, demande une justification. L'équation de la courbe d'équilibre étant :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = 0,$$

cherchons l'expression *probable* des potentiels thermodynamiques.

1° Le volume spécifique u_1 du liquide est négligeable devant le volume spécifique u_2 de la vapeur; on a donc sensiblement (§ 14) :

$$u_1 = \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} = 0;$$

Φ_1 est par conséquent une fonction de la température seule.

Explicitons cette fonction, en admettant que la chaleur spécifique sous pression constante du liquide est indépendante de la température; on a (§ 14) :

$$C_1 = -T \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial T^2}, \quad \Phi_1 = -C_1 T \log T + \alpha_1 T + \beta_1,$$

où α_1 et β_1 sont deux constantes.

Tel est le potentiel thermodynamique d'un liquide, au moins comme première approximation.

2° Assimilons la vapeur à un gaz parfait (§ 24) :

$$\Phi_2 = RT \log p - C_2 T \log T + \alpha_2 T + \beta_2.$$

La condition : $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$, prend donc *avec ces hypothèses* la

forme :

$$\log p = \frac{M}{T} + N \log T + P.$$

Cette formule représente très bien les expériences, à la condition de choisir les constantes M , N , P empiriquement, et non pas d'après leur signification théorique. Sa forme est complètement justifiée par les considérations qui précèdent; mais les hypothèses faites ne sont pas rigoureusement applicables.

84. Étude expérimentale des volumes spécifiques (Mathias).

— Représentons les isothermes du système liquide-vapeur en portant en abscisses les volumes et en ordonnées les pressions. Pour des températures inférieures à la température critique Θ , l'isotherme a la forme $A'ABB'$. Quand le volume décroît, la pression de la vapeur *non saturée* croît.

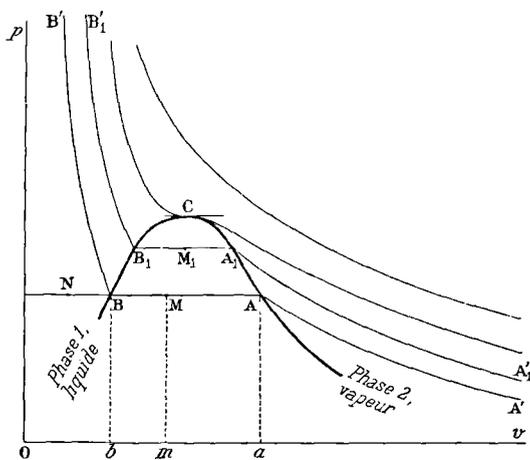


Fig. 17.

On parvient au point A de la courbe de saturation; la liquéfaction commence, la pression restant constante; Oa est le volume spécifique u_2 de la vapeur saturée.

Quand la liquéfaction est complète, on est en B ; Ob est le volume spécifique u_1 du liquide à la température t et sous la pression p correspondante.

Le point figuratif M représente un mélange formé de la masse x

de vapeur (phase 2) et de la masse $1-x$ de liquide (phase 1).

$$\overline{Om} = xu_2 + (1-x)u_1, \quad \overline{Ob} = u_1, \quad \overline{Oa} = u_2.$$

$$\frac{\overline{MB}}{\overline{MA}} = \frac{x}{1-x}, \quad u_2 - u_1 = \overline{AB}.$$

L'étude expérimentale des volumes spécifiques u_1 et u_2 revient donc à déterminer la forme de la courbe ACB , dite courbe de *saturation*. Le point critique C , pour lequel on a : $u_2 = u_1$, correspond à la tangente horizontale à la courbe ACB . L'isotherme critique possède en ce point C une tangente d'inflexion horizontale.

Il est plus simple de représenter en fonction de la température, non pas les volumes spécifiques u_2 et u_1 , mais les inverses de ces volumes, c'est-à-dire les densités :

$$\delta_1 = 1 : u_1, \quad \delta_2 = 1 : u_2.$$

Pour la température critique, on a évidemment : $\delta_1 = \delta_2$.

Les deux densités se placent sur une même courbe continue ABCB'A', d'apparence parabolique, admettant une tangente verticale γC à la température critique, et un diamètre rectiligne aC (fig. 18).

La détermination directe de la densité critique $\delta_c = \overline{C\gamma}$ est peu précise; mais il suffit, pour déterminer le point C, de connaître la température critique Θ et le diamètre rectiligne aC . On mesure donc pour la même température les densités du liquide et de la vapeur; on recommence à diverses températures, on obtient ainsi un certain nombre de points correspondants A, A', B, B',..... des deux branches ABC et A'B'C : on peut dès lors tracer le diamètre. A la rigueur deux groupes de points suffisent.

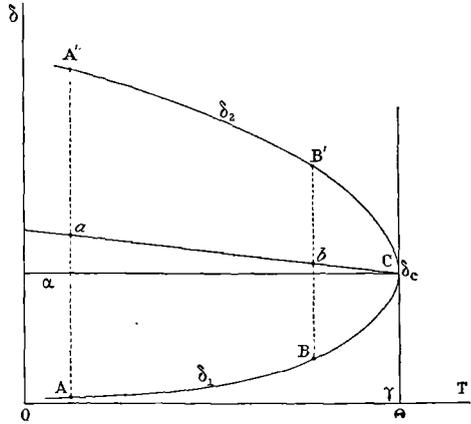


Fig. 18.

85. États correspondants. — Si le principe des états correspondants (§ 41) était applicable, il se formulerait de la manière suivante :

Quand pour différents corps la température est une certaine fraction de la température critique, la pression de vapeur saturée est pour tous ces corps la même fraction de la pression critique; les volumes de la vapeur saturée et du liquide sont les mêmes fractions du volume critique. Cela revient à dire que les courbes de saturation construites avec les variables réduites sont pour tous les corps la même courbe.

Soit p la pression de vapeur saturée à la température absolue T , p_c , v_c , Θ , les constantes critiques (§ 34), on a :

$$\frac{p}{p_c} = \chi\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad (1)$$

$$\frac{\delta_1}{\delta_c} = \eta_1\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad \frac{\delta_2}{\delta_c} = \eta_2\left(\frac{T}{\Theta}\right); \quad \frac{\delta_1 + \delta_2}{\delta_c} = \eta\left(\frac{T}{\Theta}\right). \quad (2)$$

Le principe des états correspondants exige que χ , η_1 , η_2 , η , soient les mêmes fonctions pour tous les corps.

Si l'expérience ne confirme pas rigoureusement ces propositions, elles n'en conservent pas moins l'intérêt d'une première et relativement bonne approximation.

En particulier nous savons que la fonction η est linéaire : si le principe des états correspondants s'appliquait rigoureusement, les

droites construites avec les variables réduites se réduiraient *pour tous les corps* à une seule et même droite. Il n'en est pas ainsi : l'expérience prouve que les corps se classent en *groupes*, d'après la valeur du coefficient angulaire de ces droites.

86. Étude thermique du système liquide-vapeur. Position du problème. — Précisons pour le système liquide-vapeur les définitions des chaleurs spécifiques le long de la courbe d'équilibre (§ 70).

On passe du point A au point A₁ sur la courbe de saturation (fig. 17); on élève donc de dT la température d'un kilogramme-masse d'une vapeur qui reste saturée.

On doit fournir la quantité de chaleur $m_2 dT$: par définition m_2 est la chaleur spécifique de la vapeur dans les conditions de saturation.

On passe du point B au point B₁ sur la courbe de saturation; on élève donc de dT la température d'un kilogramme-masse de liquide dans les conditions de saturation.

On doit fournir la quantité de chaleur $m_1 dT$: par définition m_1 est la chaleur spécifique du liquide dans les conditions de saturation.

Enfin on passe de B à A; à température et pression constantes, on transforme un kilogramme masse du liquide en vapeur. On doit fournir la quantité de chaleur L : c'est la chaleur latente de vaporisation.

D'une manière générale, les variables qui fixent la composition et l'état du mélange liquide-vapeur en équilibre sont x et T. On a :

$$dQ = Ldx + [m_1(1-x) + m_2x]dT;$$

dQ est la chaleur absorbée quand on passe du point figuratif M caractérisé par les valeurs x et T des variables, au point figuratif M₁ caractérisé par les valeurs $x + dx$ et T + dT des variables.

Nous avons démontré les formules générales :

$$\frac{dL}{dT} + m_1 - m_2 = (u_2 - u_1) \frac{dp}{dT}, \quad (1)$$

$$m_2 - m_1 = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}, \quad (2)$$

$$L = T(u_2 - u_1) \frac{dp}{dT}. \quad (3)$$

87. Application de la formule de Van der Waals. — La formule de Van der Waals (§ 41) conduit à des relations curieuses et approximativement vérifiées. Elle donne d'abord :

$$\frac{p_c v_c}{\Theta} = \frac{3R}{8},$$

où la constante R est la même pour tous les gaz, si on considère la

masse moléculaire M . Ceci posé, on a la relation générale (§ 85) :

$$\frac{pu_2}{p_c v_c} = F_1\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

où F_1 est la même fonction pour tous les corps.

$$\frac{pu_2}{\Theta} = \frac{p_c v_c}{\Theta} F_1\left(\frac{T}{\Theta}\right) = \frac{3R}{8} F_1\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad \frac{pu_2}{T} = \frac{3R}{8} F_1\left(\frac{T}{\Theta}\right) \frac{\Theta}{T};$$

d'où la conséquence : les quotients :

$$pu_2 : \Theta, \quad pu_2 : T,$$

sont pour tous les corps les mêmes fonctions de la température réduite, pourvu que l'on considère la masse moléculaire de ces corps.

Transformons la formule de Clapeyron ; on peut l'écrire (§ 41) :

$$L = T \frac{u_2 - u_1}{v_c} \frac{d(p : p_c)}{d(T : \Theta)} \frac{v_c p_c}{\Theta} = T \frac{3R}{8} F_2\left(\frac{T}{\Theta}\right) = \Theta \frac{3R}{8} F_2\left(\frac{T}{\Theta}\right) \frac{T}{\Theta}.$$

La chaleur L étant généralement rapportée à l'unité de masse, la chaleur rapportée à la masse moléculaire est ML . D'où la conséquence : les quotients :

$$ML : \Theta, \quad ML : T,$$

sont pour tous les corps les mêmes fonctions de la température réduite.

Assurément la formule de Van der Waals, pas plus que le principe des états correspondants, ne sont rigoureusement vérifiés ; les relations que nous venons de démontrer n'en sont pas moins, indépendamment de la formule et du principe, de précieuses approximations.

Ici encore les corps se classent en *groupes* : pour chaque groupe la fonction F_2 est la même.

88. Chaleur spécifique d'un liquide. — On parle souvent de la chaleur spécifique d'un liquide comme étant la chaleur nécessaire pour porter le liquide de t degrés à $t + 1$ degrés. Cette définition n'a de sens que si le liquide est suffisamment loin de la température critique pour que ses variations de volume soient toujours petites. La chaleur à fournir est alors sensiblement indépendante de la pression extérieure. Avec cette restriction, pour passer de 0 à t degrés, le kilogramme de liquide absorbe :

$$Q = \int_0^t C_1 dt,$$

où C_1 est une fonction de la température seule.

La chaleur spécifique C_1 est généralement déterminée à pression constante ; quand les variations de volume sont très faibles, on peut assimiler C_1 et m_1 . Cette dernière devrait être mesurée, par définition, sous la pression de vapeur saturée *variable avec la température*.

Pour l'eau on a :

$$C_1 = 1 + 4 \cdot 10^{-5} t + 9 \cdot 10^{-7} t^2.$$

Pour $t=100$, $C_1=1,013$; pour $t=200$, $C_1=1,044$.

Les théoriciens de la machine à vapeur admettent la valeur moyenne constante 1,0224.

89. Forme générale de la chaleur de vaporisation L en fonction de la température. — Il est facile de montrer que la

chaleur de vaporisation L est représentée en fonction de la température par une courbe ABC aboutissant normalement à l'axe des abscisses pour la température critique (fig. 19).

En effet, de la formule de Clapeyron :

$$L = AT(u_2 - u_1) \frac{dp}{dT},$$

et du fait qu'au point critique $\frac{dp}{dT}$ n'est pas infini, il résulte d'abord $L=0$ pour $T=\Theta$, puisqu'alors $u_2=u_1$.

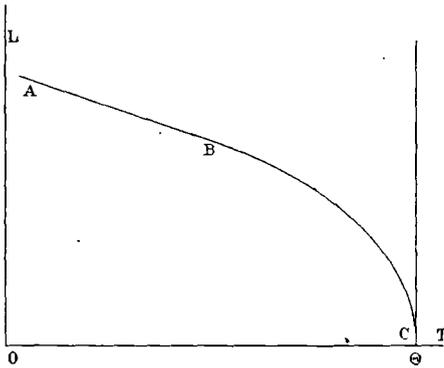


Fig. 19.

Calculons $\frac{dL}{dT}$ et cherchons sa valeur pour $u_2 = u_1$:

$$\frac{dL}{dT} = AT \frac{dp}{dT} \left(\frac{du_2}{dT} - \frac{du_1}{dT} \right).$$

Or nous avons au point critique (§ 84, fig. 17) :

$$\frac{du_2}{dT} = -\infty, \quad \frac{du_1}{dT} = +\infty; \quad \text{d'où : } \frac{dL}{dT} = -\infty.$$

L est donc au moins une fonction du second degré de T; l'emploi de formules empiriques telles que : $L = a - bT$ (Regnault) n'est donc admissible que dans un petit intervalle de température AB.

90. Étude expérimentale de L. — La vapeur est prise saturée et sèche à la température T, sous la pression correspondante p (point figuratif A, fig. 17); elle est liquéfiée sous pression constante dans un calorimètre (parcours AB), puis amenée toujours sous pression constante à la température t du calorimètre (point figuratif N). La quantité de chaleur recueillie dans le calorimètre est :

$$P[L + C_1(T - t)],$$

où P est le poids de la vapeur condensée.

Il faut donc que l'intérieur de l'appareil dans lequel circule et se condense la vapeur, soit tout entier à la pression p .

Quand on opère à la pression atmosphérique, la seule condition difficile à réaliser est d'amener dans le calorimètre de la vapeur saturée et sèche. On évite les refroidissements avant le calorimètre par des chemises de vapeur.

Quand on opère à une pression supérieure à la pression atmosphérique, l'espace intérieur de la chaudière, du réfrigérant condensant l'excès de vapeur formée, du serpentín plongé dans le calorimètre, est en communication avec un récipient R suffisamment vaste et dans lequel on comprime de l'air. On crée ainsi une atmosphère à pression arbitraire et constante, pourvu que la capacité R soit assez grande.

91. Chaleur latente interne. Chaleur totale de vaporisation.

— La chaleur latente L est la chaleur nécessaire pour faire passer de B en A (fig. 17) un kilogramme masse du corps. Elle se décompose en deux parties : l'une est l'accroissement L_1 de l'énergie interne, l'autre correspond au travail accompli : $p(u_2 - u_1)$. On a donc :

$$L = L_1 + p(u_2 - u_1).$$

On appelle quelquefois chaleur totale de vaporisation la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un kilogramme d'eau de l'état liquide à 0° sous la pression p , jusqu'à l'état de vapeur à la même pression. Elle est représentée par la formule :

$$Q = \int_0^t C_1 dt + L.$$

Regnault a trouvé pour l'eau :

$$Q = 606,5 + 0,305t.$$

En admettant C_1 constant et égal à 1 :

$$L = 606,5 - 0,695t.$$

Pour $t = 100$, on a par exemple : $L = 537$.

Nous savons (§ 89) qu'une telle formule linéaire ne peut représenter L que très au-dessous de la température critique.

92. Application de la formule de Clapeyron. Calcul de L .

— Appliquons la formule de Clapeyron au calcul de la chaleur de vaporisation à 100° :

$$L = AT(u_2 - u_1) \frac{dp}{dt} = ATu_2 \frac{dp}{dt},$$

puisque u_1 est négligeable devant u_2 .

La densité de la vapeur d'eau à 100° est 0,640; calculons le volume u_2 du kilogramme. Le poids du litre d'air à 0° et 760 millimètres est 1^{er},293; sous la même pression à 100° il est :

$$1,293(273 : 373).$$

Le poids du litre de vapeur est :

$$0,640 \times 1,293 (273 : 373) = 0^{\text{sr}},606.$$

Le volume du kilogramme de vapeur d'eau à 100° et sous la pression de 10330 kilogrammes par mètre carré est :

$$1650 \text{ litres} = 1^{\text{m}^3},650.$$

Au voisinage de 100° la force élastique de la vapeur saturée varie de 27^{mm},25 par degré :

$$\frac{dp}{dt} = 10330 \frac{27,25}{760} = 370,4$$

kilogrammes par mètre carré et par degré. On a donc enfin :

$$L = \frac{373}{425} \times 1,650 \times 370,4 = 537,$$

en grandes calories et en kilogrammes ; c'est le nombre trouvé expérimentalement.

93. Calcul des chaleurs spécifiques m_1 et m_2 sur la courbe de saturation. — On ne peut pas déterminer directement m_1 et m_2 . On admet que m_1 est sensiblement égal à la chaleur spécifique du liquide à pression constante. Les valeurs de m_2 se déduisent de la

formule :

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = m_2 - m_1.$$

Posons :

$$Q = \int_0^t m_1 dt + L, \quad \frac{dQ}{dt} = m_1 + \frac{dL}{dt}, \quad m_2 = \frac{dQ}{dt} - \frac{L}{T}.$$

Les expériences de Regnault donnent pour l'eau :

$$Q = 606,5 + 0,305t, \quad \frac{dQ}{dt} = 0,305;$$

$$L = 606,5 - 0,695t = 606,5 - 0,695(T - 273) = 796 - 0,695T;$$

$$m_2 = 1 - \frac{796}{T}.$$

$t =$	$0^\circ (T = 273^\circ)$	50°	100°	150°
$m_2 =$	$-1,916$	$-1,464$	$-1,134$	$-0,882$

Pour d'autres corps m_2 est positif; ainsi l'on a :

Éther	0°	40°	80°	120°
$m_2 =$	$+0,116$	$+0,120$	$+0,128$	$+0,133$
Benzine	0°	70°	140°	210°
$m_2 =$	$-0,155$	$-0,038$	$+0,048$	$+0,115$

94. **Adiabatiques du système liquide-vapeur.** — Traçons dans le plan des p, v , les adiabatiques du système liquide-vapeur (fig. 20). La courbe SFPI₂DI₁B est la courbe de saturation. La figure représente trois courbes, 1, 2, 3, du faisceau des adiabatiques.

Parcourons l'une d'elles.

Suivant GF, on est en présence du liquide. De F en D, le système n'est plus homogène; la vapeur prédomine de plus en plus dans le mélange à mesure que la température

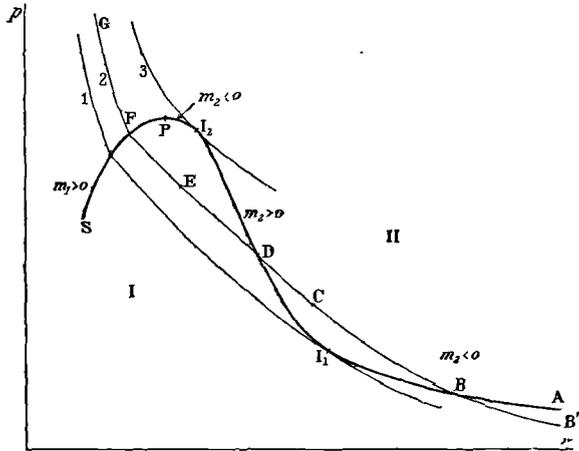


Fig. 20.

s'abaisse. À partir de D la vapeur cesse d'être saturée. Enfin l'adiabatique coupe une seconde fois en B la courbe de saturation.

Si nous admettons cette disposition relative des adiabatiques et de la courbe de saturation, il existe certainement deux adiabatiques qui sont, l'une 1 tangente intérieurement en I₁, l'autre 3 tangente extérieurement en I₂ à la courbe de saturation.

Quand on se déplace sur une adiabatique, la chaleur absorbée par le corps est nulle. Quand on passe d'une première adiabatique à une seconde de cote plus élevée, le corps absorbe de la chaleur. Pour savoir quels sont les signes de m_1 et m_2 , il suffit donc de parcourir la courbe de saturation vers le point critique et de voir dans quel ordre on rencontre les adiabatiques.

De B à I₁, les cotes décroissent : $m_2 < 0$.

En I₁, l'adiabatique et la courbe de saturation se touchent : $m_2 = 0$.

De I₁ à I₂, les cotes croissent : $m_2 > 0$.

En I₂, $m_2 = 0$.

Enfin à partir de I₂ jusqu'au point critique P, $m_2 < 0$.

Au point critique la courbe de saturation se confond avec une isotherme (§ 6) :

$$m_2 = -\infty.$$

De S en P, $m_1 > 0$; m_1 tend vers $+\infty$ quand on s'approche du point P.

Au point critique : $m_1 = -m_2 = \infty$, $m_2 - m_1 = -\infty$;

la conclusion est d'accord avec la formule :

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = m_2 - m_1,$$

puisqu'au point critique :

$$L = 0, \quad \frac{dL}{dt} = -\infty.$$

Pour bien comprendre la raison d'être des chaleurs spécifiques négatives, on se reportera au § 6. On verra que leur signe — provient des deux effets de sens contraires : 1^o échauffement qui absorbe de la chaleur ; 2^o contraction qui, correspondant à un travail effectué par les forces extérieures, est une source de chaleur. Là où la courbe de saturation est le plus verticale (point d'inflexion D), m_2 est grand et positif ; le travail extérieur est faible. Si la courbe de saturation est horizontale, c'est l'effet de la contraction ou de la dilatation qui l'emporte infiniment ; m_1 et m_2 sont tous deux très grands. Ils sont de signes contraires parce que pour définir m_1 on se déplace vers la droite : il y a accroissement de volume ; pour définir m_2 on se déplace vers la gauche : le volume diminue, les forces extérieures travaillent.

Interprétons maintenant les résultats expérimentaux précédents.

Les expériences sur l'eau correspondent à des températures très inférieures à la température critique ($\Theta = 370^\circ$) : $m_2 < 0$; on est sur la partie BI₁ de la courbe de saturation.

Pour la benzine ($\Theta = 292^\circ$), les expériences comprennent le premier point d'inversion I₁ (101°).

Enfin pour l'éther, dont la température critique est 194° , on se trouve entre les points d'inversion : m_2 est constamment positif.

On commettrait une lourde erreur en utilisant la formule

$$m_2 = 1 - 796 \cdot T^{-1},$$

de Regnault pour l'eau, en dehors des limites où elle est admissible. Elle donnerait en effet : $m_2 = 0$ pour $T = 796$, soit 523° centigrades, tandis que la température critique est 370° seulement. La formule est tout au plus valable entre 0 et 200° .

95. Expérience de Hirn. — Il était nécessaire de vérifier ce qui précède par une expérience directe.

Une chaudière produit de la vapeur d'eau à 5 atmosphères (157°) ; elle est mise en communication avec un cylindre de cuivre terminé par des glaces épaisses. Lorsque le récipient est bien purgé d'air et a pris la température de la chaudière, la vapeur est saturée, sèche et transparente par conséquent (point B, $m_2 < 0$). On ferme l'arrivée de la vapeur dans le cylindre et on ouvre un robinet le mettant en communication avec l'atmosphère. Il y a détente adiabatique suivant BB' : on entre à l'intérieur de la courbe de saturation (région I), une partie de la vapeur se condense, *le cylindre se remplit de brouillard*.

- Si on fait l'expérience avec de la vapeur d'éther sèche et saturée ($m_2 > 0$), le chemin parcouru est DC; la détente adiabatique désature la vapeur. Il ne se produit pas de brouillard.

L'expérience précédente n'est pas parfaitement simple; car par définition dans le parcours d'une adiabatique (voie réversible) la pression extérieure doit être à chaque instant celle du gaz. Or, dans l'expérience de Hirn, la pression extérieure est moindre: le phénomène n'est pas réversible, il y a moins de travail accompli contre les forces extérieures qu'il ne devrait. Si l'expérience est concluante a fortiori pour l'eau qui se condense, elle ne l'est pas pour les vapeurs qui ne se condensent pas.

On peut répéter l'expérience avec un gaz liquéfié (acide carbonique liquide, par exemple), à partir d'un point figuratif F. Quand on détend, on voit apparaître dans la masse des bulles de vapeur; on entre en effet à l'intérieur de la courbe de saturation.

96. Adiabatiques de la vapeur d'eau à l'intérieur de la courbe de saturation. — Le problème a une importance capitale, puisqu'il correspond aux phénomènes de la détente dans les cylindres d'une machine à vapeur. Nous savons que pour toutes les températures industriellement utilisées: $m_2 < 0$. Nous pouvons prendre, sans erreur appréciable, m_1 constant et égal à l'unité, ou plus exactement égal à 1,022. Nous avons tous les éléments nécessaires pour calculer les adiabatiques d'un mélange d'eau et de vapeur.

Nous supposons que l'état initial est 1 kilogramme de vapeur sèche et saturée à la température T_0 ; le point figuratif de départ est quelque part en B sur la branche AI_1 .

Pour toute transformation par voie réversible à l'intérieur de la courbe de saturation, nous avons (§ 86):

$$dQ = Ldx + m_1dT + (m_2 - m_1)xdT, \quad m_2 - m_1 = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T};$$

$$dQ = Ldx + m_1dT + \left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right)xdT.$$

Posons: $m_1 = C = \text{Constante}, \quad dQ = 0;$

l'équation de l'adiabatique est:

$$\frac{d(Lx)}{dT} + C - \frac{Lx}{T} = 0, \quad \frac{Lx}{T} + C \log T = G.$$

Écrivons que pour $T = T_0, \quad x = 1$, il vient:

$$\frac{Lx}{T} - \frac{L_0}{T_0} + C \log \frac{T}{T_0} = 0. \quad (1)$$

DISCUSSION DE LA FORMULE. — A mesure que le volume augmente, que par conséquent la température diminue, x part de l'unité, décroît, passe par un minimum et croît à nouveau. La vapeur se condense

d'abord jusqu'à un maximum, puis le liquide formé se vaporise de-rechef.

Cherchons la condition du minimum pour x ; on a immédiatement :

$$x_m = \frac{C}{\frac{L}{T_m} - \left(\frac{dL}{dT}\right)_{T_m}}. \quad (2)$$

Cette relation, jointe à l'équation générale (1), fournit x_m et T_m en fonction de T_0 .

En particulier, soit $L = a - bT$, $C = 1$; on trouve :

$$-\log T_m + \frac{b}{a} T_m = 1 + b - \frac{a}{T_0} - \log T_0, \quad x_m = \frac{T_m}{a};$$

d'où T_m et x_m qui n'en diffère que par un facteur constant. Ce minimum est généralement à une température si basse, que les phénomènes de solidification risquent d'intervenir.

97. Calcul d'une détente. — On donne ordinairement la vapeur sèche et saturée ($x_0 = 1$) à une température connue T_0 , et on impose le rapport de détente, c'est-à-dire le rapport du volume final au volume initial. Voici comment on conduit le calcul.

L est une fonction supposée connue de T : l'équation (1) fournit donc, en fonction de T , les x , et par conséquent les $u_2 x$, puisqu'on a des tables de u_2 en fonction de T . Pour un T_0 et un x_0 imposés, on dresse une table donnant en fonction de $u_2 x$ la température T finale de détente et la composition du mélange caractérisée par la variable x .

D'ailleurs, connaissant le volume u_2 pour la température T_0 et le rapport de détente, on peut calculer le produit $u_2 x$ qui est le volume final du mélange.

Une simple inspection des calculs préliminaires fournit alors la température finale de détente.

EXEMPLE NUMÉRIQUE. $T_0 = 473^\circ$, $t_0 = 200^\circ$.

$t = 200^\circ$	180°	160°	140°	120°	100°
1000 $x = 1000$	969	939	908	878	848.

A 100° , 15 % environ de la vapeur s'est condensée.

Calculons la variation de volume entre 200° et 100° .

A 200° , $u_2 = 0^{\text{m}^3}, 126$; à 100° , $u_2 = 1^{\text{m}^3}, 650$.

Mais à 100° , il n'y a plus que 0,848 de vapeur; comme nous pouvons négliger le volume du liquide, le volume restant est :

$$1^{\text{m}^3}, 650 \times 0,848 = 1^{\text{m}^3}, 399.$$

Pendant la détente adiabatique, le volume du kilogramme de vapeur passe de 126 litres pour 200° à 1399 pour 100° . Soit une dilatation de 1273 litres. Le rapport de détente est :

$$1399 : 126 = 11 \text{ environ.}$$

Réciproquement si nous partons d'une vapeur sèche à 200° et si nous imposons le rapport de détente 41, la température finale de la vapeur est 100° et sa pression est une atmosphère.

98. Formule empirique représentant les adiabatiques de la vapeur d'eau saturée. — On conçoit qu'il peut être important dans l'étude des machines à vapeur de relier directement la pression au volume pendant la détente.

Les courbes tracées par les indicateurs (§ 80 du Cours de Mathématiques) adaptés aux cylindres montrent que la diminution de pression pendant la détente est approximativement représentée par une hyperbole équilatère.

Des calculs exacts prouvent qu'on peut approximativement représenter les adiabatiques par une hyperbole :

$$pv^\mu = \text{Constante.}$$

Le paramètre μ s'approche d'autant plus d'être égal à 1, la courbe est d'autant plus voisine d'une hyperbole équilatère, qu'au début de la détente x_0 est plus petit, c'est-à-dire que la vapeur est moins près d'être sèche. Les ingénieurs admettent la formule :

$$\mu = 1,035 + 0,1 x_0.$$

Pour une vapeur sèche au début de la détente, on a :

$$\mu = 1,135.$$

Rappelons que pour un gaz parfait, on aurait :

$$\mu = 1,41.$$

99. Travail pendant la détente adiabatique. — On a, d'une manière générale :

$$dQ = dU + Ad\mathcal{C},$$

et, par conséquent, sur une adiabatique :

$$dU = -Ad\mathcal{C}.$$

L'évaluation de la variation d'énergie interne fournit donc immédiatement l'expression du travail contre les forces intérieures.

Si m_1 et u_1 peuvent être considérées comme constantes (§ 72) :

$$U = U_0 + m_1T + Lx - Ap(u_2 - u_1)x.$$

Posons $m_1 = 1$; négligeons u_1 devant u_2 ; il reste :

$$U = U_0 + T + (L - Apu_2)x.$$

On a calculé une fois pour toutes les valeurs de $L - Apu_2$ en fonction de la température.

Posons : $L - Apu_2 = f(T)$, $U = U_0 + T + xf(T)$.

Si la détente se fait entre les températures T' et T'' , le travail contre les forces extérieures est :

$$\Delta \mathcal{E} = T' - T'' + x'f(T') - x''f(T''),$$

expression où tout est connu soit par les données, soit par les tables.

Quand on donne T' et le rapport de détente, on calcule T'' comme il est dit au § 97.

100. Fonctionnement de la machine de Linde. — Nous pouvons maintenant revenir sur le fonctionnement de la machine de Linde (§ 38).

Un gaz refroidi à une température T_0 est détendu de la pression p_0 à la pression p_1 ; il se refroidit jusqu'à la température T_1 et une partie passe à l'état liquide.

L'opération comprend deux périodes absolument distinctes.

Dans la première il n'existe qu'une seule phase, *la phase gazeuse*. Les équations du § 36 sont applicables; la courbe de détente est donnée par le système :

$$f(p, v, t) = 0, \quad T \frac{\partial p}{\partial t} dv + cdt + vdp = 0.$$

Rien n'empêche de supposer cette courbe tracée dans le plan des p, v (fig. 17 ou 20). Elle est plus redressée que les isothermes (fig. 17), moins redressée que les adiabatiques (fig. 20).

Pour une certaine pression p' et une certaine température T' , cette courbe aboutit à la courbe de saturation, en un point B par exemple (fig. 20). A partir de ce moment, c'est un système composé de deux phases qui se détend; le phénomène change complètement d'allure.

La nouvelle courbe de détente entre à l'intérieur de la courbe de saturation; la pression et la température sont reliées par la condition d'équilibre : $\varphi(p, T) = 0$. La seconde condition à satisfaire est toujours

$$dU + d(pv) = 0;$$

mais son expression est bien différente de ce qu'elle était avant l'apparition de la vapeur.

Opérons sur l'unité de masse et soit x la fraction de vapeur; nous avons (§ 72) :

$$\begin{aligned} dU &= d[Lx - Ap(u_2 - u_1)x] + m_1 dT - Apdu_1, \\ d(pv) &= d[pu_1(1 - x) + pu_2x]. \end{aligned}$$

L, u_1, u_2, m_1, m_2 , sont des fonctions supposées connues de la température.

En définitive, les deux équations simultanées contiennent trois quantités x, T, p . On conçoit donc que, p diminuant à partir de la pression p' pour laquelle il n'existe que la phase gazeuse mais saturée ($x = 0$), on puisse calculer les variations concomitantes de la tem-

pérature par l'équation $\varphi(p, T) = 0$, et de la condensation x par l'équation : $dU + d(pv) = 0$.

Est-il besoin d'insister sur l'impossibilité de faire ce calcul, d'abord faute de données, ensuite à cause de sa complication ? L'intérêt de ces considérations est de mettre en garde contre des calculs rapides dont l'absurdité n'apparaît généralement pas immédiatement.

101. Influence de la forme de la surface libre du liquide sur la tension d'équilibre. — Nous avons supposé dans ce qui précède que les conditions d'équilibre entre le liquide et sa vapeur ne dépendent pas de la forme de la surface de contact, ou, ce qui revient au même, que le potentiel thermodynamique à pression constante Φ du système ne dépend que de la pression et de la température des masses en présence. Nous avons posé (§ 66) :

$$\Phi = \Phi_1(1 - x) + \Phi_2 x.$$

Cette expression n'est admissible que si le rayon de courbure de la surface libre n'est pas trop petit.

Imaginons un vase et un tube capillaire placés sous une cloche de laquelle on supprime l'air. Soit δ le poids spécifique du liquide, δ' celui de la vapeur. Le liquide monte par capillarité dans le tube à une hauteur h donnée par la formule (I, § 48) :

$$h = \frac{2A}{r(\delta - \delta')},$$

où r est le rayon du tube, A la constante capillaire.

La pression de la vapeur est plus grande en A qu'en B du poids $h\delta'$ d'une colonne de vapeur de hauteur h et de section unité. Si donc la tension d'équilibre ne dépend pas de la forme de la surface de contact, il y aura distillation continue dans le sens de la flèche, mouvement indéfini qu'il est difficile d'admettre. *Pour que cette distillation n'ait pas lieu, il faut que la tension p' d'équilibre soit fonction du rayon de courbure et diminue quand celui-ci diminue.*

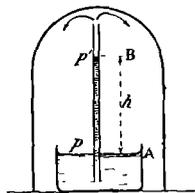


Fig. 21.

On a très approximativement :

$$p' = p - \frac{2A\delta'}{r\delta},$$

où p est la tension pour une surface de contact plane.

La différence $p - p'$ est très petite ; calculons-la pour l'eau, pour un tube d'un micron de diamètre et la température de 20°.

Admettons 0,622 pour densité de la vapeur d'eau à 20° : le poids du litre à 0° et sous la pression 760 est :

$$0,622 \times 1,293 = 0^{er},804.$$

La tension d'équilibre p est 17^{mm},4.

Le poids du litre de vapeur en présence du liquide à 20° est donc :

$$0,804 \frac{17,4}{760} \frac{1}{1 + 20 : 273} = 0^{\text{sr}},0171.$$

En admettant $A = 7^{\text{ms}},5$ par millimètre pour la valeur de la constante capillaire, on trouve que la hauteur h est de 30 mètres. Le poids d'une colonne de 30 mètres de hauteur et de 1 centimètre carré de base est le poids de 3000 centimètres cubes, soit 3 litres, soit

$$\Delta p = 0^{\text{sr}},0171 \times 3 = 0^{\text{sr}},051.$$

Or la pression de $17^{\text{mm}},4$ vaut sur chaque centimètre carré :

$$- 1,74 \times 13,5 = 23^{\text{sr}},5.$$

D'où : $p' = 23^{\text{sr}},5 - 0^{\text{sr}},051$ par centimètre carré,

$$- \frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{461}.$$

Ainsi, pour un rayon de courbure d'un demi-micron, la tension d'équilibre n'est diminuée que d'un 460^{ième} environ de sa valeur pour une surface plane.

Malgré cela, il résulte de la variation de la tension des conséquences importantes que nous retrouverons sous une autre forme à propos des dissolutions.

Imaginons dans un espace clos des bulles liquides sphériques en présence de leur vapeur. *La surface du liquide étant convexe*, la tension d'équilibre à la surface des bulles les plus petites l'emporte sur la tension à la surface des plus grosses : l'équilibre ne peut exister. Donc les plus petites se vaporiseront d'abord : la vapeur formée va grossir les plus grosses, si la vapeur est déjà saturée. En définitive, à température constante et en présence de vapeur saturée, l'équilibre n'aura lieu que lorsque la surface totale sera devenue minima ; ce qui est, *avec l'intermédiaire du passage à l'état de vapeur en plus*, la proposition qui nous a constamment servi en Capillarité.

402. Généralisation de la formule. — On peut donner à la formule du paragraphe précédent une expression plus générale.

Strictement la vapeur ne conserve pas la même densité δ' en tous les points de l'espace extérieur au tube. Copiant le raisonnement que nous avons fait pour la mesure des hauteurs par le baromètre (I, § 33),

on trouve aisément :
$$\log \frac{p}{p'} = \frac{Mh}{RT},$$

où M est la masse moléculaire du corps.

Remplaçons h par sa valeur très approchée $\frac{2A}{r\delta}$; appelons φ le volume moléculaire du liquide, $\varphi = M : \delta$; il vient :

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{2A\varphi}{RT} \frac{1}{r}.$$

Si l'on compare les tensions p_1 et p_2 pour deux bulles dont les rayons sont r_1 et r_2 , il vient :

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{2A\sigma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

103. Condensation de la vapeur d'eau par une détente adiabatique. — Soit un volume v_1 rempli de vapeur d'eau saturée à la température absolue θ_1 voisine de la température ordinaire (point figuratif B, fig. 20). Augmentons le volume jusqu'à v_2 : la détente est adiabatique; elle a pour mesure le rapport : $\rho = v_2 : v_1$.

Si la condensation se produisait *sans retard*, l'adiabatique serait BB' (fig. 20). Mais la condensation peut ne pas se produire. Nous nous proposons de calculer les phénomènes en supposant que l'équation : $pv^\gamma = \text{Constante}$, des gaz parfaits (§ 25) s'applique à la vapeur qui n'est pas en présence de son liquide.

Dans la détente, la température absolue passe de θ_1 à $\theta_2 < \theta_1$; la pression passe de la valeur π_1 (pression saturée à la température θ_1) à la valeur p . On a pour déterminer θ_2 et p la loi de Mariotte et de Gay-Lussac d'une part, la condition d'adiabatisme de l'autre :

$$\frac{pv_2}{\theta_2} = \frac{\pi_1 v_1}{\theta_1}, \quad \pi_1 v_1^\gamma = p v_2^\gamma;$$

$$\frac{v_1 \theta_2}{v_2 \theta_1} = \frac{p}{\pi_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\gamma = \rho^{-\gamma}, \quad \frac{\theta_2}{\theta_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} = \rho^{1-\gamma}.$$

Si donc on se donne ρ et θ_1 , on peut calculer la température θ_2 . Soit π_2 la pression de la vapeur saturée à cette température; elle est évidemment plus petite que p , puisque la pression p n'est atteinte qu'en vertu du retard à la condensation.

Posons :

$$S = \frac{p}{\pi_2} = \frac{\pi_1}{\pi_2} \frac{p}{\pi_1} = \frac{\pi_1}{\pi_2} \rho^{-\gamma}.$$

S s'appelle la *saturation après détente*. Connaissant θ_1 et ρ , on peut calculer θ_2 ; les tables fournissent π_1 et π_2 ; tout est alors connu dans l'expression de S.

Par exemple à la température $\theta_1 = 293$ (20° centigrades), on a $S = 4$ pour $\rho_1 = 1,25$; $S = 8$ pour $\rho_2 = 1,38$. Cela veut dire que dans ces conditions la masse de la vapeur d'eau dans l'unité de volume est après la détente quatre ou huit fois plus grande que si la vapeur était saturante à la même température, si par conséquent la condensation s'était produite *sans retard*.

On imaginera facilement un appareil permettant une détente de grandeur variable.

D'après le § 101, si l'air est parfaitement dépouillé de poussières, la condensation ne devrait jamais se produire par détente adiabatique. Effectivement on trouve que la condensation se produit

dans un vase quelconque pour de très faibles saturations; mais si on laisse tomber le brouillard et si on recommence l'expérience, une saturation de plus en plus grande est nécessaire pour obtenir une condensation : *c'est que le brouillard en tombant a dépouillé complètement le gaz de ses poussières.*

Cependant la condensation se produit toujours quand ρ dépasse une certaine limite. Avec de l'air parfaitement privé de poussières, il n'y a condensation que pour $\rho > \rho_1$; les gouttes sont peu nombreuses, si l'on ne dépasse pas la seconde limite $\rho = \rho_2$.

Enfin si $\rho > \rho_2$, on peut admettre que la vapeur se condense *en brouillard épais*, indépendamment de la présence de noyaux autres que ses propres molécules ou celles du gaz auquel elle est mélangée.

La condensation *en pluie*, qui se produit quand ρ est compris entre ρ_1 et ρ_2 , doit être considérée comme indiquant la présence *d'agrégats* d'une autre espèce que les molécules de gaz ou de vapeur et plus gros; ce sont les *ions* (voir Électricité et Magnétisme).

CHAPITRE V

ÉTUDE DES DISSOLUTIONS

Dans ce Chapitre nous ne ferons pas encore la *Théorie des dissolutions*; nous nous placerons simplement au point de vue de la *Règle des phases*, et réserverons pour un Chapitre ultérieur l'exposé des hypothèses sur l'*état des corps dissous*. Ayant déblayé le terrain d'une série de faits généraux, il sera plus aisé d'exposer ensuite dans ses grandes lignes la *Théorie des ions* et ses principales applications en Électricité.

Le lecteur trouvera aux § 93 et sq. du Cours de Mathématiques les préliminaires sur les dissolutions et la définition du point d'eutexie. Nous commencerons par généraliser ces résultats.

104. Généralisation des phénomènes ordinaires de dissolution. Alliages. —

Nous représentons les phénomènes (fig. 22) de manière que les deux corps qui interviennent dans la dissolution soient traités de même. Le point figuratif A représente une dissolution contenant \overline{AB} du corps S_1 pour \overline{AC} du corps S_2 . Au point B, par conséquent, le corps S_2 est pur; au point C, le corps S_1 est pur.

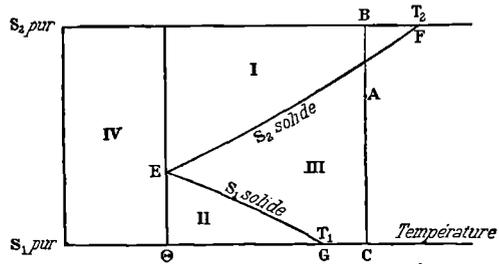


Fig. 22.

Supposons les deux corps, deux sels par exemple, fondus ensemble; les phénomènes sont de tous points comparables à ceux que nous avons observés pour un sel dissous dans l'eau. Les températures de fusion des deux sels purs sont T_1 et T_2 ; Θ est la température du point E d'eutexie.

Il y a quatre régions.

Dans la région I, la dissolution est sursaturée par rapport au corps S_2 ; dans la région II, elle est sursaturée par rapport au corps S_1 .

L'équilibre est *métastable*; il ne peut se maintenir qu'à la condition qu'aucune des phases solides ne subsiste.

Dans la région III, la solution n'est pas saturée.

Dans la région IV, les deux corps n'ont aucune action l'un sur l'autre.

Sur la courbe EF, la dissolution est en équilibre avec le solide S_2 ; sur la courbe EG, la dissolution est en équilibre avec le solide S_1 .

E, intersection des deux courbes, est le point d'eutexie : les deux solides γ sont en équilibre avec une solution de composition bien déterminée.

Par exemple, l'azotate de potassium fond à 338° , l'azotate de sodium fond à 313° . Le mélange eutectique contient 33 grammes du premier pour 67 grammes du second : la température de fusion est 215° . Ces mélanges sont intéressants comme fournissant des bains commodes.

Un certain nombre d'alliages que leur point de fusion fixe et leur composition invariable avaient fait prendre pour des composés définis, ne sont que des mélanges eutectiques. Nous savons, en effet, que, quelle que soit la composition *initiale*, on peut par refroidissement obtenir toujours au point d'eutexie, *avant la prise en masse*, un liquide de composition définie. Voici quelques exemples :

{	Bismuth	$T_1 = 265^\circ$	$\Theta = 248^\circ,$	$\frac{S_1}{S_2} = \frac{7}{93}.$
	Zinc	$T_2 = 412$		
{	Bismuth	$T_1 = 265$	$\Theta = 123^\circ,$	$\frac{S_1}{S_2} = \frac{44}{56}.$
	Plomb	$T_2 = 335$		
{	Bismuth	$T_1 = 265$	$\Theta = 144^\circ,$	$\frac{S_1}{S_2} = \frac{41}{59}.$
	Cadmium	$T_2 = 320$		
{	Argent	$T_1 = 960$	$\Theta = 777^\circ,$	$\frac{S_1}{S_2} = \frac{72}{28}.$
	Cuivre	$T_2 = 1060$		

Il peut arriver que les métaux se combinent aussi suivant des multiples simples de leurs poids atomiques. Ces combinaisons chimiques peuvent donner des alliages eutectiques avec l'un des métaux. C'est ce qu'on admet par exemple dans la théorie des aciers. La *cémentite* est un carbure de composition définie Fe^3C . Elle donne avec le fer pur (*ferrite*) un alliage eutectique qui est la *perlite*, et que l'examen microscopique révèle comme formé de couches alternées de *ferrite* et de *cémentite*.

105. Remarques sur la sursaturation. — La sursaturation cesse quand on introduit dans la dissolution un cristal *isomorphe*. Ainsi la sursaturation du sulfate de sodium, $\text{SO}_4\text{Na}^2 + 10\text{H}_2\text{O}$, cesse au contact d'un cristal de chromate de sodium isomorphe, $\text{CrO}_4\text{Na}^2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

L'influence de la forme cristalline ainsi révélée se montre nettement dans le cas suivant : il existe deux tartrates de sodium et d'ammonium qui sont, l'un droit, l'autre gauche. Quand une dissolution sursaturée contient en excès ces deux tartrates, le contact d'un fragment *droit* ne précipite que le sel *droit*, le contact d'un fragment *gauche* ne précipite que le sel *gauche*.

S'il existe plusieurs sels solides à différents degrés d'hydratation, une dissolution peut être sursaturée par rapport à l'un d'eux et ne pas l'être par rapport aux autres.

Ainsi l'on connaît le sulfate de sodium solide sous trois états : anhydre, à 7 molécules et à 10 molécules d'eau. On admet que la dissolution ne le renferme que sous un seul état.

L'expérience montre que la solubilité du sulfate *anhydre* diminue quand la température s'élève; pour l'équilibre entre la dissolution et la phase solide *anhydre*, la concentration décroît en fonction de la température suivant la courbe AB. Donc une dissolution, saturée à chaud, ne l'est plus à froid : à froid, elle ne précipite pas au contact d'un cristal anhydre.

Mais cette dissolution précipite à froid au contact des deux *hydrates*.

Un cristal contenant $7\text{H}_2\text{O}$ et projeté dans la dissolution amène le point figuratif sur la courbe CD : la dissolution reste encore sursaturée par rapport à l'hydrate contenant $10\text{H}_2\text{O}$. Un cristal de cet hydrate fait passer le point figuratif sur la courbe EF; dès lors la solution ne peut plus rien précipiter à la température de l'expérience.

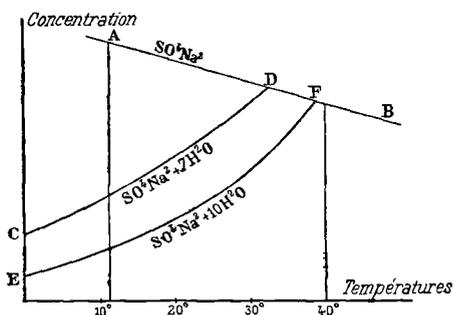


Fig. 23.

Lorsqu'une dissolution sursaturée à chaud de sel anhydre est suffisamment refroidie, entre 33° et -8° suivant la concentration, il se forme spontanément des cristaux à 7 molécules. Si le refroidissement est poussé plus loin, ce sont des cristaux à 10 molécules qui se précipitent.

Cette expérience prouve que l'état moléculaire du sel dans la solution est le même, quel que soit le corps solide duquel elle provient.

On s'est demandé quelle est la grosseur des *germes* qui font cesser la sursaturation. Elle est sûrement fort petite, puisque des frag-

ments de cristaux suffisants sont quelquefois transportés par les poussières de l'air. En mélangeant convenablement une petite quantité de sel avec des solides inertes, on prouve que les germes doivent avoir au moins des dimensions de l'ordre de celles d'un cube de 3μ . de côté, ou peser un poids de l'ordre de 10^{-10} grammes, soit un dix millionième de milligramme.

106. Chaleur de dissolution. — Soit une dissolution contenant une masse M_1 d'eau (ou de tout autre dissolvant) et une masse M_2 de solide. Appelons *concentration* le quotient :

$$s = M_2 : M_1.$$

Ajoutons une masse de sel dM_2 , M_1 restant constant; la concentration croît de :

$$ds = dM_2 : M_1.$$

Pour se maintenir à température constante, le système *absorbe* une quantité de chaleur :

$$dQ = \Lambda(s, p, T)dM_2.$$

Nous explicitons la pression p bien que son rôle, réel, soit très secondaire et généralement négligeable. Λ est la *chaleur de dissolution* pour la concentration s .

Si la concentration initiale s est voisine de la concentration de saturation S , Λ devient égale à Λ_s : c'est la *chaleur de dissolution en solution saturée*. Elle joue un rôle important dans la détermination des conditions d'équilibre.

Si on enlève la masse dM_2 , la chaleur *dégagée* est :

$$-dQ.$$

La masse M_1 restant constante, on amène, sous la pression p et à la température T , la concentration de 0 à s . La chaleur absorbée est :

$$Q = \int_0^s \Lambda dM_2 = M_1 \int_0^s \Lambda ds = \frac{M_2}{s} \int_0^s \Lambda ds = M_2 \Delta(s).$$

On appelle *chaleur totale de dissolution* la quantité

$$\Delta(S) = \frac{1}{S} \int_0^S \Lambda ds,$$

absorbée quand un gramme de sel se transforme en dissolution saturée. Par exemple, sur un excès de sel solide on jette de l'eau; elle se transforme à température constante en dissolution saturée en absorbant Q_s calories *par gramme de sel dissous*. Par gramme de liquide transformé en solution saturée, il y a S grammes de solide amené à l'état de dissolution saturée; la quantité de chaleur absor-

bée est :

$$S\Delta(S) = \int_0^S \Lambda ds.$$

107. Chaleur de dilution. — Soit une dissolution contenant une masse M_1 d'eau et une masse M_2 de solide. Sa concentration est :

$$s = M_2 : M_1.$$

Augmentons le dissolvant de dM_1 ; la concentration diminue de :

$$ds = -\frac{s dM_1}{M_1} = -s^2 \frac{dM_1}{M_2}.$$

Pour se maintenir à température constante, le système *dégage* une quantité de chaleur : $dQ = \lambda(s, p, T) dM_1$;

λ est la chaleur de dilution pour la concentration s , sous la pression p et à la température T . On a évidemment :

$$\lambda(0, p, T) = 0,$$

car on ajoute du dissolvant pur à du dissolvant pur.

La masse M_2 restant constante, on passe de la concentration s à la concentration 0 par addition de dissolvant; il se *dégage* une quantité de chaleur :

$$Q = \int_s^0 \lambda dM_1 = -M_2 \int_s^0 \frac{\lambda ds}{s^2} = M_2 \int_0^s \frac{\lambda ds}{s^2} = M_2 \delta(s).$$

On appelle *chaleur totale de dilution* la quantité :

$$\delta(S) = \int_0^S \frac{\lambda ds}{s^2}.$$

C'est la quantité de chaleur *dégagée* pour faire passer un gramme de sel de la solution saturée à la concentration nulle par addition progressive du dissolvant.

On remarquera que la chaleur de dilution est expérimentalement déterminable même pour des solutions sursaturées.

108. Relation entre la chaleur de dissolution et la chaleur de dilution. — Soit M_2 une masse de solide et M_1 une masse de dissolvant que nous supposerons très grande. Les corps sont séparés au début de l'expérience et forment à la fin une dissolution très étendue. Les énergies internes de l'unité de masse des corps séparés sont U_1 et U_2 ; l'énergie interne du système initial est :

$$M_1 U_1 + M_2 U_2.$$

Puisqu'à la fin de l'opération *la dissolution est très étendue*, on peut admettre que l'énergie interne est représentée par une expression :

$$M_1 U'_1 + M_2 U'_2,$$

indépendante de la concentration.

La variation d'énergie interne est donc la quantité constante :

$$M_1 (U'_1 - U_1) + M_2 (U'_2 - U_2),$$

quel que soit le procédé qui sert à passer de l'état initial à l'état final.

Dissolvons M_2 dans M_1 d'eau, ce qui produit un mélange de concentration :

$$s = M_2 : M_1.$$

Il y a absorption de $M_2 \Delta(s)$ calories.

Diluons alors jusqu'à la concentration quasi nulle en ajoutant le reste de l'eau. Il y a dégagement de $M_2 \delta(s)$ calories. Écrivons que la variation totale d'énergie interne est constante :

$$\Delta(s) - \delta(s) = U'_2 - U_2 + \frac{M_1}{M_2} (U'_1 - U_1).$$

Or la concentration s est quelconque; d'où la condition :

$$\Delta(s) - \delta(s) = \Delta(S) - \delta(S).$$

On peut lui donner une autre forme en remplaçant Δ et δ par leurs valeurs et en différentiant deux fois par rapport à s :

$$-\int_0^s \Lambda ds + \Lambda s - \lambda = 0, \quad s \frac{\partial \Lambda}{\partial s} = \frac{\partial \lambda}{\partial s}.$$

En particulier, si la chaleur de dissolution est indépendante de la concentration, il en est de même de la chaleur de dilution. Donc cette dernière est nulle, puisqu'elle l'est certainement pour une concentration nulle.

Si $\lambda = 0$, on peut poser :

$$\Lambda(s) = \frac{1}{s} \int_0^s \Lambda ds = \Delta(s).$$

Il revient alors au même :

1° de dissoudre l'unité de masse du solide dans une grande quantité de solution de concentration s (de manière à ne pas faire varier sensiblement la concentration); par définition une quantité $\Lambda(s)$ de chaleur est absorbée;

2° de dissoudre cette unité de masse dans juste la quantité du solvant pour qu'à la fin de l'opération la solution ait la concentration s : par définition une quantité $\Delta(s)$ de chaleur est absorbée.

La chaleur de dilution étant nulle ($\frac{\partial \lambda}{\partial s} = 0$), Λ est indépendant de s , et par conséquent aussi Δ . La chaleur de dissolution est la même quelle que soit la concentration.

En particulier, on peut alors la déterminer en solution très étendue.

109. Résultats expérimentaux. — Pour déterminer $\Delta(s)$, il faut dissoudre à température constante T , la masse M_2 invariable (par exemple une molécule) dans une masse invariable $M_1 = M_2 : s$ du dissolvant, et déterminer la chaleur absorbée. En recommençant pour une série de températures, on trace la courbe $\Delta(s, T)$ en fonction des températures T prises pour abscisses.

L'expérience montre que cette courbe coupe généralement l'axe des abscisses ; on a donc pour une certaine température : $\Delta(s, T) = 0$. Pour chaque concentration, il existe donc une température telle que la chaleur de dissolution s'annule.

Recommençons l'expérience pour une concentration s' voisine (c'est-à-dire pour la même masse M_2 du corps dissous, mais une masse M_1 du dissolvant un peu différente) : nous obtenons une seconde courbe qui coupe généralement la première pour une certaine température T_1 . Pour cette température la chaleur de dilution est nulle. En effet, de la condition :

$$\frac{\partial \Delta(s, T_1)}{\partial s} = 0, \quad \text{résulte :} \quad \frac{\partial \delta(s, T_1)}{\partial s} = \lambda(s, T_1) = 0,$$

puisque, la température restant la même, on a :

$$\Delta(s, T_1) - \delta(s, T_1) = C^{te}.$$

Pour chaque concentration, il existe donc une température telle que la chaleur de dilution s'annule.

Mais il peut arriver que toutes les courbes du faisceau correspondant aux concentrations différentes (c'est-à-dire à la même masse M_2 et à des masses variables M_1 du dissolvant) passent par le même point. Il existe alors une température T_1 telle que la chaleur de dilution s'annule pour toutes les concentrations. Pour cette température, la chaleur de dilution λ change de signe simultanément pour toutes les concentrations.

C'est en particulier ce qui se passe pour les chlorures et les azotates alcalins (Colson).

110. Tensions de vapeur des dissolutions. — Imaginons un corps de pompe fermé par un piston, porté à la température uniforme $T = \overline{Om}$ (fig. 24), de capacité considérable et rempli de vapeur (de vapeur d'eau pour préciser) à une très faible pression. Plaçons-y un corps solide soluble dans l'eau ; si la pression de la vapeur est assez faible, il reste inaltéré.

A l'aide du piston, augmentons la pression de la vapeur en diminuant le volume du corps de pompe. Tant que la pression est inférieure à \overline{mn} , le corps solide et la vapeur restent sans action l'un sur l'autre, puisque par hypothèse il ne peut se former d'hydrate solide.

Quand on arrive à la pression \overline{mn} , le corps commence à se dissoudre et donne une solution saturée. Si alors on continue à diminuer le volume du corps de pompe en agissant sur le piston, la pression de la vapeur n'augmente pas ; elle conserve la valeur \overline{mn} d'équilibre entre le solide, la solution saturée et la vapeur. Le système a deux constituants, trois phases : il est univariant. On impose la température ; il existe donc une pression d'équilibre.

OED est la courbe d'équilibre entre la glace pure et la vapeur d'eau; E est le point d'eutexie. La portion ED de cette courbe, jusqu'au point triple D, convient aussi à l'équilibre des solutions non saturées par rapport au sel en présence de la glace pure et de la vapeur d'eau; c'est évident, puisque, d'une solution non saturée, il se vaporise de la vapeur pure et il se dépose de la glace pure.

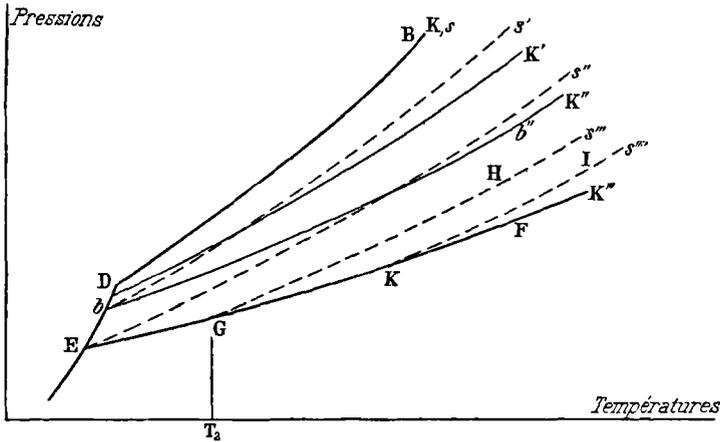


Fig. 25.

Enfin le point E est un *point quadruple* pour lequel il y a équilibre entre le sel solide, la glace pure, la vapeur et la solution saturée. Il y a deux constituants, quatre phases; le système est *invariant*.

111. **Distinction des deux faisceaux de courbes qui peuvent représenter les tensions de vapeur des solutions non saturées.** — Au paragraphe précédent, nous avons représenté les tensions de vapeur des solutions par un faisceau de courbes dont nous rappelons la définition. La solution non saturée était censée contenir tout le long de la courbe une même fraction K de la quantité de sel saturant l'unité de masse du solvant à la même température. La figure 24 montre trois des courbes du faisceau : DqB , pour laquelle $K=0$; EnF , pour laquelle $K=1$ (la solution est saturée); enfin $bb'b'$, pour laquelle K est un nombre quelconque, compris naturellement entre 0 et 1.

Mais dans les expériences il est plus facile de maintenir la concentration constante et de faire varier seulement la température. On trace ainsi un second faisceau dont chaque courbe correspond à une concentration invariable. La figure 25 représente schématiquement la disposition réciproque des deux faisceaux dans le cas général où la solubilité croît avec la température.

La courbe DB appartient aux deux faisceaux $K=0$, $s=0$. La

courbe EF n'appartient qu'au faisceau K ($K=1$); les courbes (en pointillé) du faisceau s la coupent comme le montre la figure, puisqu'une concentration qui, au point G, à la température T_2 , sature la solution, ne la sature plus par hypothèse à une température plus élevée. Les courbes de cotes s assez petites ne coupent pas la courbe EF; elles aboutissent à la courbe DE comme le font toutes les courbes du faisceau K.

L'expérience montre que pour un grand nombre de sels les courbes s s'obtiennent sensiblement en diminuant les ordonnées de la courbe DB relative au liquide pur dans un rapport constant, du moins si les concentrations ne sont pas trop voisines de S. Autrement dit, quand on passe de la courbe $s=0$ à une courbe relative à une concentration s quelconque, le rapport $\Delta p : p$ de la diminution Δp de pression qui résulte de l'introduction du sel, à la pression p relative au liquide pur, est constant et indépendant de la température (Loi de Babo).

Nous verrons plus loin (§ 115) que si la loi de Babo est satisfaite, la chaleur de dilution est nulle. Nous retrouverons au § 150 et sq. d'autres conséquences théoriques de cette loi.

Plus généralement, on a :

$$\Delta p = ap + bp^2,$$

mais le coefficient b est toujours petit.

112. Relation entre le retard de congélation et la diminution de tension de vapeur. — Il résulte immédiatement du paragraphe 110 une conséquence remarquable.

Les courbes DB et DE sont caractéristiques du dissolvant pur.

On peut admettre de plus, qu'au moins pour des solutions caractérisées par une valeur très petite du nombre K ou du nombre s , c'est-à-dire très peu concentrées, la courbe $bb'b'$ est sensiblement parallèle à DB au voisinage du point D.

Or $\overline{Db'} = \overline{ab}$ représente la diminution de la tension de vapeur quand on passe du solvant pur à la solution; $T_0 - T_1$ est l'abaissement du point de congélation. Le rapport :

$$\overline{ab} : (T_0 - T_1),$$

ne dépend évidemment que de la position relative des courbes DB et DE au voisinage du point D. D'où la conclusion :

Le rapport de la diminution de la tension de vapeur et du retard de congélation est indépendant du corps dissous et ne dépend que de la nature du dissolvant (§ 98 du Cours de Mathématiques).

Cherchons l'expression de ce rapport. On a d'après la formule de Kirchhoff (§ 77) :

$$\overline{ab} = \overline{Db'} = \Delta p = \frac{L_{31}}{ATu_2} \Delta T, \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{L_{31}}{ATpu_2} (T_0 - T_1).$$

On peut donner à cette relation une autre forme. Assimilons la vapeur à un gaz parfait; on a $pu_2 = RT$. Appelons pour simplifier $\rho = L_{31}$, la chaleur latente de fusion; $C = T_0 - T_1$, le retard de congélation; M la masse moléculaire du dissolvant. Rappelons que $AR = 2$, s'il s'agit de la masse M :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\rho M}{2T^2} (T_0 - T_1), \quad C : \left(\frac{\Delta p}{p} \right) = \frac{2T^2}{\rho M}.$$

La variation Δp est si petite au voisinage du point triple, que la formule semble n'avoir aucun intérêt; mais l'expérience montre (§ 111) que $\Delta p : p$ a sensiblement la même valeur à toute température pour une dissolution dont la concentration est la même, pourvu qu'elle ne soit pas trop voisine de la concentration de saturation.

Pour vérifier la formule on substitue donc à la valeur que prend $\Delta p : p$, au voisinage du point triple, la valeur correspondant à la même concentration, mais à une température pour laquelle Δp soit accessible à l'expérience.

Calculons le rapport $C : \left(\frac{\Delta p}{p} \right)$.

Eau : $T = 273$, $\rho = 79$, $M = 18$; $2T^2 : \rho M = 105$.

Benzine : $T = 278$, $\rho = 29,1$, $M = 78$; $2T^2 : \rho M = 68$.

Nous reviendrons plus loin sur la valeur absolue du rapport $\Delta p : p$ lorsqu'on se donne la concentration (§ 148).

113. Chaleur de vaporisation du dissolvant en fonction des variations de la tension de la dissolution, quand la température croît. — Soit M_1 la masse du dissolvant, M_2 la masse du corps dissous; négligeons le volume spécifique de la dissolution devant le volume spécifique V de la vapeur formée.

Quand la masse dM_1 se vaporise, le volume croît donc sensiblement de VdM_1 .

D'une manière générale, pour une transformation réversible d'un système, on a (§ 16) :

$$dQ = l dv + c dt, \quad l = AT \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Soit $L(s)$ la chaleur de vaporisation de l'unité de masse dans les conditions s , p , T ; nous devons écrire :

$$L(s)dM_1 = AT \frac{\partial p}{\partial t} V dM_1, \quad L(s) = AT \frac{\partial p}{\partial t} V.$$

Appliquons à la vapeur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$L(s) = ART^2 \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(s, T).$$

On suppose tracée la courbe des tensions de vapeur pour une

concentration constante s ; c'est la tangente à cette courbe qui donne le coefficient différentiel : $\frac{\partial}{\partial T} \log p$, de la formule. Pour que le raisonnement soit valable, il faut qu'on suppose avoir affaire à une masse considérable du système, de manière que la vaporisation de dM_1 ne change pas sensiblement la concentration. S'il n'en était pas ainsi, la formule serait toujours applicable; mais ce ne serait pas la tangente à la courbe de concentration constante qui interviendrait, et corrélativement la chaleur trouvée ne correspondrait pas à une concentration invariable.

On peut appliquer la même formule à la dissolution saturée, en admettant qu'elle reste sursaturée après la vaporisation et que rien ne se dépose :

$$L(S)_s = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(S, T)_s.$$

Mais si l'on opère au point G, par exemple, il faut faire intervenir dans la formule non pas la tangente à la courbe GF ($K=1$), mais la tangente à la courbe GH qui correspond à la concentration S invariable. C'est pour éviter toute ambiguïté que nous mettons un s en indice aux symboles représentant la chaleur de vaporisation, et la pression : nous indiquons ainsi que l'opération se fait à concentration constante, suivant une des courbes du faisceau s .

114. Relation entre la chaleur de dilution et la chaleur de vaporisation. — Dans les opérations définies au paragraphe précédent, que le point de départ soit quelconque dans la région BDEF, ou qu'il soit en un point de la courbe EF, la vaporisation ne va pas sans une augmentation de la concentration. Ce que nous appelons *chaleur de vaporisation* est donc la chaleur absorbée par une opération complexe : formation de vapeur, accroissement de la concentration.

Il est possible de démontrer que c'est bien à l'opération supplémentaire (variation de la concentration) qu'est dû le changement de la chaleur de vaporisation.

Considérons en effet un système formé de la masse M_1 d'eau et de la masse M_2 de solide formant une solution *non saturée* de concentration s , ou même une solution *saturée* de concentration S, *pourvu qu'il soit bien entendu que du sel solide n'apparaîtra jamais.*

Décrivons un cycle fermé isotherme d'opérations; appliquons le principe de l'équivalence qui devient, grâce à la fermeture du cycle :

$$\int dQ = \int d\mathcal{E}.$$

Négligeons les petites variations de volume de la solution.

1° Évaporons la masse dM_1 du solvant. La quantité de chaleur absorbée est $L_s dM_1$; simultanément le travail pv est accompli contre les forces extérieures.

2° La vapeur *assimilée à un gaz parfait* est comprimée jusqu'à la pression P . Il y a un certain travail \mathcal{C} accompli par les forces extérieures, mais on recueille une quantité de chaleur équivalente, puisqu'à température constante l'énergie interne ne varie pas par hypothèse.

3° La vapeur est condensée pure. On recueille une quantité de chaleur $L_0 dM_1$; les forces extérieures accomplissent un travail PV .

4° L'eau est mélangée à la dissolution *qui se dilue et reprend sa concentration s primitive*; le cycle se ferme. La quantité de chaleur dégagée est représentée par $\lambda(s) dM_1$.

Toutefois la pression est P , et pour que le cycle soit véritablement fermé, il faut qu'elle redevienne p . Cela n'a pas d'importance, parce que λ est sensiblement indépendant de la pression.

Écrivons que le principe de l'équivalence est satisfait avec la condition : $pv = PV$, puisque les deux transformations de liquide en vapeur et inversement ont eu lieu à la même température :

$$\lambda(s) = L_s - L_0, \quad L_s = L_0 + \lambda(s).$$

Ainsi la chaleur de vaporisation pour la concentration s ne diffère de la chaleur de vaporisation pour le solvant pur, qu'à cause de la variation concomitante de concentration. Il faut dans les deux cas fournir exactement la même quantité de chaleur à *la vapeur qui se forme*, ce qui d'ailleurs était à prévoir.

Généralement, quand on dilue une solution, il y a refroidissement, absorption de chaleur par conséquent; la chaleur de dilution, qui est la chaleur *dégagée* quand on dilue (§ 107), est donc généralement négative. La chaleur L_s absorbée par la vaporisation de la solution est donc généralement plus petite que la chaleur L_0 qui correspond au solvant pur.

Autrement dit, pendant la vaporisation, il y a une concentration qui *dégage de la chaleur*; il faut donc fournir moins de chaleur pour vaporiser le même poids du solvant.

115. Application de l'équation de Clapeyron. — Exprimons L_s et L_0 en fonction du taux de variation de la tension de vapeur par rapport à la température :

$$L_s = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(s, T), \quad L_0 = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log P;$$

$$\lambda(s) = -ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{P(T)}{p(s, T)}.$$

Il est entendu que les dérivées doivent être prises sur les courbes s (fig. 25) de concentration constante.

CAS OU LA CHALEUR DE DILUTION EST IDENTIQUEMENT NULLE. — La chaleur de dilution est identiquement nulle lorsqu'elle est constante, car elle est évidemment toujours nulle pour une concentration nulle.

$\lambda(s)$ est nulle identiquement quand le rapport $P : p$ est invariable, c'est-à-dire lorsque les courbes du faisceau s à concentration constante (fig. 25) se déduisent les unes des autres par réduction des ordonnées dans des rapports constants.

Lorsqu'il en est ainsi, la chaleur de dissolution est indépendante de la concentration; on peut poser (§ 108) :

$$\Lambda(s) = \Lambda(S) = \Delta(s) = \Delta(S).$$

REMARQUE. — Même en solution saturée on peut appliquer la formule à la condition que le sel solide n'apparaisse pas. Il faut écrire :

$$\lambda(S) = -ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{P(T)}{p(S, T)},$$

l'indice s signifiant qu'à partir du point G, par exemple, on se déplace sur la courbe GH.

116. Relation entre la chaleur totale de dissolution et les chaleurs de vaporisation. — Le problème est tout différent lorsqu'on opère en présence d'un excès de sel solide. On décrit alors nécessairement la courbe de tension EGKF; nous représenterons les tensions correspondantes par le symbole $p(S, T)_K$, pour indiquer que la courbe décrite fait partie du faisceau K. En un point G, par exemple, on a évidemment : $p(S, T)_K = p(S, T)_s$.

Mais dans l'hypothèse ordinaire où la concentration de saturation augmente avec la température, on a non moins évidemment :

$$\frac{\partial}{\partial T} p(S, T)_s > \frac{\partial}{\partial T} p(S, T)_K, \quad \frac{\partial}{\partial T} \log p(S, T)_s > \frac{\partial}{\partial T} \log p(S, T)_K.$$

Quand on évapore du liquide, la chaleur de vaporisation correspond à une opération complexe, puisque simultanément du solvant se gazéifie et du solide se dépose. Nous allons montrer, par un raisonnement analogue à celui du § 114, que la chaleur *proprement dite* de vaporisation reste la même; la chaleur totale de vaporisation $L(S)_K$ ne diffère de sa valeur pour le solvant pur que parce qu'elle renferme véritablement une chaleur de solidification.

Considérons donc la masse M_1 d'eau et une masse de sel suffisante pour qu'il y ait toujours du solide en excès. La concentration est S , la température invariable T . On admet encore que la vapeur peut être traitée en gaz parfait; soit enfin P la pression de vapeur saturée à la température T du solvant pur.

1^o Évaporons l'unité de masse d'eau. Il y a une quantité L_s de chaleur absorbée et un travail pv accompli contre les forces extérieures, où v représente le volume spécifique de la vapeur à la température T et sous la pression p .

2^o La vapeur est comprimée isothermiquement jusqu'à la pression P . Il y a un certain travail \mathcal{E} effectué par les forces extérieures et une

quantité de chaleur Q enlevée. Si nous admettons que le travail interne est nul, ce qui revient à considérer la vapeur comme un gaz parfait, on doit poser $Q = \mathfrak{E}$.

3^o La vapeur est condensée pure. Soit L_0 la chaleur de vaporisation du liquide pur à la température T . Il y a pendant cette condensation un dégagement de L_0 calories et un travail produit par les forces extérieures égal à PV , où V est le volume spécifique de la vapeur sous la pression P .

4^o Enfin l'eau pure est mélangée à la dissolution, elle se transforme en liquide saturé. Une quantité de chaleur $S\Delta(S)$ est absorbée.

Appliquons le principe de l'équivalence; les hypothèses permettent de poser $pv = PV$. Il reste en définitive :

$$S\Delta(S) = L_0 - L_s,$$

relation entre la chaleur totale de dissolution et les chaleurs de vaporisation du dissolvant, suivant que cette vaporisation se fait, soit hors du solvant pur, soit hors de la dissolution saturée à la température de l'expérience.

Appliquons le théorème de Clapeyron :

$$L_s = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(S, T)_K, \quad L_0 = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log P.$$

$$S\Delta(S) = ART^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{P(T)}{p(S, T)_K}.$$

La chaleur de dissolution totale, c'est-à-dire la chaleur absorbée pour que le sel passe de l'état solide à l'état de dissolution saturée, est positive. *Corrélativement la courbe EF est non seulement plus horizontale que la courbe DB, mais encore plus horizontale que la courbe qu'on déduirait de DB par réduction des ordonnées dans un rapport constant.*

Deux sels dans le même solvant.

Nous donnerons seulement quelques exemples de la solubilité des mélanges pour préciser le rôle de la *Règle des phases*.

117. Solubilité de deux sels sans action réciproque dans le même solvant. — Supposons que les corps A et B ne forment pas de combinaisons chimiques et soient inertes l'un par rapport à l'autre à l'état solide. Le système est formé par trois composants : A, B et le solvant. *Fixons la pression* (posons que ce sera la pression atmosphérique); *fixons la température*.

Les conditions d'équilibre du système dépendent du nombre de phases dont nous voulons la présence simultanée.

Dans une grande quantité de solvant mettons de très petites masses des corps A et B; il n'y a qu'une phase, la variance est 4 :

$$v = c + 2 - \varphi, \quad c = 3, \quad \varphi = 1, \quad v = 4.$$

L'indétermination est absolue, même quand nous imposons la pression et la température.

Il existe une double infinité de telles solutions non saturées par rapport à l'un et l'autre des corps A et B.

Ajoutons une quantité du corps A suffisante pour qu'il subsiste un excès solide de ce corps : la solution est saturée par rapport à A. Le nombre des phases devient 2, la variance est 3. Même en imposant la pression et la température, il reste une indéterminée. Nous pouvons fixer arbitrairement la concentration par rapport au corps B; à chacune de ses valeurs, correspond une concentration particulière de saturation pour le corps A. D'où une première courbe A_1C .

Réciproquement mettons une quantité du corps B suffisante pour qu'il y ait toujours du solide B en excès; la solution est saturée par rapport à B. Nous pouvons arbitrairement choisir la concentration du corps A; la concentration de saturation du corps B correspondante est alors fixée. D'où une seconde courbe B_1C .

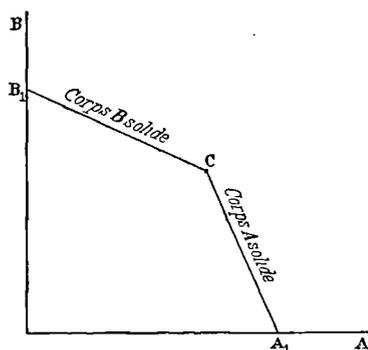


Fig. 26.

Au point C seront en équilibre les deux solides et la dissolution; soit en tout trois phases, trois composants : la variance est 2. En imposant la température et la pression, nous déterminerons complètement le système.

Au point C les concentrations de saturation par rapport aux corps A et B sont fonction de la température et de la pression.

Bien entendu, ces concentrations sont indépendantes de l'excès des corps solides.

Dans le cas général, la solubilité de chaque corps est diminuée par l'addition de l'autre; les courbes ont donc l'inclinaison indiquée sur la figure.

118. Solubilité de deux sels pouvant donner un sel double.

— D'après le paragraphe précédent, la température et la pression étant fixées, si l'un ou l'autre des solides est en excès, il existe deux courbes d'équilibre; si les deux sont en excès, l'équilibre n'est possible qu'en un point.

Considérons maintenant le cas où les deux sels peuvent donner un troisième sel de composition parfaitement définie, un sel double.

Le graphique se composera de trois courbes.

Suivant A_1C , le sel A est en excès. A partir du point A_1 qui correspond à la saturation du solvant par rapport au sel A pur, on ajoute peu à peu du sel B, on décrit la courbe A_1C .

En C se précipite du sel double AB : il y a deux phases solides distinctes.

La composition de la dissolution est parfaitement définie. Pendant qu'on ajoute du sel B, le point figuratif reste en C ; mais le sel A solide se transforme de plus en plus en sel double AB.

Lorsque cette transformation est complète, l'adjonction de nouveau sel B fait parcourir la courbe CD en présence du sel AB solide. On parvient ainsi au point D, où se précipite du sel solide B. Il est clair que l'adjonction indéfinie de ce sel ne fera plus bouger le point figuratif, qui reste en D.

Partons maintenant du point B_1 , c'est-à-dire de la solution saturée en sel B pur. Ajoutons peu à peu du sel A, nous décrirons B_1D . En D se précipite du sel double,.... On décrit ainsi en deux fois l'ensemble des trois courbes A_1CDB_1 .

L'exemple classique est fourni par les sulfates de potassium et de magnésium.

Le point A_1 correspond à 12 molécules de K^2SO^4 (pour 1000 molécules d'eau).

Le point B_1 correspond à 58 molécules de $MgSO^4$.

Le sel double est la schœnite : $MgSO^4, K^2SO^4, 6H^2O$.

Le point C correspond à 16 molécules de K^2SO^4 et 22 molécules de $MgSO^4$.

Le point D correspond à 14 molécules de K^2SO^4 et 38 molécules de $MgSO^4$.

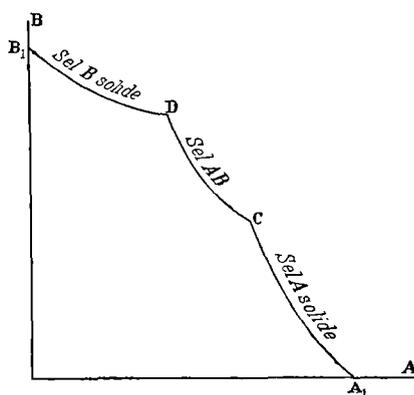


Fig. 27.

149. Solubilité de deux sels formant des cristaux mixtes. Solutions solides. — Deux corps forment des cristaux mixtes, quand ces cristaux ne constituent qu'une seule phase solide. Les propriétés de la phase solide sont fonction de la concentration des deux corps dans le cristal mixte.

Supposons du solide mixte en présence de la dissolution. Il existe 3 constituants, 2 phases ; il y a donc 3 indéterminées.

Fixons la température et la pression, il reste encore une indéter-

minée. Donc nous pouvons imposer arbitrairement la constitution du cristal mixte (ou de la dissolution) : réciproquement la composition de la dissolution (ou du cristal mixte) sera déterminée. Quand il se forme un cristal mixte, nous devons représenter la composition du cristal mixte en fonction de la composition de la dissolution à chaque température et à chaque pression.

Ce cas a une grande analogie avec la miscibilité complète des liquides (§ 122), qui fournit un liquide mixte en présence d'une vapeur mixte. Cependant la variance n'est pas la même. Il y a dans le cas de la miscibilité complète de deux liquides, deux constituants, deux phases, et par conséquent *bivariance*. Si nous fixons la température et la pression, le système est complètement déterminé; si nous imposons seulement la valeur de l'une ou l'autre des variables, nous obtenons les doubles courbes représentées fig. 32, 33, 34.

Dans le cas des cristaux mixtes, au contraire, le système est *trivariant*; fixons la température et la pression, nous obtenons encore une courbe d'équilibre.

L'analogie va plus loin. Il peut se faire que la série des cristaux mixtes présente une lacune, il y a *solubilité réciproque* (§ 121). Une solution mixte de composition déterminée est en équilibre simultanément avec les *cristaux mixtes limites*, tout comme une vapeur mixte de composition déterminée est en équilibre avec les deux *liquides mixtes limites* (§ 126).

Dans l'énoncé du résultat, il ne faut pas oublier que la phase mixte solide est complètement déterminée par la connaissance du rapport des masses des deux corps solides. Pour déterminer la phase liquide, au contraire, il faut donner non seulement le rapport des concentrations, mais ces concentrations elles-mêmes.

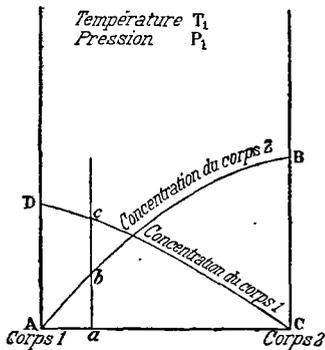


Fig. 28.

Nous pouvons représenter le phénomène complet à la température T_1 et à la pression P_1 par la figure 28. Quand le cristal mixte a la composition a (le rapport de la masse du corps 1 à la masse du corps 2 est $\bar{C}a : Aa$), la concentration du corps 1 dans la dissolution est \bar{ac} , la concentration du corps 2 est \bar{ab} . Il est clair qu'au point A (le cristal ne renferme que du corps 1) correspond une concentration nulle

du corps 2; au point B correspond une concentration nulle du corps 1.

Si la série des cristaux mixtes présente une lacune $A'C'$, les courbes représentant les concentrations dans la dissolution sont interrompues

comme le montre la figure 29. Mais les mêmes concentrations correspondent aux deux points limites A et C'.

Nous venons d'étudier les trois types fondamentaux des phénomènes qu'offre la dissolution d'un mélange de deux corps :

1° ils restent indépendants ;
 2° ils forment un troisième corps de composition invariable ;

3° ils forment des cristaux mixtes de composition variable et qui doivent être traités comme une phase unique. Ces trois cas s'enchevêtrent souvent d'une manière qui complique infiniment les résultats. Nous en avons assez dit pour permettre au lecteur de se conduire à travers ces difficultés qui sont du ressort de la Chimie.

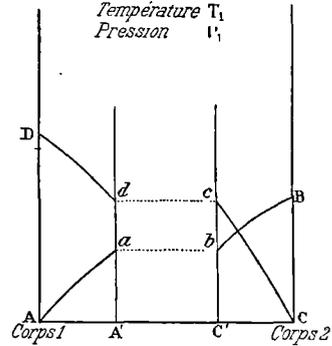


Fig. 29.

120. Cristaux mixtes fondus en présence du liquide mixte correspondant. — Ce cas est identique au cas de deux liquides miscibles en présence de leur vapeur mixte (§ 123 et sq.). Nous avons maintenant une *solution solide* ne formant qu'une phase, en présence d'une *solution liquide* formant la seconde phase. Le nombre des composants est deux, la variance est 2. A pression constante P_1' , nous pourrions décrire les doubles courbes représentées figure 30. Elles donnent, en fonction de la température, les concentrations de chaque corps dans les deux phases.

La pression intervenant très peu sur ces phénomènes, il n'y a pas lieu de tracer une figure analogue à la figure 32. Le même graphique (fig. 30) peut très exactement servir pour toutes les pressions.

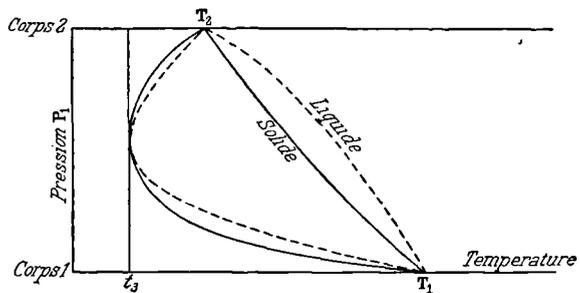


Fig. 30.

T_1 est la température de fusion du corps 1, T_2 la température de fusion du corps 2.

Il peut arriver que les cristaux mixtes soient en équilibre avec un liquide mixte de même composition ; nous verrons qu'alors les deux courbes ont une tangente verticale commune (§ 123).

Un exemple très net est fourni par le mélange de bromure de mercure ($T_2 = 236^\circ$) et d'iodure de mercure ($T_1 = 255^\circ$). Ils forment des cristaux mixtes : les deux courbes présentent un minimum commun ($t_3 = 216^\circ$). Le cristal mixte et la dissolution ont alors même composition (0,59 molécule de bromure pour 0,41 molécule d'iodure).

Si à toute température le solide et le liquide ont même composition, les deux courbes sont des droites verticales; les deux points de fusion des corps purs doivent être égaux.

REMARQUE SUR LES CRISTAUX MIXTES ET LES CORPS ISOMORPHES. — Les cristaux mixtes sont nécessairement obtenus avec des corps de formes cristallines voisines; mais la condition d'analogie des formules chimiques, *d'isomorphisme au sens strict*, n'est pas nécessaire. Des corps aussi différents que le chlorure ferrique et le chlorure d'ammonium *syncrystallisent* (voir sixième partie du Cours).

Mélanges de deux liquides.

121. **Solubilité réciproque.** — Nous avons vu (§ 100 du Cours de Mathématiques) que pour certains corps pris deux à deux (eau

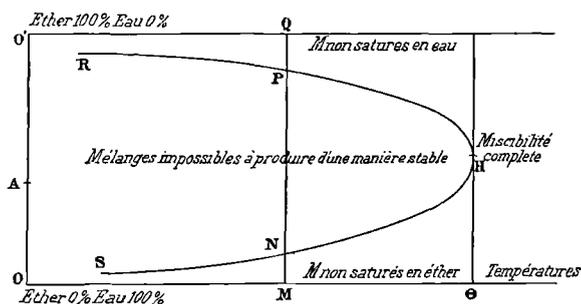


Fig. 31.

et éther par exemple) on ne peut obtenir à chaque température un mélange homogène que si le rapport des masses des corps est inférieur à un certain nombre, ou supérieur à un autre nombre. Ces mélanges limites sont en équilibre l'un par rapport à l'autre.

Par exemple, à 156° , le mélange d'aniline et d'eau n'est homogène que s'il y a moins de 21 grammes d'aniline, ou plus de 74 dans 100 grammes du mélange. On peut tracer une courbe SNNPR coupée en deux points par la droite MQ correspondant à la température M.

La courbe a une tangente verticale pour une certaine température *critique* Θ ; au-dessus de cette température, la miscibilité est complète. On définit pour chaque pression une composition *critique*.

C'est à juste titre que cette température est appelée critique. En effet, à la température critique, le liquide et la vapeur deviennent un seul et même corps; de même, les deux mélanges homogènes ont exactement les mêmes propriétés. Par des opérations convenables,

on peut passer d'une manière continue de l'état vapeur à l'état liquide (Cours de Mathématiques, § 87); de même on peut passer d'un point figuratif, situé entre P et Q, à un point situé entre N et M, sans que jamais il n'apparaisse deux couches distinctes; il suffit que le parcours choisi passe au delà du point II.

On peut pousser plus loin la comparaison.

Représentons (pour une pression invariable) en fonction de la température les densités des deux couches : on obtient une courbe tout à fait analogue à celle du § 84, qui représente les densités de la vapeur et du liquide. *Le diamètre des cordes verticales de cette courbe est encore très exactement rectiligne.*

Il arrive que la courbe SIIR est tournée en sens inverse. Cela veut dire que la miscibilité complète a lieu *non plus au-dessus, mais au-dessous d'une température critique*. Il en est ainsi pour la triéthylamine et l'eau.

Il arrive enfin qu'un mélange a deux températures critiques (nicotine et eau, par exemple) : la courbe est alors fermée. Au-dessous de la plus basse des températures critiques et au-dessus de la plus élevée, la miscibilité est complète.

Les courbes sont modifiées par la pression, conformément à la *Règle des Phases*; nous avons affaire à deux constituants et à deux phases; la variance : $v = c + 2 - \varphi$, est égale à 2. Pour fixer l'état d'équilibre, nous devons donner la pression et la température.

Si nous posons que la pression est la pression d'équilibre de la vapeur formée dans un espace vide au-dessus du système, le nombre des constituants restant deux, le nombre des phases deviendrait trois; le système serait univariant. Son état serait fixé par la connaissance de la température seule.

122. Miscibilité complète. — Certains systèmes de deux corps, comme l'alcool et l'eau, forment un mélange *homogène* à toute température, quel que soit le rapport dans lequel ils entrent dans le mélange.

Divers problèmes se posent pour de pareils systèmes.

Sous une pression et à une température données, on peut se demander quelle est la densité ou toute autre propriété du mélange en fonction du rapport des masses des composants. En particulier, on sait que le mélange d'alcool et d'eau aux pressions et températures ordinaires subit une contraction. Le volume du mélange est inférieur à la somme des volumes des corps mélangés.

Soit d_1 et d_2 les densités, V_1 et V_2 les volumes, m_1 et m_2 les masses des constituants, V le volume total et d la densité du mélange.

On a : $m_1 = V_1 d_1$, $m_2 = V_2 d_2$, $m = m_1 + m_2 = Vd$.

Sans faire aucune hypothèse, on peut donc écrire :

$$V_1 d_1 + V_2 d_2 = Vd.$$

Si l'on pouvait poser au surplus :

$$V = V_1 + V_2,$$

on aurait :

$$d = \frac{d_1 V_1}{V_1 + V_2} + \frac{d_2 V_2}{V_1 + V_2};$$

la densité d se calculerait d'après la règle des mélanges.

123. Tension de vapeur des mélanges. — Plaçons dans une enceinte vide, maintenue à la température T_1 , les deux liquides 1 et 2.

Une partie passe à l'état de vapeur.

Nous avons deux constituants, deux phases; la température est donnée : donc le système est complètement déterminé. Sa connaissance implique la connaissance :

- 1° de la pression d'équilibre;
- 2° de la composition de la phase liquide mixte (courbe pleine) (fig. 32);
- 3° de la composition de la phase vapeur mixte (courbe pointillée).

Lorsqu'un des corps n'est pas volatil, le problème se simplifie, puisque la composition de la phase vapeur est connue; elle ne contient que le constituant volatil.

Restons dans le cas général.

Pour chaque température T_1 , on obtient l'un des trois systèmes de deux courbes de la figure.

P_1 est la tension de vapeur saturée à la température T_1 du corps pur 1; P_2 la tension de vapeur saturée du corps pur 2. Soit P la pression d'équilibre à T_1 : la composition de la phase liquide est représentée par le point L ; la composition de la phase vapeur par le point V .

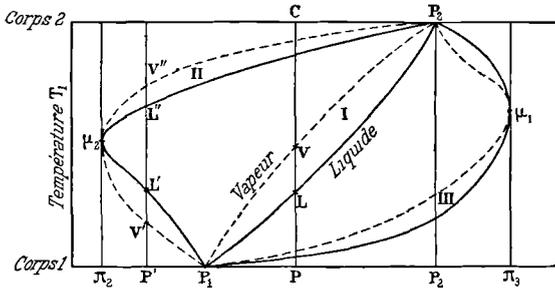


Fig. 32.

L'expérience montre que la courbe correspondant au liquide

est toujours à droite de la courbe correspondant à la vapeur.

On déduit de ce fait la proposition suivante.

Ajoutons une petite quantité du corps 2 au solvant 1 pur.

Si la vapeur est plus concentrée que la solution par rapport au corps 2, le point V est au-dessus du point L ; le point P est à droite du point P_1 : la tension de vapeur (qui était P_1) est augmentée par l'addition du corps 2.

Si la vapeur est moins concentrée que la solution par rapport au

corps 2, le point V' est au-dessous du point L' ; le point P' est à gauche du point P_1 : la tension de vapeur (qui était P_1) est diminuée par l'addition du corps 2.

Même conclusion si on ajoute une *petite* quantité du corps 1 au solvant 2 pur.

Si la vapeur est plus concentrée que la solution par rapport au corps 1, la tension de vapeur (qui était P_2) est augmentée par l'addition du corps 1. Si la vapeur est moins concentrée par rapport au corps 1, la tension est diminuée.

On obtient expérimentalement les trois formes représentées (fig. 32). Les courbes sont tangentes entre elles au point où leurs tangentes sont verticales. Si donc une pression correspond pour le liquide à plusieurs compositions différentes (ce qui explique que la courbe correspondante soit verticale le long d'un arc plus ou moins long), il en est de même pour la vapeur; *mais alors le liquide et la vapeur ont même composition, les courbes correspondantes coïncident.*

124. Distillation à température constante. — *La distillation à température constante se fait toujours de manière que la tension de vapeur diminue du fait de la variation de composition du liquide.*

Vérifions cette proposition pour les différentes formes des courbes.

1° Le système correspond aux courbes I : soit P la pression actuelle. Soutirons de la vapeur; comme elle est plus riche en corps 2 que le liquide, peu à peu celui-ci s'appauvrit en corps 2. La pression diminue jusqu'à P_1 ; en définitive, il ne reste plus que du corps 1.

2° Le système correspond aux courbes II : soit P' la pression actuelle. Si les points figuratifs sont en V' , L' , la vapeur est plus riche en corps 1 que le liquide. A mesure qu'on soutire de la vapeur, le liquide s'appauvrit en corps 1; la pression d'équilibre décroît et tend vers π_2 . Si les points figuratifs sont en V'' , L'' , la vapeur est plus riche en corps 2; le liquide s'appauvrit en corps 2, la pression diminue et tend encore vers π_2 . On arrive donc toujours à la même pression π_2 . La vapeur passe alors avec une composition *invariable*, jusqu'à épuisement du liquide.

Il ne faut pas conclure de cette invariabilité de composition l'existence d'un corps de composition bien définie, car le point μ_2 varie avec la température T_1 de l'expérience.

3° Le système correspond aux courbes III; il est facile de voir que la pression π_3 est *d'équilibre instable*. Si la pression initiale est inférieure à π_3 , on arrive suivant le point de départ soit à la pression P_1 avec du liquide 1, soit à la pression P_2 avec du liquide 2.

125. Distillation à pression constante. — On peut recommencer la discussion en construisant les graphiques, non plus à température constante T_1 , mais à pression constante P_1 . On représente alors pour les diverses températures la composition du liquide mixte et de

la vapeur mixte. On trouve encore trois formes typiques. L'expérience montre que *la courbe correspondant au liquide est à gauche de la courbe correspondant à la vapeur; la distillation à pression constante se fait de manière que la température s'élève du fait de la variation de composition du liquide.*

Les courbes permettent d'interpréter ces phénomènes usuels de la distillation à pression constante.

1° Quand le système correspond aux courbes I (eau et alcool par exemple), la distillation se fait de manière qu'en définitive la température soit T_1 . Dans le cas cité, la vapeur est plus riche en alcool qu'en eau; il ne reste à la fin de l'opération que de l'eau liquide.

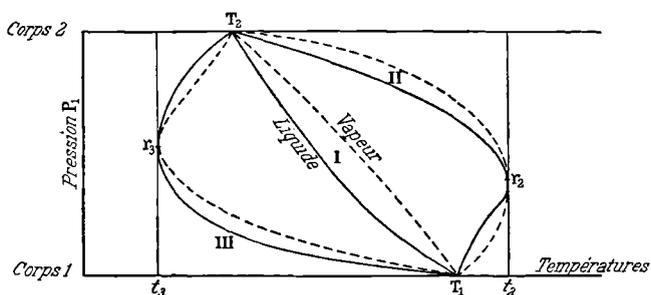


Fig. 33.

2° Quand le système correspond aux courbes II (eau et alcool propylique), la température monte jusqu'à t_2 , quelle que soit la composition initiale; elle reste alors invariable. Pour chaque pression P_1 , la composition définitive du liquide ou de la vapeur est parfaitement déterminée. Le régime de distillation est stable.

3° Quand le système correspond aux courbes III, la température t_3 est d'équilibre instable. Suivant la composition initiale, la température finale est T_2 ou T_1 ; il reste dans l'alambic l'un ou l'autre des liquides purs.

RÉCIPROCITÉ ENTRE LES RÉGIMES PERMANENTS DANS LES DISTILLATIONS A PRESSION CONSTANTE ET A TEMPÉRATURE CONSTANTE. — On distille sous la pression constante P : soit T la température finale et R la composition. Réciproquement, on distille à la température T : la pression finale est P et la composition est R .

126. Tensions de vapeur dans le cas de la solubilité réciproque. — Quand il y a solubilité réciproque, on peut construire pour chaque température un graphique donnant en fonction de la pression la composition de la phase liquide et de la phase vapeur. On obtient des courbes très analogues à celles du § 123, à la différence près qu'une

infinité de mélanges compris entre deux compositions figurées par les points A et B deviennent instables.

Les deux compositions A et B correspondent évidemment à la

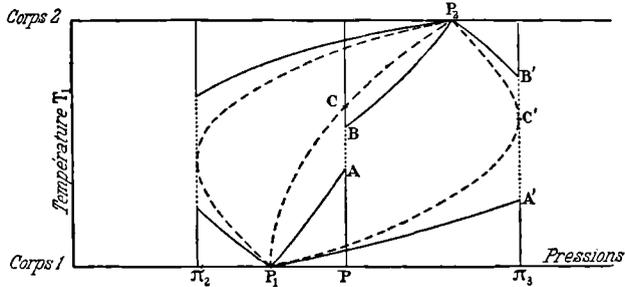


Fig. 31.

même tension de vapeur P et à la même composition figurée par le point C.

Si les courbes présentent des maximums pour la pression, ces maximums correspondent aux compositions A' et B'; la courbe des compositions de la vapeur est tangente à la droite A'B'. C'est la généralisation de la règle précédemment énoncée.

Dissolution des gaz.

127. Dissolution des gaz. — Opérons à une température invariable et mettons en présence un gaz et un liquide. Soit V le volume de liquide, v celui de l'atmosphère qui le surmonte, p la pression du gaz quand l'équilibre est atteint. On peut poser sensiblement :

$$p(v + \alpha V) = \text{Constante.}$$

C'est dire qu'à température constante, on peut appliquer la loi de Mariotte, en ajoutant au volume v du gaz une fraction αV du volume du liquide. Le coefficient α s'appelle *coefficient de solubilité*.

Il résulte de cette loi *approchée* que la masse du gaz dissous est proportionnelle au volume du liquide et à la pression. A 15° par exemple, on a pour l'eau et l'oxygène : $\alpha = 0,04$, sensiblement. Cela signifie que si un litre d'eau est surmonté d'un litre d'oxygène, tout se passe comme s'il n'y avait pas d'eau, mais si le volume du gaz était 1040 centimètres cubes. On dit encore que l'eau dissout 4 % de son volume d'oxygène.

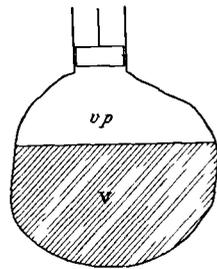


Fig. 35.

Le coefficient α diminue quand la température s'élève, suivant une fonction de la température, parabolique mais approximativement linéaire :

pour l'azote, $\alpha = 0,02035 - 0,00054t$;
 pour l'acide carbonique, $\alpha = 1,797 - 0,078t$;
 pour l'hydrogène, $\alpha = 0,0193$.

La masse de gaz dissoute dans l'unité de volume du liquide diminue donc encore plus vite qu'en raison inverse de la température absolue; la loi de Gay-Lussac ne s'applique pas.

Pour l'unité de masse d'un gaz libre, on a : $pV = RT$.

Quand le volume V est occupé par un liquide, on a : $pV\alpha = RT$.

Le volume qui correspond à l'unité de masse du gaz est donc :

$$V = \frac{RT}{p\alpha}.$$

Puisque α décroît quand T croît, V croît plus vite que proportionnellement à T ; par conséquent, la masse dissoute dans l'unité de volume diminue plus vite qu'en raison inverse de la température absolue.

VOLUME DES SOLUTIONS GAZEUSES. — Le liquide augmente toujours de volume. Sa densité devient plus petite ou plus grande suivant les cas. Elle est plus petite si le volume croît beaucoup, plus grande s'il croît peu.

128. Cas des fortes pressions. — La loi de Mariotte ne s'applique plus, il est inutile de parler de coefficient de solubilité; il suffit de connaître la masse de gaz dissoute dans des conditions déterminées, par litre du dissolvant.

Ainsi à 0° , pour la pression d'une atmosphère, 1 litre d'eau dissout $3^{\text{sr}},56$ d'anhydride carbonique. La masse du litre de CO_2 est dans ces conditions $1^{\text{sr}},98$: le litre d'eau dissout donc $1^{\text{sr}},80$ de gaz. Pour une pression de 30 atmosphères, un litre d'eau dissout $66^{\text{sr}},70$ de CO_2 . Si la masse dissoute était proportionnelle à la pression, elle devrait être :

$$3,56 \times 30 = 106^{\text{sr}},8.$$

A $12^\circ,4$, les masses de CO_2 dissoutes par litre d'eau sont : $2^{\text{sr}},15$ pour une atmosphère, $46^{\text{sr}},04$ pour 30 atmosphères; la proportionnalité à la pression exigerait $64^{\text{sr}},5$ dans ce dernier cas. La masse dissoute paraît tendre vers une limite quand la pression croît indéfiniment.

129. Sursaturation. — Les phénomènes sont absolument comparables aux retards d'ébullition. Une dissolution saturée de gaz (par exemple de CO_2 à 2 atmosphères) placée dans un tube *parfaitement net* peut se conserver quelque temps dans le vide. Il y a bien entendu *émission de gaz par la surface libre*, de même qu'il y a toujours vaporisation de l'eau. Mais la couche superficielle une fois privée de

gaz, il faut qu'elle en reçoive des couches profondes par diffusion à travers le liquide, ce qui ne se fait pas instantanément : la dissolution mettra donc un certain temps à perdre son gaz.

Au contraire, si on projette dans une dissolution sursaturée un corps poreux, on crée des atmosphères intérieures en grand nombre; on augmente considérablement la surface d'émission; la mise en liberté du gaz peut être assez rapide pour produire une sorte d'explosion.

Cependant il suffit d'enlever le corps poreux et les atmosphères intérieures, pour que la mise en liberté du gaz cesse. Ce sont des phénomènes que chacun peut observer avec de l'eau de seltz ou du champagne. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'employer un corps poreux pour supprimer la sursaturation; un corps solide quelconque entraîne toujours avec lui une gaine de bulles gazeuses, qui servent de germes à la gazéification.

130. Congélation des dissolutions gazeuses. — Plaçons un thermomètre dans de la glace concassée, comme pour déterminer le zéro; faisons barboter un courant rapide de gaz : *la température s'abaisse*. A la pression ordinaire, l'abaissement est de $0^{\circ},16$ pour CO_2 , de $0^{\circ},12$ pour Az^2O , de $0^{\circ},39$ pour H_2S .

La glace ne se trouve pas en présence d'eau pure, mais d'eau saturée de gaz; *il y a abaissement du point de congélation comme pour les solutions salines*.

131. Condensation des gaz par les corps poreux. — On obtient de véritables combinaisons. Le charbon en poudre, la mousse de platine, ... absorbent une quantité prodigieuse de certains gaz. Il y a généralement un dégagement intense de chaleur, supérieur parfois à la chaleur de liquéfaction du gaz. On a vu dans les poudrières des amas de charbon s'enflammer à l'air humide par suite de l'absorption de la vapeur d'eau.

132. Chaleur de dissolution des gaz. — Soit V le volume du liquide, v le volume de l'atmosphère gazeuse qui le surmonte, $\omega = v + V$ le volume total, p la pression que l'on fait varier à l'aide d'un piston. On demande la quantité de chaleur absorbée à *température constante* quand la pression passe par voie réversible de p_0 à p_1 ($p_0 < p_1$), quand par conséquent le gaz se dissout.

Nous savons calculer la variation d'énergie interne dans ces conditions; employons la formule (2) (§ 21) :

$$\Delta U = \int_{p_0}^{p_1} - \left(T \frac{\partial \omega}{\partial T} + p \frac{\partial \omega}{\partial p} \right) dp.$$

L'équation de condition donne :

$$p(v + \alpha V) = RT, \quad \omega = v + V = (1 - \alpha)V + \frac{RT}{p}.$$

Posons :
$$m = -\frac{\partial z}{\partial t} - \frac{\alpha - 1}{V} \frac{dV}{dt},$$

il vient :

$$\Delta U = \int_{p_0}^{p_1} -mVT dp = mVT(p_0 - p_1), \quad Q = \Delta U + \int_{p_0}^{p_1} pd\omega;$$

D'où très-sensiblement :

$$Q = RT \log \frac{p_0}{p_1} + mVT(p_0 - p_1), \quad (1)$$

le volume V variant à peine en fonction de la pression. Q est la chaleur de dissolution.

L'expérience montre que généralement la solubilité décroît quand la température s'élève ; m est donc positif. Si $p_0 < p_1$, si donc la pression croît, le second terme du second membre de l'équation (1) est négatif. Le premier terme du second membre est aussi négatif, puisque $p_0 < p_1$. Donc Q est certainement négatif ; *le gaz se dissout avec dégagement de chaleur.*

Le volume v du gaz n'intervient pas dans l'expression de ΔU , car l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

A la vérité, pour obtenir une formule qui puisse s'appliquer à la dissolution d'un gaz dans un liquide, il faut tenir compte de la vapeur d'eau qui surmonte le liquide et est mélangée au gaz. La formule est très compliquée et sans grand intérêt expérimental. Celle que nous donnons s'applique plus exactement au cas de la dissolution d'un gaz dans un solide, par exemple dans du charbon.

Les quantités qu'on trouve dans les traités de Chimie sous le nom de *chaleur de dissolution* des gaz n'ont qu'un rapport assez lointain avec la quantité précédemment définie. Le gaz est censé dissous à la pression atmosphérique dans une masse considérable du dissolvant. Si cette masse est suffisante, la quantité de chaleur dégagée au moment de la dissolution n'en dépend pas. Comme une molécule d'un gaz quelconque occupe 22,3 dans les conditions spécifiées, l'atmosphère accomplit un travail positif de 241 kilogrammètres = 0^{cal},567 quand une molécule disparaît par dissolution. La chaleur de dissolution par molécule dissoute est la chaleur dégagée moins 0^{cal},567.

On trouve, par exemple, que dans ces conditions la chaleur de dissolution par molécule dissoute dans une grande quantité d'eau est

Cl_2 (71 ^{gr})	HCl (36 ^{gr} ,5)	AzH_3 (17 ^{gr})	CO_2 (44 ^{gr})
3 ^{cal} ,0	17 ^{cal} ,4	8 ^{cal} ,8	5 ^{cal} ,6

Les chaleurs sont exprimées en grandes calories.

Tandis que, dans la première définition, il s'agit d'une solution gazeuse saturée à la température et à la pression de l'expérience, il s'agit dans la seconde d'une solution non saturée et d'une opération par voie irréversible.

CHAPITRE VI

HYPOTHÈSE DE LA DISSOCIATION EN IONS PRESSION OSMOTIQUE

Pour aller plus loin dans la Théorie des solutions, nous sommes obligés d'invoquer les *hypothèses de la dissociation en ions et de l'assimilation des solutions à des gaz*.

Nous devons donc tout d'abord étudier la conductibilité des électrolytes. A la vérité il s'agit d'Électricité, mais les connaissances que nous invoquons sont très élémentaires; on les trouvera dans les Chapitres V et VI du Cours de Première. On se convaincra à la lecture qu'il est logique de transporter en Thermodynamique une partie de l'Électricité, les divisions d'un Cours de Physique ne servant qu'à classer, sous la même couverture, les notions qui sont le plus indispensables à la compréhension les unes des autres.

Conductibilité des électrolytes.

133. Hypothèse de la dissociation des molécules en leurs ions. — *On admet que les molécules dissoutes peuvent être, du fait même de la dissolution, partiellement dissociées en leurs ions, indépendamment de tout passage de courant à travers la solution.*

Sur n molécules que contient un centimètre cube de la solution, $n\delta$ sont coupées en deux parties, l'une *cation* portant une charge positive, l'autre *anion* portant une charge négative d'électricité. Quand on opère sur une valence-gramme, les charges égales et de signes contraires des ions complémentaires complètement dissociés *correspondant à cette valence-gramme*, sont de $m = 96\,600$ coulombs.

Le paramètre δ , qu'on appelle *degré de dissociation*, est une fonction de la concentration et de la température.

Par exemple, si du chlorure de potassium $\text{K} - \text{Cl}$ est en solution très étendue, la dissociation est complète, $\delta = 1$; 74,5 grammes de sel, soit une molécule, sont dissociés du fait même de la dissolution en un cation K_+ (39 grammes) portant $m = 96\,600$ coulombs

d'électricité positive, et en un anion Cl_- (35,5 grammes) portant 96 600 coulombs d'électricité négative. Si une molécule-gramme de sulfate de cuivre $\text{SO}^4 = \text{Cu}$ est dissociée, le cation Cu_{++} , qui correspond à deux valences rompues, porte une charge $+2m$; l'anion SO^4_{--} porte une charge égale et de signe contraire $-2m$.

La théorie suppose des ions *libres*. Etant chargés de quantités énormes d'électricités de signes contraires, ils s'attirent avec une force considérable et tendent à se recombiner : on doit imaginer qu'il existe une force due à l'action du liquide sur la molécule et qui fait équilibre à cette tendance à la recombinaison. Les ions $+$ et $-$ restent toujours au voisinage les uns des autres; ils ne peuvent se séparer par diffusion ou évaporation, car il résulterait de cette séparation *effective* une différence de potentiel énorme qui agirait immédiatement pour les rapprocher les uns des autres. Dans un petit volume, même très petit par rapport aux volumes que nous pouvons atteindre, il y aura toujours le même nombre de valences positives et négatives distribuées sans aucune régularité, de manière que sur tout point extérieur la force électrique totale soit nulle.

Mais plaçons une solution d'électrolyte dans deux vases A et B réunis par un siphon. Approchons de A un corps porté à un *haut potentiel* négatif : A se charge positivement, B négativement. On peut montrer expérimentalement que la charge positive de A est due à un excès de cations, la charge négative de B à un excès d'anions. La force électrique extérieure compense ici l'attraction électrique entre les anions et les cations. Si le cation est de l'hydrogène, on voit effectivement apparaître des bulles sur la paroi de A, en face du corps influençant.

134. Nature et nombre des ions. Ions polyvalents, ions complexes. — Dans les cas simples, il n'y a pas d'ambiguïté sur le nombre et la nature des ions. On a par exemple :



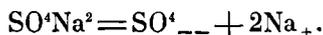
Le nombre p d'ions libres est égal à 2.

Pour tous les acides monovalents de formule RH, on aura de même :



Mais p peut être plus grand que 2, et les ions peuvent être polyvalents. Ainsi on doit écrire : $\text{ZnCl}^2 = \text{Zn}_{++} + 2\text{Cl}_-$. On a $p=3$ et l'ion Zn est bivalent; 65 grammes de Zn portent $2m$ coulombs.

De même on doit écrire :



Il se présente cependant ici une difficulté : pour expliquer bon nombre d'anomalies, on est conduit à admettre que la dissociation peut être incomplète; que, par exemple, le sulfate de sodium peut se

décomposer en un anion SO_4Na_- et un cation Na_+ . Il y aurait plusieurs stades, plusieurs étages dans la décomposition.

Enfin, il peut exister des ions complexes. Par exemple, le ferrocyanure de potassium K_4FeCy_6 se dissocie en 4 cations K_+ et un anion quadrivalent FeCy_6^- ; la solution ne contient pas d'ions fer. De même le cyanure d'argent et de potassium $\text{KAgCy}_2 = \text{K}_+ + \text{AgCy}_2^-$. La solution ne contient pas d'ions Ag; on s'explique donc qu'elle ne précipite pas par le chlore.

Un même corps peut donner lieu à des ions de valences différentes, ainsi qu'il résulte des lois de l'électrolyse. Le fer est bivalent Fe_{++} dans les sels ferreux et trivalent Fe_{+++} dans les sels ferriques. On connaît beaucoup d'exemples analogues pour les anions: les anions du ferrocyanure et du ferricyanure ne diffèrent que par la charge: FeCy_6^- quadrivalent, FeCy_6^+ trivalent.

135. Résistance des électrolytes. — Quand on établit à l'intérieur d'une dissolution dissociable et par conséquent plus ou moins dissociée une différence de potentiel, les ions se meuvent, les cations chargés positivement dans le sens des potentiels décroissants, les anions chargés négativement dans le sens des potentiels croissants. La différence de potentiel ne décompose pas la molécule: elle ne fait qu'orienter dans un sens ou dans l'autre les ions déjà séparés et chargés d'électricités contraires. On explique ainsi que la plus petite différence de potentiel produise l'électrolyse (abstraction faite de la polarisation des électrodes), fait inconciliable avec une décomposition due à la différence de potentiel elle-même.

Si l'on procède comme il est dit au § 133 (l'électrolyte est placé dans un vase non conducteur, et la différence de potentiel est créée par l'approche d'un corps chargé), le déplacement des ions cesse dès que cette différence est équilibrée. Mais si les ions se trouvent neutralisés par un procédé quelconque quand ils arrivent au contact des surfaces que nous appellerons les *électrodes*, la différence de potentiel subsistant, il se produit un courant permanent.

Pour calculer les phénomènes, nous admettons que les ions prennent une vitesse proportionnelle au taux de variation du potentiel, et dans le sens de la ligne de pente de cette variation. Admettre qu'une force produit un tel mouvement uniforme revient implicitement à supposer un frottement proportionnel à la vitesse et qui équilibre la force, sauf tout à fait au début du mouvement. La vitesse croît à partir de zéro jusqu'à sa limite, qu'elle atteint très vite si la masse à mouvoir est faible et le frottement grand.

136. Expression de la résistance. — Considérons dans un électrolyte un canal d'un centimètre carré de section parcouru par un courant. Soient A et B deux plans parallèles aux électrodes, d leur dis-

tance, E leur différence de potentiel, ρ la résistivité. L'intensité du courant est, d'après la loi d'Ohm :

$$I = \frac{E}{\rho d};$$

c'est d'ailleurs, *par hypothèse*, la somme des quantités d'électricité qui passent à travers un plan, positive dans le sens du courant, négative en sens inverse.

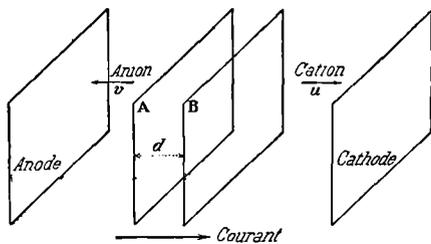


Fig. 36.

Chaque cation qui traverse un centimètre carré d'un plan quelconque parallèle aux électrodes entraîne $m = 96\,600$ coulombs. Nous admettrons que le nombre de cations qui passent par seconde (et par conséquent la quantité d'électricité transportée par eux) est proportionnel :

1° au nombre de cations libres par unité de volume; 2° au taux de variation du potentiel. Soit n le nombre de molécules dissoutes par unité de volume, δ le degré de dissociation, U une quantité que nous appellerons vitesse du cation. Nous admettrons donc que la quantité d'électricité positive transportée par seconde dans le sens du courant par le cation est :

$$n\delta U \cdot \frac{E}{d}.$$

De même la quantité d'électricité négative, transportée par seconde en sens inverse du courant par l'anion, est :

$$n\delta V \cdot \frac{E}{d}.$$

Nous devons donc écrire :

$$I = n\delta(U + V) \frac{E}{d}, \quad \text{d'où : } \frac{1}{\rho} = n\delta(U + V).$$

NOMBRE DES IONS ARRIVANT DANS L'UNITÉ DE TEMPS SUR LES ÉLECTRODES.

— Il y a $\frac{n\delta U}{m} \cdot \frac{E}{d}$ cations qui se déplacent avec une vitesse uniforme dans le sens de la flèche; ils mettent en liberté $\frac{n\delta U}{m} \cdot \frac{E}{d}$ anions sur l'anode. Il y a de plus $\frac{n\delta V}{m} \cdot \frac{E}{d}$ anions qui viennent se déposer sur l'anode. Il apparaît sur l'anode par seconde :

$$n\delta \cdot \frac{U + V}{m} \cdot \frac{E}{d} \text{ anions.}$$

Il apparaît sur la cathode par seconde le même nombre de cations.

Évidemment ces deux quantités doivent être égales, car à chaque anion qui apparaît sur l'anode doit correspondre un cation sur la cathode.

Le raisonnement précédent montre de plus que par le seul fait de la vitesse uniforme des ions, *la composition reste constante dans toute la masse, sauf au voisinage immédiat des électrodes.*

137. Changement de concentration de l'électrolyte au niveau des électrodes. Détermination des nombres de transport U et V. — Si nous ne considérons que ce qui se dépose ou se dégage sur les électrodes, il est donc impossible de déterminer isolément les nombres U et V qui interviennent par leur somme ainsi que dans l'expression de la résistance.

Mais considérons l'appauvrissement de la dissolution au voisinage des deux électrodes. Il résulte du raisonnement précédent que $n\delta U \cdot \frac{E}{d}$ molécules disparaissent en une seconde au voisinage de l'anode, si nous supposons qu'il y a une valence échangée entre les ions.

S'il y a q valences échangées, il disparaît :

$$\frac{n\delta U}{q} \cdot \frac{E}{d} \text{ molécules.}$$

De même l'appauvrissement de la dissolution au voisinage de la cathode est :

$$\frac{n\delta V}{q} \cdot \frac{E}{d}.$$

Or ce sont là des quantités expérimentalement mesurables; il suffit d'empêcher la diffusion par un vase poreux et d'analyser la dissolution de part et d'autre de la cloison.

Il n'y a rien de contradictoire à supposer que l'une des vitesses U ou V est nulle; un seul ion se déplace, la dissolution ne s'appauvrit qu'au voisinage d'une électrode.

CAS DES ÉLECTRODES SOLUBLES. — Dans le cas où l'anode est soluble, il y aura généralement enrichissement de la dissolution à son voisinage. En effet, l'appauvrissement est $\frac{n\delta U}{q} \frac{E}{d}$; mais il y a $\frac{n\delta}{q} (U + V) \frac{E}{d}$ anions qui attaquent l'anode et redonnent autant de molécules dissoutes. Il y a donc, en définitive, un enrichissement de $\frac{n\delta}{q} V \frac{E}{d}$, évidemment égal à l'appauvrissement au voisinage de la cathode.

Nous reviendrons tout à l'heure sur les résultats numériques.

138. Conductivité moléculaire λ . Conductivité limite λ_{∞} . — La résistivité est donc fournie dans nos hypothèses par la relation :

$$\frac{1}{\rho} = n\delta(U + V).$$

On appelle *conductivité moléculaire* la quantité :

$$\lambda = \frac{1}{\rho n} = \delta(U + V).$$

Si on dilue la dissolution, le degré de dissociation augmente et tend vers l'unité. La conductivité moléculaire tend vers une valeur limite :

$$\lambda_{\infty} = U + V.$$

L'intérêt de ces formules réside dans le fait que les vitesses U et V sont indépendantes de l'intensité du courant et de la concentration, du moins si elle est assez faible. Chaque ion est donc caractérisé par une vitesse indépendante de la nature du second ion ; on a en définitive :

$$\lambda = \lambda_{\infty}\delta,$$

formule qui permet de déterminer le degré de dissociation par la mesure des conductivités moléculaires. La conductivité se calcule comme la somme des conductivités de chacun des ions. *C'est une propriété additive.*

139. Résultats numériques. — Voici en valeur absolue les nombres de transport. Ils correspondent à la concentration d'une molécule par centimètre cube :

K	Na	Li	Ag	H	Cl	I	AzO ³	ClO ³
64,6	43,5	33,5	55,4	316,0	65,4	66,1	61,8	55,5
CH ³ COO	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Cu	OH	$\frac{1}{2}$ SO ⁴		
33,1	55,0	45,1	47,0	47,0	172,0	67,2		

Soit, par exemple, à calculer la résistivité d'une solution de KCl décimormale, c'est-à-dire contenant 0,1 molécule, soit 7^{sr},45 par litre. Le degré de dissociation est :

$$\delta = 0,86.$$

Dans la formule :
$$\frac{1}{\rho} = n\delta(U + V),$$

il faut, pour employer les nombres précédents, faire :

$$n = 10^{-4}.$$

D'où :
$$\frac{1}{\rho} = 10^{-4} \times 0,86 (64,6 + 65,4) = 10^{-4} \cdot 112,$$

$$\rho = 89^{\omega},4.$$

Soit de même à calculer la résistivité d'une solution normale de

sulfate de zinc, contenant par conséquent $65 + 96 = 161$ grammes par litre :

$$\delta = 0,241,$$

$$\frac{1}{\rho} = 10^{-3} \times 0,241 (90,2 + 134,4) = 10^{-3} \cdot 54,1, \quad \rho = 18^{\omega},5.$$

Partant de ces nombres, il est facile de calculer les vitesses U et V en centimètres; il suffit de diviser par 96 600. Nous obtiendrons ainsi le nombre de molécules qui traversent un centimètre carré d'un plan normal au courant, quand la concentration n est d'une molécule par centimètre cube, quand tout le corps est dissocié et quand le taux de variation du potentiel est d'un volt par centimètre.

Par exemple, on a pour l'hydrogène :

$$U = \frac{316}{96\,600} = 0^{\text{cm}},00327.$$

On trouve de même pour : K_+ 0,00067; pour OH_- : 0,00178; pour Cl_- : 0,00068.

140. Variation de la résistance avec la température. — La conductivité des électrolytes varie beaucoup avec la température : l'augmentation est de l'ordre de 2 % pour une élévation d'un degré. Il est donc nécessaire, dans la détermination des constantes, d'employer des thermostats.

Récrivons la formule :

$$1 : \rho = n\delta(U + V).$$

La variation de conductivité est due, pour une concentration constante n , à ce que :

- 1° les vitesses U et V augmentent avec la température;
- 2° le degré de dissociation varie soit dans un sens, soit dans l'autre.

Les conductivités limites : $\lambda_{\infty} = U + V$, augmentent donc toujours quand la température s'élève.

Les chaleurs de dissociation, nécessaires pour transformer une molécule en ses ions, sont généralement positives : il y a dégagement de chaleur dans l'ionisation (§ 159). Le degré de dissociation diminue donc le plus souvent quand la température s'élève (§ 47).

De l'existence des deux effets inverses peut résulter un maximum pour la conductivité.

141. Calcul du frottement. — Nous avons admis que la vitesse de déplacement des ions est proportionnelle à la force F qui agit sur eux. Cela revient à imaginer un frottement proportionnel à la vitesse : $F = fv$, et gênant leur déplacement. Après une période variable extrêmement courte, la vitesse prend une valeur limite v , donnée par la relation : $F = fv$, et égale au quotient de la force par le frot-

tement du mobile qui aurait la vitesse unité (un centimètre par seconde).

Les expériences précédentes permettent de calculer ces frottements f .

Quand un coulomb passe d'un potentiel à un potentiel inférieur d'un volt, il y a travail d'un joule, soit 10^7 ergs. Quand ce travail est effectué pour un déplacement d'un centimètre, la force est égale à :

$$10^7 \text{ dynes} = 10^{10} \text{ g}$$

Un ion porte 96600 coulombs; dans un champ électrique où le potentiel baisse d'un volt par centimètre, il est soumis à une force :

$$96600 \times 10,19 = 984000 = 9,84 \cdot 10^5 \text{ kilogrammes.}$$

Nous savons que cette force donne à un gramme-ion hydrogène une vitesse limite de $0^{\text{cm}},00327$ à la seconde. Le frottement f est donc :

$$9,84 \cdot 10^5 : 3,27 \cdot 10^{-3} = 0,3 \cdot 10^9 \text{ kilogrammes.}$$

Telle est la force nécessaire pour contraindre un gramme-ion hydrogène à se déplacer d'un centimètre par seconde. Elle est énorme, nous retrouverons une évaluation du même ordre par des considérations toutes différentes au § 161.

Pression osmotique.

142. Parois semi-perméables. Pression osmotique. — On appelle *paroi semi ou hémiperméable* une paroi qui laisse passer librement l'un des constituants d'une dissolution et ne laisse pas passer l'autre.

Imaginons deux vases V_1 et V_2 munis de corps de pompe et de

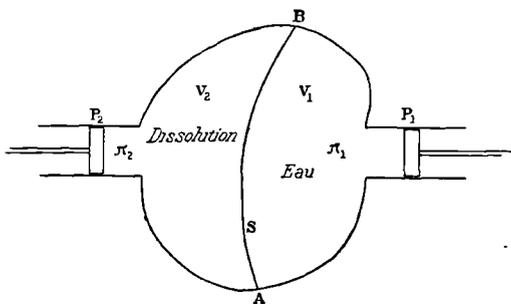


Fig. 37.

peut exercer des pressions connues. Ils sont séparés par une paroi rigide *hémiperméable* S . Le vase V_1 contient de l'eau (ou tout autre dissolvant), le vase V_2 , une dissolution. *Par hypothèse, la paroi laisse passer l'eau et ne laisse pas passer le corps dissous.*

L'expérience montre que l'équilibre ne peut exister que s'il existe entre les deux vases, des deux côtés de la paroi hémiperméable par conséquent, une différence de pression : $\pi = \pi_2 - \pi_1$.

π s'appelle *pression osmotique*.

Cette pression est fonction de la concentration s de la dissolution et de la température T . On admet qu'elle est indépendante des valeurs absolues de la pression π_1 et de la pression π_2 .

Si l'on pousse sur le piston P_1 , de manière que la pression dans V_1 devienne π'_1 , la pression π_2 étant maintenue constante, de l'eau traverse la paroi vers la dissolution et diminue sa concentration; un nouvel équilibre s'établit avec une différence plus petite :

$$\pi' = \pi_2 - \pi'_1,$$

c'est-à-dire avec une pression osmotique moindre qui correspond à la nouvelle concentration $s' < s$.

Si l'on tire sur le piston P_1 de manière à diminuer la pression dans V_1 à la nouvelle valeur π''_1 , de l'eau sort du vase V_2 ; la concentration y devient $s'' > s$. La pression osmotique : $\pi = \pi_2 - \pi''_1$, augmente. Un nouvel équilibre s'établit.

Ainsi, nous pouvons par voie réversible, soit à température constante, soit adiabatiquement, augmenter ou diminuer la concentration d'une dissolution, de même que nous pouvons diminuer ou augmenter la densité d'un gaz.

PRINCIPE. — *Toutes les parois hémiperméables produisent le même effet.*

Car autrement il y aurait mouvement perpétuel. Considérons un vase annulaire avec deux parois hémiperméables S_1 et S_2 . Si les pressions d'équilibre n'étaient pas les mêmes, dans les mêmes conditions de température, de part et d'autre des deux parois, il se produirait une circulation continue. C'est d'ailleurs ce qui arrive si les deux parois ne sont pas à la même température.

143. Réalisation effective des parois hémiperméables. — Les meilleures parois hémiperméables sont obtenues par précipitation. Voici comment on réalise la plus employée. On choisit un vase poreux d'une pâte fine et homogène, on le lave à l'eau chaude, aux alcalis et aux acides dilués. On imbibe avec une dissolution de sulfate de cuivre à 3 %; on sèche. On verse à l'intérieur une dissolution de ferrocyanure de potassium à 3 % et on plonge le vase dans la solution de CuSO_4 . Au bout de quarante-huit heures, la membrane de ferrocyanure de cuivre est formée sur la paroi interne du vase poreux.

On constitue ainsi un osmomètre; on adapte un manomètre à mercure, on remplit de la solution du sel à étudier et on plonge dans l'eau. On a construit des osmomètres à membranes hémiperméables de ferrocyanure supportant sans se déchirer jusqu'à des pressions de 120 atmosphères.

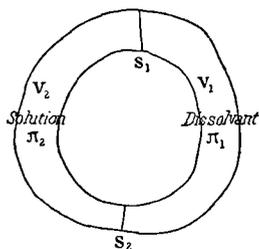


Fig. 38.

Pour déterminer la pression osmotique, on peut attendre que le niveau du mercure dans le manomètre atteigne une position fixe; il est préférable d'établir une différence de pression et de vérifier si l'eau entre ou sort de l'osmomètre.

La membrane de ferrocyanure (elle représente le cas général) est véritablement imperméable pour la saccharose, la dextrine, la gomme. Elle ne l'est pas complètement pour tous les corps : les alcalis la traversent, et même beaucoup d'acides. Ainsi une membrane n'est pas *absolument* hémiperméable; elle ne l'est presque rigoureusement que pour un nombre restreint de corps.

Nous reviendrons au § 155 sur les parois hémiperméables d'origine végétale.

144. Application de l'équation générale de Clapeyron aux solutions. —

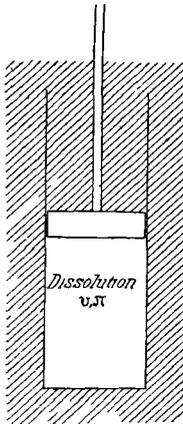


Fig. 39.

il est fermé par un piston qui permet d'y produire des variations de pression. Il est plongé dans un milieu indéfini rempli d'eau ou de dissolvant pur; il contient en dissolution l'unité de masse d'un corps.

La pression osmotique π à chaque instant est une fonction de la température et du volume actuel qu'occupe la dissolution, ou, ce qui revient au même, de la densité du corps dissous à l'intérieur du dissolvant. En faisant varier le volume (au moyen du piston) et la température, nous faisons varier la pression.

Tous les raisonnements qui s'appliquent aux gaz, sont donc vrais pour le cas actuel.

Le travail effectué sur le piston est à chaque instant πdv ; nous pouvons poser pour la chaleur absorbée :

$$dQ = l dv + c dT.$$

l est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$l = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_T = AT \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_v.$$

La formule est rigoureuse et générale.

145. Solutions très étendues. Détermination de la fonction $\pi = f(v, T)$. — Si la solution est si étendue que l'action mutuelle des particules dissoutes soit négligeable, le travail intérieur qui accompagne la dilution devient également négligeable. Cela revient à poser identiquement : $\lambda = 0$. La chaleur absorbée à température constante

se retrouve tout entière dans le travail extérieur accompli par le piston. On a donc, comme pour les gaz parfaits (§ 23) :

$$l = A\pi, \quad AT \frac{\partial \pi}{\partial T} = A\pi, \quad \pi\psi(v) = T.$$

Reste à déterminer la fonction $\psi(v)$.

La pression osmotique étant due à l'attraction que le corps dissous exerce sur son dissolvant, on peut admettre que, pour une dilution suffisante, chaque particule dissoute exerce une action indépendante de celle des autres. L'attraction totale est donc proportionnelle au nombre de particules dans l'unité de volume, c'est-à-dire à la concentration. Elle est en raison inverse du volume occupé par l'unité de masse. On est donc conduit à l'équation de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$\pi v = R_1 T.$$

A priori, R_1 n'est pas nécessairement égal à la constante absolue R , qui entre dans la formule des gaz parfaits quand on opère sur la masse moléculaire; on a, dans le système du kilogrammètre :

$$R = 844, \quad pv = 844T.$$

Nous poserons pour toutes les solutions étendues :

$$\bullet \quad \pi v = iRT,$$

où R est la constante caractéristique des gaz parfaits, i un paramètre constant que nous appellerons *coefficient isotonique*.

L'expérience montre, et nous aurons plus loin à interpréter ce fait, que le coefficient isotonique i est égal à 1 pour tous les non électrolytes. Il est supérieur à l'unité pour les électrolytes.

Il existe donc la plus grande analogie entre les solutions diluées et les gaz. L'expérience suivante est à ce sujet démonstrative.

Si dans un gaz il y a des inégalités de température, la partie la plus chaude est la moins concentrée, elle a la plus petite densité. Il en est de même pour une solution; la seule différence est la très grande lenteur avec laquelle se font les échanges. La pression osmotique augmentant avec la température et devant, pour l'équilibre, être la même en tous les points de la solution, la concentration doit être en raison inverse de la température, si la loi de Mariotte-Gay-Lussac s'applique; en tous cas, le dissolvant se déplace vers les parties les plus chaudes. C'est ce que l'expérience vérifie.

146. Coefficient de la formule $\pi v = iRT$. — Il existe dans la question des solutions tant de conventions différentes, qu'il est nécessaire, avant d'aller plus loin, de préciser la valeur numérique de la constante R .

Dans le système du kilogrammètre, $R = 844$. Cela veut dire que si on mesure la pression en kilogrammes par mètre carré, le volume

en mètres cubes, et si l'on prend une molécule-kilogramme du corps,

$$R = 844.$$

Par exemple, 32 kilogrammes d'oxygène à 0° et sous la pression 760 millimètres occupent un volume de :

$$273 \times 844 : 10\,330 = 22^{\text{m}^3}, 3.$$

De même pour une molécule-kilogramme d'un corps quelconque.

Dans les questions que nous étudions, on calcule souvent les pressions en kilogrammes par centimètre carré, en donnant le nombre n de molécules-grammes par litre. Cherchons dans ces conditions la relation entre π et n .

Si v représente le volume en mètres cubes de la molécule-kilogramme, $1 : v$ est le nombre de molécules-kilogrammes par mètre cube; c'est aussi bien le nombre n de molécules-grammes par litre. Donc la pression restant évaluée en kilogrammes par mètre carré, la formule reste :

$$\pi = 844 \cdot i \cdot nT.$$

Si la pression est évaluée en kilogrammes par centimètre carré, dans les mêmes conditions expérimentales π est exprimé par un nombre 10^4 fois plus petit, et la formule devient :

$$\pi = 844 \cdot 10^{-4} \cdot i \cdot nT.$$

Appelons σ la masse dissoute par litre, M le poids moléculaire du corps dissous :

$$\sigma = nM.$$

La formule devient :

$$\pi = 844i \frac{\sigma}{M} T, \quad \pi = 844 \cdot 10^{-4} i \frac{\sigma}{M} T,$$

suivant que l'on évalue la pression en kilogrammes par mètre carré ou par centimètre carré.

Il est utile pour la suite de connaître la valeur de R dans d'autres systèmes.

Une molécule-gramme est enfermée dans un centimètre cube : évaluons la pression en dynes pour la température $T = 273$. La molécule-gramme occupe $22^{\text{m}^3}, 32$ à 0° et sous la pression atmosphérique. Si nous la ramenons au volume d'un centimètre cube, la pression est de 22320 atmosphères, soit $2,3057 \cdot 10^7$ grammes force par centimètre carré, soit : $2,3057 \times 981 \times 10^7 = 2,262 \cdot 10^{10}$ dynes.

Il faut diviser par 273 pour avoir la valeur de R :

$$R = 8,28 \cdot 10^7.$$

Si nous évaluons le travail en joules :

$$R = 8,28.$$

147. Expression du travail osmotique dans une transformation isothermique. — Calculons le travail effectué par le sys-

tème contre les forces extérieures quand, à température constante, le volume de l'unité de masse du corps dissous passe de v_1 à v_2 . Employons pour cela l'appareil représenté fig. 39.

L'excès de pression dans le corps de pompe est π , le travail total

est donc :

$$\mathfrak{C} = \int_{v_1}^{v_2} \pi dv.$$

Pour aller plus loin, il faut nous donner π en fonction de v .

Admettons la loi de Van t'Hoff :

$$\pi v = iRT;$$

puisque i est constant :

$$\mathfrak{C} = iRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = iRT \log \frac{v_2}{v_1} = iRT \log \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Opérons sur la *masse moléculaire en kilogrammes* du corps dissous; exprimons le travail en kilogrammètres :

$$\mathfrak{C} = 844 i T \log \frac{v_2}{v_1};$$

v est exprimé en n'importe quelle unité, puisque la formule ne contient que le rapport de deux volumes.

Si nous opérons sur la *masse moléculaire en grammes*, le travail en kilogrammètres est :

$$\mathfrak{C} = 0,844 i T \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Introduisons les concentrations dans la formule.

On peut les exprimer par le nombre n de molécules par litre, ou par la masse σ dans l'unité de volume. Que l'on choisisse l'une ou l'autre de ces définitions, les concentrations étant en raison inverse des volumes occupés soit par la molécule, soit par l'unité de masse, et n'entrant que par leur rapport, on a :

$$\mathfrak{C} = iRT \log \frac{n_1}{n_2} = iRT \log \frac{\sigma_1}{\sigma_2}.$$

$R = 844$, si on opère sur la masse moléculaire en kilogrammes.

$R = 0,844$, si on opère sur la masse moléculaire en grammes.

Bien entendu, si on opère sur q fois l'une ou l'autre de ces masses moléculaires du corps dissous, on a :

$$\mathfrak{C} = qiRT \log \frac{n_1}{n_2}.$$

Ainsi le solvant tend à diluer la solution en traversant la paroi hémiperméable, la solution tend à augmenter son volume. Il y a un travail disponible dont les formules précédentes donnent la grandeur, quand la loi de Van t'Hoff est applicable.

Il n'est pas inutile de revenir sur les hypothèses qui sont à la base de la formule de Van t'Hoff et de la formule précédente. On est tenté de les appliquer à tous les cas; cependant la formule de Van t'Hoff a exactement le degré de précision des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. La formule que nous venons d'établir suppose constant le coefficient i . Les lois que nous déduirons de ces formules seront des lois *limites*, applicables seulement aux solutions très étendues, certainement inexactes pour les solutions saturées. Elles fournissent un schème intéressant des phénomènes; il serait illusoire de leur demander autre chose.

Ces considérations valent, bien entendu, pour la théorie que nous développerons plus loin des forces électromotrices de contact (§ 183).

148. Tension de vapeur des dissolutions. — Soit, sous une cloche remplie de la vapeur du dissolvant, un vase contenant le dissolvant pur et un tube plein d'une dissolution de concentration s . Admettons l'équilibre atteint à la température T au moyen d'une paroi hémiperméable S fermant le tube à sa partie inférieure: la pression osmotique est π . Cherchons quelle doit être la pression p' de la vapeur au contact de la dissolution, pour qu'il ne se produise pas une circulation continue. Appelons p la tension d'équilibre du dissolvant pur et de sa vapeur à la température T ; δ , δ' , δ'' sont les poids spécifiques du dissolvant, de la dissolution et de la vapeur.

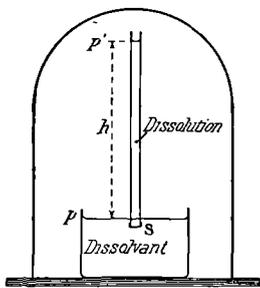


Fig. 40.

Nous ferons un raisonnement identique à celui par lequel on démontre (§ 101) que la forme de la surface de contact entre un liquide et sa vapeur influe sur la tension d'équilibre; le tube est ici assez large pour que la capillarité n'intervienne pas.

On a d'abord (en négligeant δ'' devant δ'):

$$\pi = h\delta', \quad p - p' = h\delta'', \quad p - p' = \pi\delta'' : \delta'. \quad (1)$$

Dans cette formule absolument générale, δ' et δ'' , qui entrent par leur rapport, peuvent représenter arbitrairement les poids spécifiques ou les densités.

Appliquons à la vapeur la loi de Mariotte et de Gay-Lussac; δ'' est l'inverse du volume occupé par l'unité de masse. Or le volume occupé par la masse moléculaire M du dissolvant est $RT : p$ sensiblement. Le volume occupé par l'unité de masse est $RT : pM$.

$$\text{D'où :} \quad \delta'' = \frac{pM}{RT}, \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{\pi M}{RT\delta'}.$$

Appliquons maintenant la loi de Van t'Hoff à la dissolution.

Soit v le volume occupé par la masse moléculaire du dissolvant ; on a généralement : $\pi v = iRT$.

Définissons la concentration par le nombre n de molécules-grammes du corps dissous que la dissolution contient par litre, ou par le nombre n de molécules-kilogrammes du corps dissous que la dissolution contient par mètre cube. Le volume v occupé par la masse moléculaire est $1 : n$, et l'on a :

$$\pi = niRT, \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{niM}{\delta'}$$

δ' est la densité du solvant, c'est-à-dire la masse par unité de volume ; elle diffère peu, si la solution est étendue, de la densité δ du dissolvant pur. Comme M est la masse moléculaire, $\delta' : M (= \delta : M$ sensiblement) est le nombre N de molécules du solvant par unité de volume.

D'où la formule définitive :

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{\Delta p}{p} = i \frac{n}{N}$$

L'abaissement relatif de tension de vapeur est égal au rapport des nombres de molécules du corps dissous et du solvant dans la dissolution, multiplié par le coefficient isotonique i .

Cette formule n'est qu'une première approximation : la formule (1) est évidemment inexacte. Soit en effet f la pression en un point de l'atmosphère à une hauteur variable y au-dessus du niveau de la cuve ; en appliquant la loi de Mariotte et de Gay-Lussac à la vapeur, on a pour densité : $\frac{fM}{RT}$. La variation de pression est donnée par l'équation :

$$df = -\frac{M}{RT} f \cdot dy, \quad \log f = -\frac{M}{RT} y + C^{te}$$

Écrivons : $f = p$ pour $y = 0$; $f = p'$ pour $y = h$; il vient :

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{Mh}{RT} = \frac{\pi M}{RT\delta'}$$

Ainsi on peut conduire l'approximation de bien des manières, qu'il est inutile de discuter, la formule *théorique* n'ayant de sens que si p' diffère très peu de p .

On admet comme représentant bien les résultats de l'expérience la formule :

$$\frac{\Delta p}{p} = i\varepsilon \frac{n}{N + n},$$

où ε est un coefficient corrigeant ce qu'a de défectueux l'application des lois de Mariotte et de Gay-Lussac à la vapeur. C'est le rapport de la densité réelle à la densité théorique.

Cette formule n'est elle-même valable que si les concentrations ne sont pas trop grandes.

ABAISSEMENT MOLÉCULAIRE. — On appelle *abaissement moléculaire* la diminution relative de la tension de vapeur quand une molécule-gramme du corps est dissoute dans 1000 grammes du solvant. Dans

la formule :

$$\frac{p - p'}{p} = i \frac{n}{N},$$

il faut faire : $n = 1, N = 1000 : M.$

L'abaissement moléculaire a donc pour expression :

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{iM}{1000}.$$

149. Élévation du point d'ébullition des dissolutions. Tonométrie. — Nous pouvons calculer aisément l'élévation du point d'ébullition sous une pression donnée en admettant qu'au voisinage de la température considérée les courbes de tension (S du solvant pur, D de la dissolution) résultent l'une de l'autre par translation suivant Op.

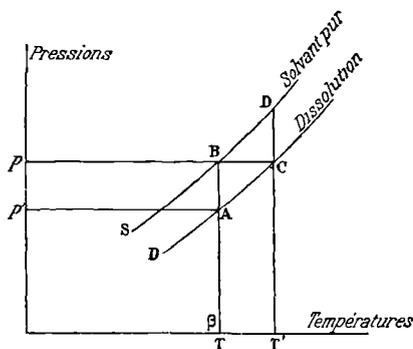


Fig. 41.

Soit L la chaleur de vaporisation du solvant pur; négligeons le volume spécifique du liquide devant celui de la vapeur; appliquons à la vapeur la loi de Mariotte et de Gay-Lussac. La formule de Clapeyron donne :

$$L = ATu_2 \frac{dp}{dT}, \quad dT = \frac{ATu_2}{L} dp = \frac{ART^2}{L} \frac{dp}{p}.$$

Appliquons au poids moléculaire M du solvant pur, $AR = 2$:

$$\Delta T (= \overline{BC}) = \frac{2T^2}{ML} \frac{\Delta p}{p} = \frac{2T^2}{ML} \left(\frac{\overline{DC}}{\overline{B\beta}} \right) = \frac{2T^2}{ML} \left(\frac{\overline{AB}}{\overline{B\beta}} \right),$$

d'après l'hypothèse faite sur les courbes.

Grâce à cette hypothèse, $\Delta p : p$ représente aussi bien :

1° l'accroissement relatif de pression sur la courbe de tension du solvant pur pour un accroissement ΔT ;

2° la variation relative de pression pour la même température quand on passe de la courbe de la dissolution à celle du solvant pur.

Substituant la valeur trouvée plus haut pour $\Delta p : p$:

$$T' - T = \frac{2T^2}{L} \frac{in}{MN}.$$

Soit n le nombre de molécules dissoutes dans 1000 grammes de dissolvant, $MN = 1000$:

$$T' - T = 0,002 \frac{T^2}{L} in.$$

Appliquons à l'eau, pour 100° :

$$T = 373, \quad L = 537; \quad 0,002 \cdot T^2 : L = 0^\circ,52.$$

On demande la température d'ébullition d'une dissolution contenant $17^{\text{gr}},1$ de sucre pour 100 grammes d'eau. Le poids moléculaire du sucre est 342 : il y a donc 0,5 molécule-gramme de sucre pour 1000 grammes d'eau, $n = 0,5$. Le sucre étant un non électrolyte, $i = 1$.

$$\text{D'où : } T' - T = 0,52 \times 0,5 = 0^\circ,26, \quad T' = 100^\circ,26.$$

Pour la benzine :

$$T = 353, \quad L = 93; \quad 0,002 \cdot T^2 : L = 2^\circ,68.$$

150. Abaissement du point de congélation. Cryoscopie. — Nous avons démontré précédemment (§ 112) qu'il existe entre la variation relative de la tension de vapeur $\Delta p : p$ et l'abaissement C du point de congélation la relation :

$$C : \frac{\Delta p}{p} = \frac{2T^2}{\rho M},$$

où ρ est la chaleur de fusion. Nous venons de trouver la relation :

$$\frac{\Delta p}{p} = i \frac{n}{N}.$$

Substituons dans la formule précédente; il vient, en admettant la loi de Babo (§ 111) :

$$C = \frac{\Delta p}{p} \frac{2T^2}{\rho M} = \frac{2T^2}{\rho} \frac{in}{MN}.$$

Dissolvons n molécules du corps dans 1000 grammes du dissolvant ; il faut poser :

$$MN = 1000, \quad C = 0,002 \frac{T^2}{\rho} in.$$

On appelle *abaissement moléculaire* du solvant la quantité :

$$B = 0,002 \cdot T^2 : \rho.$$

L'abaissement pour une solution contenant n molécules pour 1000 grammes du solvant est :

$$C = Bin.$$

Calculons pour l'eau :

$$T = 273, \quad \rho = 79, \quad B = 1^\circ,88.$$

L'observation a donné $1^\circ,86$.

Pour la benzine le calcul donne $5^\circ,31$ et l'expérience $5^\circ,00$. L'approximation est de 1 : 17.

151. **Relation entre la chaleur totale de dissolution et la variation de solubilité avec la température.** —

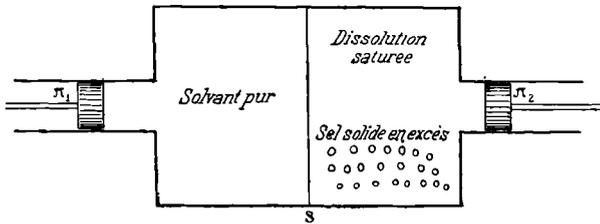


Fig. 42.

la température T le système représenté par la figure, où S est une paroi hémiperméable.

Appelons concentration σ la quantité de sel qui existe par unité de volume

de la dissolution saturée. Le volume spécifique du sel à l'intérieur de la dissolution est donc $u_2 = 1 : \sigma$. Soit L la quantité de chaleur absorbée quand l'unité de masse du sel passe à l'état de dissolution saturée par voie réversible à température constante. Il suffit, pour effectuer cette opération, de maintenir les pressions π_2 et π_1 sur les pistons de manière que la différence : $\pi_2 - \pi_1$ égale la pression osmotique π de dissolution saturée à la température de l'expérience.

Appliquons l'équation de Clapeyron :

$$L = AT(u_2 - u_1) \frac{d\pi}{dT},$$

Négligeons u_1 devant u_2 , remplaçons u_2 par sa valeur ; il reste :

$$L = \frac{AT}{\sigma} \frac{d\pi}{dT}.$$

Transformons cette équation en introduisant ce que nous avons appelé *chaleur totale de dissolution* Δ (§ 106). C'est la chaleur absorbée quand l'unité de masse du sel se transforme en dissolution saturée *sans travail extérieur par voie irréversible*. Or le travail effectué dans les mêmes conditions par voie réversible est :

$$\pi(u_2 - u_1) = \frac{\pi}{\sigma} \text{ approximativement.}$$

Nous devons poser :

$$L = \Delta(\sigma) + A\pi(u_2 - u_1),$$

$$\Delta(\sigma) = L - \frac{A\pi}{\sigma} = \frac{AT}{\sigma} \frac{d\pi}{dT} - \frac{A\pi}{\sigma} = \frac{AT^2}{\sigma} \frac{d}{dT} \left(\frac{\pi}{T} \right).$$

Ce raisonnement est identique à celui par lequel on établit les propriétés des vapeurs saturées ; il a le même degré de généralité et de rigueur. Trois phases sont en équilibre : le dissolvant pur, la dissolution, le solide ; le système contient deux constituants : il est univariant. La quantité qui joue le rôle de *chaleur interne de vaporisation*

tion (§ 91) est la chaleur qu'il faut fournir *sans travail extérieur* pour transformer l'unité de masse du sel en solution saturée; c'est donc bien la *chaleur totale de dissolution* (§ 106).

Remarquons que, suivant la question traitée, nous employons des définitions différentes pour la concentration; peu importe, car le passage de l'une à l'autre est simple.

La concentration σ ici introduite est la masse du corps dissous par unité de volume.

La concentration s est définie par la relation :

$$s = \frac{M_2}{M_1} = \frac{\text{masse du corps dissous}}{\text{masse du dissolvant}}.$$

Enfin la concentration peut être exprimée par le nombre n de molécules dans 1000 grammes de dissolvant. A chaque valeur de l'une de ces variables correspond pour les autres une seule valeur facilement calculable.

152. **Application de la loi de Van t'Hoff.** — La formule du paragraphe précédent prend une forme remarquable, si l'on admet entre π , σ , T la loi de Van t'Hoff :

$$\pi = iR\sigma T, \quad \Delta = ART^2i \frac{d \log \sigma}{dT} = \frac{2i}{M} T^2 \frac{d \log \sigma}{dT},$$

où M est la masse moléculaire du corps dissous. L'intégration donne :

$$\log \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{M}{2i} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta.$$

Étudions ce qu'implique l'emploi de la formule de Van t'Hoff.

La quantité :
$$\Delta = \frac{1}{S} \int_0^S \Lambda ds,$$

est la chaleur totale nécessaire pour transformer un gramme de sel et $1:S$ grammes d'eau en solution saturée à T degrés.

On peut imaginer l'opération faite en deux fois :

1^o on introduit dans un grand volume de dissolution saturée la quantité $1:S$ d'eau; on dilue par conséquent la dissolution, il se *dégage* (§ 107) la quantité de chaleur : $\lambda(S):S$.

2^o on dissout la quantité 1 de sel dans cette dissolution presque saturée; elle *absorbe*, pour redevenir saturée, la chaleur $\Lambda(S)$.

En définitive la quantité de chaleur absorbée est, d'après le § 106 :

$$\Lambda(S) - \frac{\lambda(S)}{S} = \frac{1}{S} \int_0^S \Lambda ds = \Delta(S).$$

Nous pouvons écrire :

$$\Lambda(S) - \frac{\lambda(S)}{S} = \frac{2i}{M} T^2 \frac{d \log \sigma}{dT},$$

en introduisant dans le premier membre la quantité S qui correspond à σ pour la température de l'expérience (Le Châtelier).

Mais l'emploi de la formule de Van t'Hoff suppose essentiellement que la chaleur de dilution est nulle : quand le corps dissous augmente de volume sans travail extérieur, par voie irréversible (ce qui est l'équivalent de l'expérience de Joule pour les gaz et ce qu'on obtient immédiatement par dilution), le travail interne est supposé nul.

Nous savons alors que la chaleur de dissolution Λ est égale à la chaleur totale Δ et indépendante de la concentration. Du fait que nous appliquons la loi de Van t'Hoff, il devient inutile de distinguer, dans la mesure de la chaleur de dissolution, si elle est faite en solution concentrée ou en solution diluée. Nous avons le droit de poser :

$$\Lambda(\sigma) = \Lambda(0) = \Delta(\sigma) = \frac{2i}{M} T^2 \frac{d \log \sigma}{dT}.$$

Quelques auteurs pensent que dans cette formule doit entrer la chaleur de dissolution en solution saturée¹; ils ne remarquent pas que l'application de la loi Van t'Hoff suppose constante la chaleur de dissolution. Dès que leur distinction devient valable, la formule n'est plus admissible. C'est dire (§147) que les cas sont rares où elle représente quantitativement les résultats expérimentaux avec quelque précision.

Du reste, Van t'Hoff, pour vérifier la formule, emploie des chaleurs de dissolution mesurées en solutions étendues.

Si Δ (ou Λ) est positif, si la dissolution se fait avec absorption de chaleur, la solubilité augmente par élévation de température. Dans le cas contraire, il y a diminution.

Par exemple (§ 105), la courbe de solubilité de SO^4Na^2 anhydre est descendante; aussi ce sel se dissout avec dégagement de chaleur.

Pour le sulfate de chaux Δ change de signe à 24° en passant du négatif au positif. Donc au-dessous de 24° , $\frac{d\sigma}{dT} < 0$; au-dessus de 24° , $\frac{d\sigma}{dT} > 0$. Il y a donc un minimum de solubilité à cette température.

153. Variation de la solubilité avec la grosseur des grains.

— Un corps solide en présence de sa dissolution saturée peut être exactement comparé à un liquide en présence de sa vapeur. La seule différence est que, le premier système étant bivariant, il faut fixer la température et la pression; le second étant univariant, il existe une relation nécessaire entre la pression et la température.

¹ $\Delta(S)$ [ou $\Lambda(S)$, qui lui est égal quand on pose $\lambda=0$ identiquement], diffère généralement beaucoup de la chaleur de dissolution étendue $\Lambda(0)$. Elle peut même être du signe contraire. C'est le cas du chlorure cuivrique, dont la dissolution en liqueur étendue dégage de la chaleur, $\Lambda(0) < 0$, tandis qu'elle en absorbe en liqueur concentrée, $\Lambda(S) > 0$.

Nous savons, (§ 101), que la forme de la surface de contact liquide-vapeur influe sur la pression d'équilibre à une température donnée. On peut admettre que la grosseur des grains, supposés égaux et sphériques, influe sur la pression osmotique, et par conséquent sur la concentration d'équilibre. La solubilité d'une poudre sera d'autant plus forte que les grains seront plus petits.

Soit A la constante capillaire et φ le volume moléculaire; le nombre n des sphères est donné par la relation : $\frac{4n}{3} \pi r^3 = \varphi$.

Leur surface totale est $n \cdot 4\pi r^2$; leur énergie superficielle totale est :

$$E = 4\pi n r^2 A = 3\varphi A : r.$$

Cette énergie superficielle moléculaire est d'autant plus grande que r est plus petit. Quand une molécule de grains de rayon r_1 et une molécule de grains de rayon r_2 se dissolvent, il y a, si $r_1 < r_2$, diminution d'énergie potentielle plus grande dans le premier cas de

la quantité :

$$3\varphi A \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

On conçoit donc que la tendance à entrer en solution, et par conséquent la pression osmotique nécessaire pour arrêter la solution, soient plus grandes dans le premier cas.

154. Interprétation du coefficient i de Van t'Hoff. — En Cryoscopie, en Tonométrie, à propos de la pression osmotique, s'introduit un coefficient i toujours supérieur à l'unité; l'hypothèse de la dissociation en ions explique le rôle de ce coefficient.

Nous admettons que les ions libres exercent les mêmes effets que les molécules non dissociées.

Dans une molécule q valences sont échangées. Il y a p_1 cations et p_2 anions.

Le nombre total de groupes est : $p = p_1 + p_2$. Soit v_1 la valence des cations et v_2 la valence des anions; on a évidemment :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = q.$$

Ceci posé, soit dans un centimètre cube n molécules dont $n\delta$ dissociées et $n(1 - \delta)$ non dissociées. Chaque molécule dissociée fournit p ions libres; il existe donc en tout :

$$n(1 - \delta) + n\delta p = n [1 + \delta(p - 1)] = ni,$$

groupements produisant les mêmes effets; nous devons poser :

$$i = 1 + \delta(p - 1).$$

Par exemple, l'expérience montre que pour la solution de NaCl 1/5 normale (c'est-à-dire contenant 58,5 : 5 = 11,7 grammes par litre), $\delta \approx 0,8$. D'ailleurs la molécule NaCl se dissocie en donnant deux ions libres, $p = 2$: donc : $i = 1 + 0,8 = 1,8$.

Pour la solution 1/5 normale de K^2SO^4 , $\delta = 0,66$; p est ici égal à 3; on a :

$$i = 1 + 0,66 \times 2 = 2,32.$$

La connaissance du degré de dissociation δ et de la formule chimique permet de calculer dans tous les cas la valeur de i ; réciproquement, la détermination de i par la Cryoscopie, la Tonométrie ou la pression osmotique, jointe à la connaissance de la formule chimique, permet le calcul de δ .

La dissociation est complète : $\delta = 1$, $i = p$, pour tous les électrolytes en solution extrêmement diluée. La proportion de molécules non dissociées augmente, δ diminue, à mesure que la concentration augmente.

Pour les non électrolytes, la dissociation est toujours nulle :

$$\delta = 0, \quad i = 1.$$

Pour pure que soit l'eau, elle a toujours une certaine conductibilité; on admet qu'elle est faiblement dissociée en ses ions. L'existence des ions libres (en quantité très petite: 7 milligrammes par cent mètres cubes d'eau) est nécessaire pour interpréter de nombreux phénomènes.

155. Emploi des membranes végétales comme parois hémiperméables. Solutions isotoniques. — Une paroi hémiperméable sépare deux dissolutions complexes ayant le même solvant qui passe librement à travers la paroi.

Chacune des solutions est caractérisée par sa *tonicité*, qui dépend de l'ensemble des concentrations par rapport aux diverses substances dissoutes et du degré de dissociation de ces substances. Si les concentrations sont assez faibles, elle est mesurée par le nombre total de *groupements libres* (molécules non dissociées ou ions) par unité de volume.

Quand, de part et d'autre de la paroi, les *tonicités* sont différentes, le solvant tend à la traverser dans un sens tel que la différence des *tonicités* diminue. Quand aucun déplacement du solvant ne tend à se produire, les solutions sont dites *isotoniques*.

Dans le cas général, le déplacement du solvant est cause de variations des pressions hydrostatiques.

Ceci posé, étudions les phénomènes dans les cellules végétales où la paroi hémiperméable est *fermée et non rigide*.

Une cellule végétale se compose :

1^o d'une *enveloppe extérieure de cellulose*; elle est perméable à l'eau et aux substances dissoutes : son rôle osmotique est nul;

2^o du *protoplasma*;

3^o du *suc cellulaire* contenu dans les *vacuoles*, cavités existant à l'intérieur du protoplasma et dont le volume relatif dépend de l'âge de la cellule.

Le protoplasma se différencie en une membrane *protoplasmique* ou *albuminoïde*, tant au contact de l'enveloppe extérieure de cellulose qu'au contact du suc cellulaire, limitant ainsi les vacuoles. Cette membrane est *hémiperméable*. Le reste du protoplasma ne joue qu'un rôle passif. Enfin c'est la *tonicité* du suc cellulaire qui règle le sens des échanges en eau avec l'extérieur.

Plaçons la cellule dans l'eau pure ou généralement dans une solution de tonicité inférieure à celle du *suc cellulaire*. L'eau traverse librement l'enveloppe de cellulose, la membrane protoplasmique qui lui est accolée, le protoplasma, la membrane protoplasmique qui limite les vacuoles. Comme par hypothèse le milieu extérieur a une tonicité inférieure à celle du suc, les vacuoles se gonflent, repoussent leur enveloppe et par conséquent le protoplasma environnant. L'enveloppe de cellulose se tend : il y a *turgescence*.

Plaçons la cellule dans un milieu de tonicité supérieure à celle du suc cellulaire. C'est maintenant l'eau de ce suc qui est attirée vers l'extérieur. Les vacuoles diminuent de volume, le volume *extérieur* du protoplasma diminue : la *membrane protoplasmique, ordinairement accolée à l'enveloppe de cellulose, s'en détache et se recroqueville; il y a plasmolyse*.

En opérant avec des solutions de tonicités diverses, on peut déterminer la tonicité pour laquelle la membrane protoplasmique *commence à se détacher*. Toutes les solutions satisfaisant à cette condition pour la même espèce de cellules sont *isotoniques*.

Le phénomène n'étant net que si les solutions extérieures sont *plus toniques* que le suc cellulaire, la méthode est d'une précision limitée. Elle indique seulement le sens d'une inégalité.

En choisissant plusieurs espèces de cellules, on obtient différentes séries de liqueurs *isotoniques*¹.

156. Équilibre entre les ions et les molécules non dissociées. — Puisque nous assimilons les corps dissous à des gaz, puisque les ions libres jouent le rôle de molécules, tout ce que nous avons dit des systèmes gazeux homogènes (§ 44 et sq.) s'applique immédiatement au calcul des conditions d'équilibre entre les ions et la molécule dont ils sont les morceaux.

En particulier soit n_1 molécules du corps 1, plus n_2 molécules du corps 2, donnant n_3 molécules du corps 3; posons : $n = n_1 + n_2 - n_3$.

¹ Il n'est pas inutile d'insister sur le caractère complexe de la notion de *tonicité*. Elle dépend non seulement du nombre total de molécules dissoutes dans l'unité de volume du solvant, mais aussi du degré de dissociation, degré généralement différent pour chacune des substances. Ainsi quand, à travers une paroi hémiperméable, des solutions de sucre ($\delta = 0$) et d'un sel ($\delta > 0$) se font équilibre, les concentrations en molécules sont loin d'être égales.

Soit x_1, x_2, x_3 , les nombres de molécules contenues dans le volume V . La condition d'équilibre à température constante est (§ 45) :

$$\frac{1}{V^n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}} = K = \text{Constante.}$$

Revenons aux électrolytes : plaçons une molécule de l'électrolyte dans le volume V . Elle se dissocie et donne δ anions, δ cations ; il reste $1 - \delta$ molécule non dissociée. Nous devons d'ailleurs poser :

$$n_1 = n_2 = n_3 = n.$$

L'équation d'équilibre est donc :

$$\frac{1}{V} \frac{\delta^2}{1 - \delta} = K,$$

qui relie, à *température constante*, le degré de dissociation δ au volume dans lequel on dissout une molécule de l'électrolyte étudié.

L'expérience montre que la loi expérimentale de dissociation est pour plus de 250 acides précisément celle que nous venons d'établir. Ainsi se trouve justifié le nom de *dissociation* donné au phénomène. La constante K mesure la grandeur de la dissociation.

157. Solutions isoioniques. — Considérons deux électrolytes en solutions ayant un ion commun, deux acides HA et HB par exemple ; cherchons dans quel cas on peut les mélanger sans produire un changement dans la dissociation.

Soit q_a molécules de l'acide HA dissous dans V_a litres d'eau. On a la condition d'équilibre :

$$\frac{1}{V_a} \frac{(q_a \delta_a)^2}{q_a (1 - \delta_a)} = K_a. \quad (1)$$

Après le mélange, le nombre des molécules de HA dissociées et par conséquent le nombre des ions A sont, par hypothèse, restés les mêmes. Mais le nombre total des ions H est devenu $q_a \delta_a + q_b \delta_b$, et le volume est $V_a + V_b$. Écrivons la nouvelle équation d'équilibre :

$$\frac{1}{V_a + V_b} \frac{q_a \delta_a (q_a \delta_a + q_b \delta_b)}{q_a (1 - \delta_a)} = K_a. \quad (2)$$

La comparaison des équations (1) et (2) donne la condition :

$$\frac{q_a \delta_a}{V_a} = \frac{q_b \delta_b}{V_b}.$$

En définitive, *pour que le mélange ne change pas le degré de dissociation, il faut que les nombres des ions communs dissociés, par unité de volume des solutions avant le mélange, soient les mêmes.*

On dit alors que les solutions sont *isoioniques*.

Si l'on dispose deux de ces solutions entre deux électrodes paral-

lèles, de manière que les deux liquides soient limités par des lignes de force, la conductibilité de l'ensemble ne sera pas modifiée par le mélange.

158. Modification faite à l'équilibre entre les ions et les molécules non dissociées par l'addition d'un ion. — Si l'on ajoute à un gaz en partie dissocié (par exemple PCl_5) un des produits de décomposition (Cl_2 par exemple), nous avons vu (§ 50) que l'équilibre est rompu et qu'une certaine quantité de perchlorure se reforme. Nous pouvons transporter cette conséquence dans la Théorie des ions.

Si dans une solution d'acide acétique on ajoute des ions CH_3COO_- (sous forme de CH_3COONa par exemple), la quantité des ions H_+ diminue.

On peut mesurer la quantité des ions H_+ par la vitesse de certaines réactions, par exemple par la quantité de sucre interverti pendant un temps donné. L'adjonction d'acétate de sodium diminue, conformément au raisonnement précédent, le pouvoir intervertisseur de l'acide acétique.

L'expérience montre en effet que dans tous les cas où l'on cherche à déterminer la force des acides à l'aide de l'intensité d'une réaction ou d'un rapport d'équilibre, on peut les grouper suivant une même série d'après la quantité de l'ion libre H_+ .

Nous ne pouvons insister sur toutes les conséquences qu'on tire en Chimie de la Théorie des ions. Ce qui précède met le lecteur à même de lire un traité de Chimie basé sur ces hypothèses.

159. Énergie d'ionisation des molécules. — Lorsqu'une molécule d'un métal ou d'un électrolyte quelconque AB passe à l'état d'ions ($\text{AB} = \text{A} + \text{B}$), il y a dégagement ou absorption d'énergie, absolument comme lors de la dissociation d'un gaz en deux autres gaz. Nous avons désigné la chaleur de *formation* par la lettre L . C'est la quantité de chaleur *dégagée*, quand une molécule de gaz AB se forme à partir des produits de la dissociation A et B . Nous savons que, si cette chaleur peut être considérée comme constante, on a (§ 46) :

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{n_3 L}{AR} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad K = V^{-n} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}}.$$

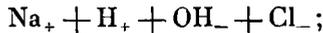
K_1 et K_2 sont les valeurs de K qui correspondent aux températures 1 et 2; elles mesurent à température constante la grandeur de la dissociation. Si la dissociation ($\text{AB} = \text{A} + \text{B}$) dégage de la chaleur, $L < 0$: une élévation de température ($T_1 > T_2$) doit diminuer la dissociation ($K_1 < K_2$). Inversement si $L > 0$, une élévation de température augmente la dissociation (§ 47).

Par exemple, certaines considérations prouvent que dans la com-

binaison des ions H_+ et OH_- , pour donner une molécule d'eau, il se dégage 57 joules, soit 13,6 petites calories. L est positif, donc la dissociation de l'eau croît avec la température.

L'existence de ces chaleurs de formation à partir des ions permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes. Nous en citerons un comme exemple.

Considérons un acide *fort* (HCl) et une base analogue ($NaOH$) et supposons-les complètement dissociés. Mélangeons-les : il se produit de l'eau et du sel ($NaCl$) que nous admettrons aussi complètement décomposé en ses ions. Avant le mélange on a :



après le mélange on a :



Il s'est donc formé de l'eau. Le phénomène doit dégager la même quantité de chaleur (chaleur de formation de l'eau à partir de ses ions), *quels que soient l'acide et la base dont on part*, pourvu qu'ils soient complètement dissociés. Effectivement, on sait depuis longtemps que la chaleur de neutralisation d'un acide *fort* quelconque par une base forte quelconque est toujours la même et égale à :

$$57 \text{ joules} = 13,6 \text{ petites calories.}$$

Les chaleurs de réaction proprement dites résultent très souvent de la connaissance des chaleurs d'ionisation. Par exemple, on met du zinc dans une solution de sulfate de cuivre. Du cuivre métallique se précipite, du zinc se dissout. La réaction doit s'écrire :



En définitive, du zinc s'est ionisé, tandis que les ions cuivre se sont combinés. La chaleur L dégagée dans la réaction est la chaleur de formation L_1 du Cu à partir de ses ions, moins la chaleur de formation L_2 du Zn à partir de ses ions :

$$L = L_1 - L_2.$$

L'expérience montre que :

$$L_2 = -147 \text{ joules, } L_1 = 66 \text{ joules.}$$

D'où : $L = 66 + 147 = 213 \text{ joules.}$

Les chaleurs L de formation des métaux à partir de leurs ions sont généralement négatives, comme pour le zinc ; ou, si l'on veut, les chaleurs d'ionisation sont généralement positives.

160. Diffusion. — En différents points d'une dissolution dont la température est uniforme, mais dans laquelle la concentration ne l'est pas, la pression osmotique n'est pas constante. Tout se passe comme pour un gaz dans lequel l'équilibre de pression n'existe pas

au début : de la matière se transporte des points où la densité est la plus forte aux points où elle est moindre.

Dans les dissolutions, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps incomparablement plus grand ; donc le frottement est énorme. La vitesse de diffusion est constante quand le frottement qu'on peut admettre proportionnel à la vitesse de diffusion compense les forces produisant la diffusion.

L'expérience montre que la quantité de solide dissous (évaluée en grammes-masse, ou avec une unité quelconque), qui passe par seconde à travers un centimètre carré d'une surface, est proportionnelle au taux de variation de la concentration (évaluée en grammes-masse par centimètre cube de déplacement, ou avec l'unité quelconque de masse précédemment choisie) le long d'une normale à cette surface.

Par exemple, la quantité de sucre qui se diffuse à travers 1 centimètre carré d'une surface est à 0° de $36 \cdot 10^{-7}$ unités de masse, quand le taux de variation de la concentration varie d'une unité de masse par centimètre cube d'eau et par centimètre de déplacement le long de la normale à la surface.

Comme nous aurons affaire à d'autres unités, introduisons la concentration en molécules-grammes par litre. On appelle souvent *coefficient de diffusion* D la quantité de substance qui traverse en une seconde un centimètre carré de surface, quand la variation de concentration (mesurée par le nombre n de molécules-grammes par litre) varie d'une unité par centimètre. Il est facile de voir que, d'après cette définition, le coefficient D serait pour le sucre :

$$36 \cdot 10^{-10}.$$

En effet, la quantité qui passe à travers un centimètre carré est une molécule-gramme, tandis que le taux de variation par centimètre de normale n'est pas une molécule-gramme par centimètre cube, mais une molécule-gramme par litre, soit 10^3 fois plus petit.

161. Relation entre la diffusion et la pression osmotique. Évaluation du frottement. — Nous pouvons calculer quelle est la variation de la pression osmotique en kilogrammes par centimètre carré sur des plans parallèles normalement auxquels la concentration varie d'une molécule par litre pour chaque centimètre de déplacement. On a (§ 146) :

$$\pi = 844 \cdot 10^{-4} i n T, \quad \frac{d\pi}{dx} = 844 \cdot 10^{-4} T \frac{dn}{dx}.$$

Ainsi à 0° et pour le sucre, $i = 1$; on a, si $dn : dx = 1$:

$$\frac{d\pi}{dx} = 844 \cdot 10^{-4} \cdot 273 = 23,0 \text{ kilogrammes par centimètre carré.}$$

Dans ces conditions, le nombre de molécules qui passent en une

seconde par centimètre carré, ce que nous pouvons appeler la *vitesse de diffusion*, est $36 \cdot 10^{-10}$.

Pour pousser en une seconde la molécule entière, il faut donc une variation de pression :

$$23,0 : (36 \cdot 10^{-10}) = 6,4 \cdot 10^9 \text{ kilogrammes par centimètre carré.}$$

On trouve de même pour l'urée $2,5 \cdot 10^9$ kilogrammes; pour l'acide acétique $2,7 \cdot 10^9$ kilogrammes par centimètre carré et par centimètre de déplacement à la seconde.

Ces nombres sont énormes, mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit de faire passer en une seconde la molécule-gramme à travers un centimètre carré.

162. Diffusion des électrolytes. — Pour les électrolytes, nous pouvons aller plus loin et soumettre l'ensemble des hypothèses à une vérification expérimentale.

En effet, les considérations du § 141 permettent de calculer les frottements comme conséquences de mesures de résistance. Soit f_1 et f_2 les nombres trouvés par cette voie pour les ions d'un sel complètement dissocié. Soit π_1 la tension osmotique dans une section du liquide, et π_2 la tension dans une section parallèle distante d'un centimètre. La seule force qui produit la diffusion est la différence des tensions osmotiques. Les deux ions, ne pouvant se séparer à cause de leurs charges énormes égales et de signes contraires, se comportent comme un système rigide.

Si la concentration varie d'une unité par centimètre de déplacement, la définition du coefficient de diffusion D et les considérations du paragraphe précédent permettent de poser :

$$D = \frac{\pi_2 - \pi_1}{f_1 + f_2}.$$

π_2 et π_1 sont connus; les expériences électriques (§ 141) permettent de calculer f_1 et f_2 . Nous pouvons donc calculer D pour le sel complètement dissocié et comparer le nombre trouvé au résultat de l'expérience directe. L'accord est remarquable.

CHAPITRE VII

PILES CONSIDÉRÉES COMME DES MACHINES THERMIQUES

163. **Plan de cette étude.** — Ce Chapitre contient l'étude des piles envisagées comme machines thermiques. A la vérité, on aurait pu la rejeter dans la Troisième partie de ce Cours. Mais d'un côté la lecture de ce qui suit n'exige que des connaissances élémentaires en Électricité (on les trouvera dans le Cours de Première aux Chapitres VI, VII et XIV); d'un autre côté, nous pourrions grouper ainsi d'une manière plus satisfaisante tout ce qui se rattache à la *Théorie des Ions*.

La marche que nous allons suivre doit être expliquée par quelques considérations logiques générales.

Nous allons d'abord traiter la pile comme un bloc : elle est définie par sa force électromotrice E et sa résistance; traversée par un courant i , c'est une machine thermique dont la puissance à chaque instant est Ei . Suivant que le courant passe dans un sens ou dans l'autre, on a d'ailleurs une pile ou un voltamètre.

Cette première étude conduit à des formules très générales, incontestables du fait même qu'elles n'impliquent aucune hypothèse particulière : elles éclairent remarquablement le rôle des potentiels thermodynamiques. Mais *corrélativement* elles ne nous apprennent rien sur le mécanisme des phénomènes. Allons plus loin.

Il n'est pas douteux que la force électromotrice de la pile ne soit une résultante des brusques variations de potentiel en un certain nombre de points du circuit; nous serons donc amenés à les considérer séparément. Pour étudier ces forces électromotrices au contact, nous supposerons d'abord le circuit uniquement formé de métaux; nous étudierons donc les couples thermoélectriques. Puis, compliquant le problème, nous introduirons des corps non métalliques. Enfin nous chercherons à relier les résultats grâce à la Théorie des ions.

Naturellement, à mesure que nous pénétrerons plus avant dans le mécanisme du phénomène, les résultats seront de plus en plus contestables.

Théorie thermodynamique de la pile.

164. **Hypothèse fondamentale (Helmholtz).** — Nous avons démontré au § 12 que le travail contre les forces extérieures est, pour toute transformation isotherme réversible, égal à la diminution de la quantité :

$$\mathcal{F} = U - TS,$$

qu'on appelle énergie libre. Le travail contre les forces extérieures est plus petit que cette diminution quand la transformation n'est pas réversible. Nous poserons alors :

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_2 - \mathcal{E}.$$

\mathcal{E} est nul pour les transformations réversibles et positif pour les transformations irréversibles; c'est le travail non compensé. Supposons que les forces extérieures se réduisent à une pression constante, et considérons la quantité :

$$\Phi = U - TS + Apv,$$

l'équation précédente s'écrit :

$$\Phi_1 - \Phi_2 - \mathcal{E} = 0.$$

Pendant qu'une réaction chimique s'effectue à température et pression constantes, la somme des quantités Φ qui correspondent aux différents corps intervenant dans la réaction, diminue nécessairement; l'opération n'est pas réversible. Tout le travail extérieur qui aurait pu être effectué ne l'est donc pas; \mathcal{E} n'est pas nul.

Mais rien n'empêche de supposer que par un procédé quelconque nous puissions retrouver ce travail \mathcal{E} , et par conséquent rendre en quelque sorte l'opération réversible. L'hypothèse d'Helmholtz consiste à affirmer que la pile est précisément un de ces moyens : nous savons en effet que si, après que la pile a fonctionné, l'on fait passer le courant en sens contraire, on rétablit les corps dans leur état initial. Nous savons d'ailleurs qu'il n'y a aucune impossibilité théorique à supposer que l'énergie électrique est transformée tout entière en travail mécanique; il suffit de prendre un courant assez faible pour que l'effet Joule, qui est proportionnel au carré de l'intensité, devienne négligeable. Nous écrirons donc que l'énergie électrique est précisément égale à l'énergie \mathcal{E} non transformée en travail mécanique pendant la réaction effectuée sans production de courant.

Ceci posé, voici la traduction analytique de l'hypothèse d'Helmholtz.

Pour une valence-gramme rompue dans un voltamètre, il a dû passer, quel que soit le système chimique électrolysé, une quantité invariable d'électricité m égale à 96600 coulombs. Réciproquement, quand les réactions dans une pile correspondent au passage de 96600 coulombs, elles ont porté sur une valence-gramme.

Soit $-\Delta\mathcal{F}$ ou $-\Delta\Phi$ (suivant qu'on opère à volume constant ou à pression constante) les diminutions des potentiels du système qui correspondent à des réactions portant sur une valence-gramme. Soit E la force électromotrice en volts de la pile; mE est en *joules* l'énergie dépensée par elle pendant que les potentiels varient de $-\Delta\mathcal{F}$ ou de $-\Delta\Phi$ suivant les cas. Helmholtz pose :

$$-\Delta\mathcal{F} = Em,$$

si la réaction s'accomplit à volume constant ;

$$-\Delta\Phi = Em,$$

si la réaction s'accomplit à pression constante.

Nous appellerons *chaleur voltaïque* la quantité : $Em = C_v$, qui serait dégagée dans le circuit extérieur, si on le prenait assez résistant pour que la résistance de la pile puisse être considérée comme négligeable.

Nous appellerons *chaleur chimique* la quantité C_c qui est dégagée par la réaction portant sur une valence-gramme, quand il n'y a pas de courant. D'après nos conventions de signes, quand le système réagissant passe de l'état 1 à l'état 2, nous devons poser :

$$\int_1^2 dQ = -C_c.$$

165. Relation entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque. — Aux deux membres de l'équation générale :

$$\int_1^2 dQ = U_2 - U_1 + \mathcal{E}_1^2,$$

(où toutes les quantités sont évaluées en joules) retranchons $T(S_2 - S_1)$; il vient :

$$-C_c - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) + \mathcal{E}_1^2 = -Em = -C_v,$$

d'après l'hypothèse d'Helmholtz.

$$\text{D'où enfin :} \quad Em = C_v = C_c + T(S_2 - S_1).$$

Donc la chaleur voltaïque n'est généralement pas égale à la chaleur chimique. En d'autres termes, prenons le circuit extérieur assez résistant par rapport à la résistance de la pile, pour que, d'après la loi de Joule, toute l'énergie électrique y soit dépensée sous forme d'échauffement; la mesure de la chaleur dégagée nous donne C_v . Cette chaleur n'est pas nécessairement égale à la chaleur chimique C_c fournie par les expériences ordinaires de Thermochimie.

Si dans la réaction l'entropie croît, $C_v > C_c$; nous retrouvons dans le circuit plus que la chaleur qui correspond à la réaction : donc la pile s'échauffe moins qu'elle ne devrait d'après la loi de Joule. Plus exactement, il y a absorption de chaleur sur les surfaces sièges des forces électromotrices.

Si dans la réaction l'entropie décroît, $C_v < C_c$; nous ne retrouvons

pas dans le circuit extérieur, pour résistant qu'il soit, toute la chaleur qui correspond à la réaction : la pile s'échauffe plus qu'elle ne devrait, d'après la loi de Joule. Plus exactement, il y a dégagement de chaleur sur les surfaces sièges des forces électromotrices.

166. Remarque sur le principe du travail maximum. — Nous avons énoncé au § 13, d'après Thomsen et Berthelot, un principe certainement peu rigoureux, mais dont les applications *pratiques* sont nombreuses. Pour qu'il s'applique à une réaction faisant passer un système de l'état 1 à l'état 2, il faut que la variation $T(S_2 - S_1)$ de la quantité TS soit négligeable. Or cette variation mesure précisément la différence entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque pour la réaction considérée. Il résulte de cette coïncidence que *pour un très grand nombre de réactions, on peut pratiquement confondre les deux chaleurs* (c'est-à-dire calculer la force électromotrice des piles d'après les données de la Thermo-chimie), puisque pratiquement le *Principe du Travail maximum* se vérifie pour un très grand nombre de réactions, ce qui démontre la petitesse relative du terme :

$$T(S_2 - S_1).$$

En particulier, il en est toujours ainsi pour les piles dans lesquelles la chaleur chimique, et par conséquent la force électromotrice, sont considérables.

167. Influence des variations de pression. — La pile est supposée travailler à pression constante ; sa force électromotrice est donnée par la relation :

$$Em = -\Delta\Phi.$$

On demande comment varie E quand la pression varie.

Nous avons démontré (§ 14) que l'on a généralement :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial p} = v.$$

D'où :

$$\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial p} = \Delta v, \quad m \frac{\partial E}{\partial p} = -\Delta v.$$

Δv est la variation de volume qui se produit sous la pression p pendant la réaction, quand interviennent des quantités de réactifs correspondant à une valence-gramme.

Si la pile, fonctionnant à pression constante, augmente de volume, la force électromotrice décroît quand la pression augmente. Si la pile, fonctionnant à pression constante, diminue de volume, la force électromotrice croît quand la pression augmente.

Ce sont là des conséquences de la *Loi générale de Modération*.

En effet, si la pile augmente de volume, la pression tend à croître : donc la force électromotrice doit décroître quand la pression croît. Si la pile diminue de volume, la pression tend à décroître : donc la

force électromotrice doit décroître quand la pression décroît, c'est-à-dire croître quand elle croît.

Les piles analogues à celle de Bunsen, qui dégagent des gaz, ont une force électromotrice décroissante quand la pression croît. Les piles à gaz, dont le volume diminue par le fonctionnement, ont une force électromotrice croissante quand la pression croît. Les piles telles que la pile Daniell ont une force électromotrice à peu près indépendante de la pression.

Évaluation numérique. — Il faut que les produits mE et pv , dont les dimensions sont les mêmes, soient exprimés avec les mêmes unités. Évaluons tout dans le système pratique électromagnétique : $m = 96600$, E est alors évalué en volts. Il faut que pv soit évalué en joules, c'est-à-dire avec une unité qui vaut 10^7 ergs.

Si nous continuons à évaluer mE dans le système pratique, mais pv dans le système CGS, la formule deviendra :

$$m \frac{\partial E}{\partial p} = -10^{-7} \Delta v.$$

Évaluons p en atmosphères ; une atmosphère par centimètre carré vaut 1033×981 dynes.

Nous aurons :

$$m \frac{\partial E}{\partial p} = -10^{-7} \cdot 1033 \cdot 981 \cdot \Delta v,$$

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -\frac{10^{-7} \cdot 1033 \cdot 981}{96600} = -0,00000105 \cdot \Delta v.$$

EXEMPLE. PILE DE VOLTA. — Il se dégage un gramme d'hydrogène pour chaque valence rompue, c'est-à-dire pour le passage de la quantité m d'électricité. Δv est donc le volume en centimètres cubes occupé par un gramme d'H sous la pression et à la température actuelles. A 0° et sous la pression atmosphérique, $p = 1$, un gramme d'hydrogène occupe 11160 centimètres cubes. A la pression p , le volume est p fois plus petit. On a, en négligeant les variations de volume des corps solides et liquides :

$$-\frac{\partial E}{\partial p} = 0,00000105 \frac{11160}{p} = \frac{0,0117}{p}.$$

Les variations, comme on le voit, ne sont pas négligeables.

168. Influence des variations de température. — Nous avons démontré au § 14 que l'on a généralement :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S.$$

D'où :
$$\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial T} = -\Delta S, \quad m \frac{\partial E}{\partial T} = \Delta S.$$

Or
$$Em = C_c + T\Delta S;$$

d'où enfin :
$$Em - C_c = C_v - C_c = mT \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Si $C_v > C_c$, la pile s'échauffe moins qu'elle ne devrait, E décroît quand la température diminue, ou croît quand la température s'élève.

Si $C_v < C_c$, la pile s'échauffe plus qu'elle ne devrait, E décroît quand la température s'élève.

Résultats conformes à la *Loi de Modération*.

Enfin si la chaleur voltaïque est toujours égale à la chaleur chimique, la variation de température n'influe pas sur la force électromotrice.

169. — Remarques sur le rôle des piles. Voltamètres. —

Les phénomènes dont la pile est le siège ne constituent pas un cycle fermé. D'après le principe de l'équivalence, la quantité totale d'énergie que nous pouvons recueillir sous une forme quelconque est équivalente à la chaleur qui est dégagée, quand la réaction s'accomplit sans production de courant. Mais le principe de Carnot ne nous apprend plus rien; il nous faut une hypothèse supplémentaire pour trouver la relation entre l'énergie transformable en travail et les propriétés des corps qui réagissent.

Tout ce que nous avons dit sur les piles s'applique immédiatement au calcul de la force contre-électromotrice des voltamètres, ce qu'on appelle la *force électromotrice de polarisation*. On ne peut pas la calculer immédiatement d'après la connaissance des chaleurs de réaction; la différence entre la chaleur voltaïque et la chaleur chimique peut avoir un signe quelconque.

Piles thermoélectriques.

170. **Différence de potentiel des corps au contact.** — Pour expliquer l'existence des courants, on admet à la surface de contact de deux corps 1 et 2 une variation brusque de potentiel $V_2 - V_1$, ($V_2 > V_1$). Pour expliquer qu'elle se maintienne, on suppose à la surface de séparation deux couches électriques de densité $\pm \sigma$, situées à une distance e l'une de l'autre, très petite et telle que :

$$V_2 - V_1 = 4\pi e\sigma;$$

c'est la formule des condensateurs (Cours de Première, § 159). L'hypothèse revient donc à assimiler les surfaces de contact des conducteurs aux armatures d'un condensateur convenablement chargé.

Les couches n'étant séparées par aucun corps non conducteur, il

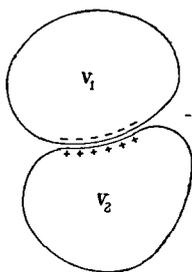


Fig. 43.

est nécessaire qu'une certaine force les empêche de se neutraliser, s'oppose à ce que les potentiels s'équilibrent. Il faut de plus que cette force E fasse passer une nouvelle quantité d'électricité positive à travers la couche double, du côté négatif au côté positif, dans le cas où un courant peut s'établir par une autre voie que la surface de contact considérée. Nous donnons à cette force le nom de force électromotrice.

Nous admettons donc qu'il existe, à la surface de contact de deux corps quelconques, une différence de potentiel ayant pour cause une force électromotrice égale à cette différence.

La différence de potentiel et la force électromotrice ont en volts exactement la même mesure; elles sont indiscernables.

171. Passage d'une quantité d'électricité à travers une surface de contact. — Quand l'équilibre existe entre les forces électrostatiques dues aux électricités libres qui tendent à pousser l'électricité positive vers les potentiels décroissants, et la force électromotrice qui tend au contraire à la faire remonter vers les potentiels croissants, il faut conclure que les forces sont égales.

Mais dès que par un procédé quelconque nous supprimons une partie infiniment petite des électricités libres qui maintiennent la différence $V_2 - V_1$, l'équilibre est rompu. Admettons d'abord que le potentiel V_2 décroît infiniment peu, ou que le potentiel V_1 croît infiniment peu, de manière que la différence des potentiels devienne inférieure à E : c'est donc la force électromotrice E qui l'emporte. Soit Q la quantité d'électricité qui traverse alors la surface de contact pour ramener l'équilibre; Q passe d'un potentiel infiniment voisin de V_1 à un potentiel infiniment voisin de V_2 ; son énergie potentielle croît de :

$$Q(V_2 - V_1) = QE.$$

L'équivalent de ce travail doit être recherché dans un refroidissement de la surface de contact.

Inversement si le potentiel V_2 croît infiniment peu ou si le potentiel V_1 décroît infiniment peu du fait d'un transport des électricités libres, la force électromotrice ne peut plus arrêter l'écoulement. Une quantité Q passe d'un potentiel infiniment voisin de V_2 à un potentiel infiniment voisin de V_1 ; son énergie potentielle décroît de :

$$Q(V_2 - V_1).$$

L'équivalent de ce travail doit être cherché dans un échauffement de la surface de contact.

En définitive quand, pour une raison quelconque, un courant i traverse la surface de contact dans le sens des potentiels croissants, il y a par seconde, en ce lieu, disparition d'une quantité de chaleur égale à iE joules; quand le courant i traverse la surface de contact dans

le sens des potentiels décroissants, il y a par seconde, en ce lieu, apparition d'une quantité de chaleur égale à iE joules.

L'existence d'une force électromotrice de contact sera donc mise en évidence et sa grandeur mesurée par l'observation de la quantité de chaleur *dégagée ou absorbée* à la surface de contact, *proportionnellement à l'intensité du courant*, sans préjudice des quantités de chaleur *dégagées proportionnellement au carré de cette intensité*, qui correspondent à l'effet Joule et qui s'ajoutent aux premières ou s'en retranchent.

Nous admettons que le travail qui correspond au déplacement de l'électricité ne peut avoir son équivalent qu'en chaleur et aux points mêmes où il est produit, parce qu'il s'agit de corps *non décomposés par ce passage* et dont l'état reste invariable.

Le raisonnement précédent, pour simple qu'il paraisse, a été longtemps combattu par une argumentation spécieuse. Puisque nous avons deux forces $V_2 - V_1$ et E qui se balancent exactement pour l'équilibre, et que nous supposons ensuite l'une d'elles différant infiniment peu de l'autre, nous devons avoir, disait-on, un travail infiniment petit et non pas le travail fini : QE ou $Q(V_2 - V_1)$.

Ce n'est pas ainsi qu'il faut se figurer les choses ; la comparaison suivante éclaircira le phénomène.

Imaginons une pompe qui doit faire monter de l'eau dans un réservoir à une hauteur h , et qui s'arrête automatiquement quand l'eau arrive à ce niveau. Enlevons une quantité Q d'eau, la pompe se met à fonctionner, ramène le niveau initial et fournit un travail Qh . Réciproquement si nous ajoutons la quantité Q au niveau supérieur, nous pouvons imaginer un *déclenchement* en sens inverse ; le niveau se rétablit automatiquement, tandis que le travail Qh devient disponible.

Nous n'avons donc aucune raison de maintenir une distinction quelconque entre la force électromotrice E et la différence de potentiel $V_2 - V_1$ qui s'équilibrent.

172. Circuit composé d'un métal unique à des températures différentes et variant d'une manière continue. — Nous dirons que le circuit est *homogène*. L'expérience montre qu'il n'y existe aucun courant permanent, quelle que soit la distribution continue des températures. Nous pouvons conclure en toute rigueur que la somme algébrique des forces électromotrices est nulle ; mais nous ne pouvons pas conclure que ces forces électromotrices soient toutes identiquement nulles.

En effet, il n'y a aucune raison d'admettre qu'un métal, de composition chimique déterminée, mais porté à des températures différentes, ne se conduise pas en quelque sorte comme deux métaux différents. Soit donc ϵdT la force électromotrice entre deux points voisins dont les températures diffèrent de dT ; entre deux points dont les tempé-

ratures sont T_1 et T_2 , la force électromotrice sera : $\int_{T_1}^{T_2} \varepsilon dT$. Il nous suffit d'admettre que la quantité ε est une fonction bien déterminée de la température et que celle-ci varie d'une manière continue, pour que la loi expérimentale précédemment énoncée soit vérifiée : en effet, l'intégrale $\int_{T_1}^{T_2} \varepsilon dT$, prise le long du circuit tout entier, pour un tour complet, est toujours nulle.

Pour savoir si ε est différent de 0 ou bien identiquement nul, nous devons, d'après le paragraphe précédent, déterminer la loi des dégagements de chaleur le long du circuit. Voici l'expérience célèbre de L. Kelvin. Il s'agit de prouver que l'échauffement par le passage du courant n'est pas le même, quand le courant va des parties froides aux parties chaudes et quand il va des parties chaudes aux parties froides.

Un paquet de fils de fer sert de conducteur. Il traverse trois caisses contenant, les extrêmes de l'eau bouillante, la moyenne de la glace fondante. Pour que leur température soit bien celle de l'eau, les fils

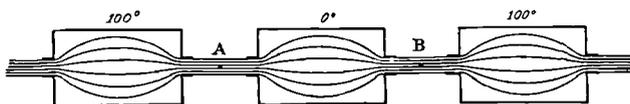


Fig. 41.

du paquet sont séparés dans la traversée des caisses. On détermine les températures aux points A et B, le courant passant tantôt dans le sens AB, tantôt dans le sens BA.

Si les fils étaient parfaitement homogènes et les thermomètres A et B placés bien symétriquement, ils devraient, en l'absence de tout phénomène dû au passage du courant et dépendant de son sens, prendre exactement la même température. Comme il est impossible de réaliser ces conditions, ces températures présenteront une différence. Mais si le phénomène de Joule intervenait seul, cette différence serait indépendante du sens du courant; l'expérience prouve qu'elle ne l'est pas. Dans le fer il se dégage plus de chaleur que ne l'indique la loi de Joule, quand le courant va des parties chaudes aux parties froides; il s'en dégage moins que ne l'indique la loi de Joule quand le courant va des parties froides aux parties chaudes. Donc il y a une diminution de potentiel le long du fer quand la température décroît, accroissement de potentiel quand la température croît.

Le signe du phénomène dépend de la nature du métal.

On l'appelle quelquefois *transport électrique de la chaleur*.

173. Températures variant d'une manière discontinue. — Nous supposons dans le paragraphe précédent que la température

varie d'une manière continue. S'il n'en est pas ainsi, on peut obtenir un courant dans un circuit composé d'un métal unique.

L'expérience se fait aisément avec deux spirales plates de platine, ou même deux bouts de fil, attachées aux extrémités du fil d'un galvanomètre. On prend soin que les deux points de jonction soient à la même température : nous verrons (§ 173) que tout se passe alors comme si le fil du galvanomètre était lui-même en platine. On chauffe au rouge l'une des spirales, on la pose sur l'autre ; il se produit un courant qui va de la spirale chaude à la froide à travers le contact. Il persiste tant que la discontinuité persiste.

Ces faits ne contredisent pas l'hypothèse du paragraphe précédent.

174. Circuit composé de plusieurs métaux différents à la même température formant une chaîne fermée. — Nous admettons que l'accroissement brusque de potentiel D^{AB} au passage du métal A au métal B, pour une température T de la surface de contact, s'exprime par la différence de deux fonctions γ^A et γ^B de la température, qui caractérisent respectivement les deux métaux. Nous posons donc :

$$D^{AB} = \gamma^B - \gamma^A.$$

Considérons un circuit fermé composé de plusieurs métaux et supposons toutes les surfaces de contact à la même température. La force électromotrice totale E le long du circuit est égale à la somme des forces électromotrices aux surfaces de contact ; car tous les contacts étant à la même température, les intégrales $\int \epsilon dT$ sont nulles pour tous les métaux, quelles que soient les distributions continues des températures entre les contacts. On a donc :

$$E = D^{AB} + D^{BC} + D^{CD} + \dots + D^{LA} \quad (1)$$

$$E = (\gamma^B - \gamma^A) + (\gamma^C - \gamma^B) + (\gamma^D - \gamma^C) + \dots + (\gamma^A - \gamma^L) = 0.$$

La force électromotrice totale est nulle : il ne passe aucun courant. L'expérience vérifie ce résultat.

La relation (1) porte le nom de *principe de Volta*.

175. Expression de la force électromotrice totale E_{12}^{AB} pour un couple de métaux A et B dont les contacts sont aux températures T_1 et T_2 . — Pour la calculer faisons

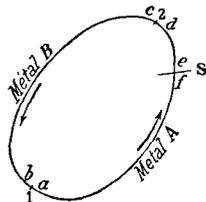


Fig. 45.

une coupure en S où la température est T_0 ; ayons le soin de maintenir les deux bords de la coupure à la même température. Parcourons le circuit dans le sens de la flèche et évaluons la somme des accroissements du potentiel.

Le symbole E_{12}^{AB} signifie par convention que le sens de circulation par rapport auquel est comptée la force électromotrice, va du métal A au métal B à travers le contact à la température 2.

De e en d , le potentiel croît de $\int_0^2 \epsilon^A dT$.

De d en c , il croît brusquement de $D_2^{AB} = \tau_2^B - \tau_2^A$.

De c en b « « $\int_2^1 \epsilon^B dT$.

De b en a « « $D_1^{BA} = \tau_1^A - \tau_1^B$.

De a en f « « $\int_1^0 \epsilon^A dT$.

Posons : $\tau_1 - \tau_2 + \int_1^2 \epsilon dT = \int_1^2 \varphi dT$.

La fonction φ caractérise complètement le métal considéré.

Il vient :

$$E_{12}^{AB} = \int_1^2 (\varphi_A - \varphi_B) dT = \int_1^2 \varphi_A dT + \int_2^1 \varphi_B dT.$$

Voici quelques corollaires de l'hypothèse fondamentale.

A. Pour un couple formé de deux métaux A et B, la force électromotrice pour deux températures T_1 et T_2 est égale à la somme des forces électromotrices pour les températures T_1 et T_p d'une part, et pour les températures T_p et T_2 de l'autre.

Nous traduisons la proposition par l'équation :

$$E_{12} = E_{1p} + E_{p2}.$$

En effet, elle revient à écrire l'identité :

$$\int_1^2 (\varphi_A - \varphi_B) dt = \int_1^p (\varphi_A - \varphi_B) dt + \int_p^2 (\varphi_A - \varphi_B) dt.$$

Elle permet de calculer E^{AB} pour des températures quelconques des contacts, connaissant E^{AB} quand les contacts sont l'un à une température constante, 0° par exemple, l'autre à une température quelconque.

B. La proposition suivante permet de calculer la force E^{AB} pour deux températures 1 et 2, quand on connaît entre les mêmes températures les forces électromotrices pour les deux couples de métaux A, C et B, C, le métal C étant quelconque. Je dis qu'on a :

$$E^{AB} = E^{AC} + E^{CB}.$$

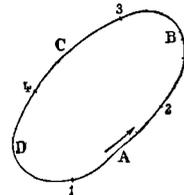


Fig. 46.

En effet, cela revient à écrire l'identité :

$$\int_1^2 (\varphi_A - \varphi_B) dT = \int_1^2 (\varphi_A - \varphi_C) dT + \int_1^2 (\varphi_C - \varphi_B) dT.$$

GÉNÉRALISATION. — Soit un circuit composé des métaux A, B, C, D ; les contacts sont maintenus aux températures T_1, T_2, T_3, T_4 . On demande l'expression de la force électromotrice totale comptée posi-

tivement dans le sens de la flèche. On trouve aisément en reprenant le raisonnement ci-dessus :

$$E = \int_1^2 \varphi_A dT + \int_2^3 \varphi_B dT + \int_3^4 \varphi_C dT + \int_4^1 \varphi_D dT.$$

En particulier si un métal B est intercalé entre deux contacts à la même température, son existence ne modifie pas la force électromotrice totale. Si par exemple : $T_2 = T_3$, on a : $\int_2^3 \varphi_B dT = 0$, et tout se passe pour la force électromotrice E comme si le métal B n'existait pas.

Ce résultat a une grande importance pratique parce qu'il permet de remplacer les contacts par des soudures qui assurent d'une manière plus efficace une résistance invariable pour les contacts.

Il est important de remarquer que les formules précédentes ont trait aux forces électromotrices et non pas aux intensités des courants qu'elles produisent. La résistance totale varie quand on chauffe le couple (Cours de Première, § 46), l'intensité du courant dans le circuit varie donc à cause des variations et de la force électromotrice et de la résistance.

176. Représentation des forces électromotrices E des couples thermoélectriques. —

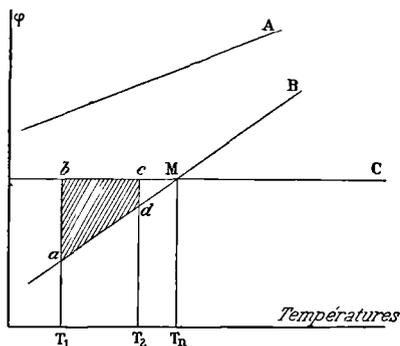


Fig. 47.

Représentons sur un plan les fonctions φ portées en ordonnées, en prenant pour abscisses les températures. Nous obtenons ainsi des courbes que l'expérience montre se confondre très sensiblement avec des droites. Soient tracées les courbes relatives aux métaux B et C, par exemple. Pour obtenir la force électromotrice totale quand les soudures sont aux températures T_1 et T_2 , il faut chercher la valeur de l'aire comprise dans le trapèze curviligne (d'ailleurs très sensiblement rectiligne) $abcd$.

Ce mode de représentation traduit immédiatement à l'œil le sens des corollaires démontrés ci-dessus.

Point neutre. — Les courbes correspondant à deux métaux B et C se coupent en un point M qu'on appelle *point neutre*; il correspond à une température T_n dont voici les propriétés.

Supposons T_1 constant et faisons varier T_2 . L'intégrale :

$$E_{12}^{CB} = \int_1^2 (\varphi_C - \varphi_B) dT,$$

croît tant que $T_2 < T_n$. Elle passe par un maximum pour $T_2 = T_n$; elle décroît ensuite, les aires au delà de M devant être comptées négativement, puisque φ_c est alors $< \varphi_B$.

Donc la température T_1 restant fixe, le maximum pour E a lieu à une température T_n déterminée, caractéristique des deux métaux et indépendante de T_1 .

Inversion. — Élevons la température T_2 au-dessus de T_n , E décroît. Elle s'annule pour une température T'_1 fonction de T_1 et telle que la somme des aires positive et négative soit nulle. T'_1 est la température d'inversion; si on la dépasse, la force électromotrice change de sens.

Voici ce que deviennent les formules au cas très approximativement réalisé où la fonction φ est linéaire par rapport à la température. Nous avons représenté dans la figure les droites correspondant aux métaux A, B, C. Par définition nous avons :

$$E_{12}^{CB} = \int_1^2 (\varphi_C - \varphi_B) dT.$$

Nous poserons que la température T_2 est la plus élevée. E_{12}^{BC} est donc représentée en grandeur et en signe par l'aire *abcd*. Soit T_n la température du point neutre. L'aire *abcd* est proportionnelle, d'une part à la distance des bases du trapèze $(T_2 - T_1)$, de l'autre à la demi-somme de ces bases, qui est elle-même proportionnelle à :

$$\left(T_n - \frac{T_1 + T_2}{2} \right),$$

On peut donc poser :

$$E_{12}^{BC} = K(T_2 - T_1) \left(T_n - \frac{T_1 + T_2}{2} \right),$$

où K est une constante caractéristique du couple de métaux considéré.

Supposons T_1 fixe, T_2 variable. La force électromotrice totale E est représentée en fonction de T_2 par une parabole passant par l'abscisse T_1 (Cours de Mathématiques, § 237). Modifions la température T_1 ; la force électromotrice est représentée en fonction de T_2 par la même parabole, qu'on fait glisser parallèlement à l'axe des ordonnées jusqu'à ce qu'elle passe par la nouvelle abscisse T_1 .

Il est évident que dans le cas où les courbes φ sont des droites, la température d'inversion T'_1 du contact chaud qui correspond à la température T_1 du contact froid est telle que : $T_1 + T'_1 = 2T_n$.

177. Ordre de grandeur des forces électromotrices thermo-électriques. — Pour le plomb φ est constant; posons-le égal à 0, ce qui est légitime, puisque ces quantités ne sont définies qu'à une constante près.

Voici quelques nombres pour fixer les idées; il ne faut pas oublier

que les impuretés modifient considérablement les résultats. Ils sont exprimés en microvolts et en degrés centigrades.

$$\begin{array}{ll} \text{Fe} & \varphi = -15 + 0,04T, & \text{Pa} & \varphi = 7 + 0,03T, \\ \text{Cu} & \varphi = -2 - 0,04T, & \text{Zn} & \varphi = -2 - 0,03T. \end{array}$$

Calculons la force électromotrice $e_{12}^{\text{Cu Fe}}$; elle est égale à :

$$\int_1^2 (\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Fe}}) dT = \int_1^2 (13 - 0,05T) dT.$$

$$e_{12}^{\text{Cu Fe}} = 13(T_2 - T_1) - 0,025(T_2^2 - T_1^2).$$

Entre 0 et 100, par exemple $e_{12}^{\text{Cu Fe}} = +1050$; le signe $+$ indique que le courant passe du Cu au Fe à travers le contact chaud (§ 175).

La température que nous avons désignée par T_n est donnée par la condition : $\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Fe}}$; elle vaut $1300 : 5 = 260^\circ$. Si un des contacts fer-cuivre est maintenu à 0° , il y a inversion quand la température de l'autre est $2 \times 260 = 520^\circ$, c'est-à-dire quand il est porté au rouge sombre.

178. Absorption de chaleur aux surfaces de contact. Phénomène de Peltier. — Quand un courant i traverse un contact du métal A au métal B, le potentiel s'élève brusquement de :

$$L = D^{AB} = \eta^B - \eta^A.$$

Il *disparaît* une quantité de chaleur représentée en grandeur et en signe par l'expression (§ 171) :

$$Q = Li = D^{AB}i = (\eta^B - \eta^A)i.$$

Elle *apparaît* si le courant passait en sens inverse, c'est-à-dire du métal B au métal A.

L'expérience suivante met en évidence ces phénomènes découverts par Peltier.

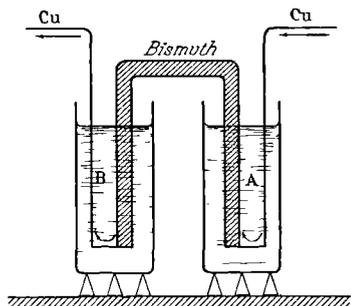


Fig. 48.

Imaginons, placées dans deux calorimètres A et B, identiques et contenant le même poids d'eau, les deux moitiés d'un circuit formé d'un barreau de bismuth et de deux lames de cuivre soudées au bismuth. Des thermomètres donnent les températures des vases; on fait traverser le système par un courant dont on mesure l'intensité.

Si les résistances des portions A et B immergées sont égales, l'effet Joule produit, dans les deux calorimètres, des échauffements *égaux*. La *différence* des échauffements observés permet d'évaluer la différence des quantités de chaleur dégagées; celle-ci mesure le double de l'effet Peltier.

Mais les résistances ne sont jamais égales; on élimine cette cause

d'erreur en renversant le courant. Les effets Joule sont indépendants de ce sens, les effets Peltier sont renversés. Les quantités de chaleur dégagées sont dans les deux expériences :

$$\begin{aligned} q_1 &= j_1 + p; & q_2 &= j_2 - p; & q_1 - q_2 &= j_1 - j_2 + 2p; \\ q'_1 &= j_1 - p; & q'_2 &= j_2 + p; & q'_1 - q'_2 &= j_1 - j_2 - 2p; \end{aligned}$$

d'où enfin : $4p = (q_1 - q'_1) - (q_2 - q'_2)$.

Dans ces équations q est la quantité totale déversée dans chacun des calorimètres ; j mesure l'effet Joule, p l'effet Peltier.

Conformément à la théorie, l'expérience montre que p est indépendant de l'étendue des soudures et proportionnel à l'intensité du courant. On peut faire des mesures absolues. On trouve ainsi des forces électromotrices de contact toujours du même ordre que les forces électromotrices thermoélectriques.

On a même été plus loin. Comme le paragraphe suivant nous l'apprendra, les forces électromotrices de contact L , mesurées par l'effet Peltier, sont reliées aux forces électromotrices thermoélectriques E par une formule que l'expérience a vérifiée.

179. Application du principe de Carnot. — Les absorptions de chaleur ne sont pas parfaitement réversibles, puisqu'aux absorptions proportionnelles à l'intensité du courant (effets Thomson et Peltier) se superpose l'effet Joule qui est proportionnel au carré de l'intensité. Mais rien n'empêche de supposer le courant très petit et de rendre négligeable ce dernier phénomène thermique. Nous pourrions appliquer *alors* le principe de Carnot ; nous obtiendrions certaines relations, dont l'exactitude est prouvée par l'expérience, quelle que soit l'intensité du courant.

Écrivons donc que la quantité $\int \frac{dQ}{T}$ est nulle, l'intégrale étant appliquée à tous les points du circuit ; dQ est positif si la chaleur est absorbée.

Parcourons le circuit dans le sens des flèches (fig. 45) et écrivons à mesure les sommes des quotients des quantités de chaleur absorbées par les températures absolues T . Il vient :

$$\frac{\gamma_2^B - \gamma_2^A}{T_2} + \int_2^1 \frac{\epsilon^B}{T} dT + \frac{\gamma_1^A - \gamma_1^B}{T_1} + \int_1^2 \frac{\epsilon^A}{T} dT = 0,$$

équation qui doit toujours être satisfaite.

Posons : $T_2 = T_1 + dT$;

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\gamma^B - \gamma^A}{T} \right) - \frac{\epsilon^B - \epsilon^A}{T} = 0.$$

On vérifiera aisément que cette équation équivaut à la condition :

$$\frac{\gamma^B - \gamma^A}{T} = \varphi_A - \varphi_B = \frac{dE}{dT},$$

$$L = \gamma^B - \gamma^A = T \frac{dE}{dT}. \quad (1)$$

On trouve immédiatement une seconde relation :

$$\varepsilon^B - \varepsilon^A = T \frac{d^2E}{dT^2}. \quad (2)$$

180. Discussion du résultat précédent. — Il est nécessaire de mettre en relief la signification de la formule précédente.

Rappelons d'abord que E est la force électromotrice totale du couple, celle qui pousse effectivement le courant quand le circuit est fermé. Elle résulte des forces électromotrices de symbole $L = D^{AB}$ au contact des métaux différents, et des forces électromotrices continues de symbole εdT le long de chacun des métaux.

Quand pour un des contacts L a le même signe que E , cela veut dire que la force électromotrice L agit dans le même sens que la force électromotrice totale E . Le courant dont le sens est régi par E passe d'un potentiel plus bas à un potentiel plus élevé à travers le contact considéré : *donc à ce contact il y a disparition de chaleur ou absorption*. C'est l'inverse quand L et E sont de signes contraires.

Supposons fixe la température $T_1 < T_n$ du contact froid ; élevons progressivement la température du contact chaud. Nous savons que $\frac{dE}{dT}$ est positif (fig. 47) tant que $T_2 < T_n$; il y a donc *absorption* de chaleur à la soudure chaude.

Si nous supposons T_2 fixe et T_1 variable, nous savons que l'accroissement de T_1 diminue E ; il y a donc *dégagement* de chaleur à la soudure froide.

L'application de la Loi générale de Modération, par laquelle un phénomène en amène toujours un autre qui lui sert de frein, conduit bien au même résultat. Il faut que les phénomènes thermiques soient tels qu'ils tendent à diminuer l'intervalle de température, puisque la force électromotrice croît avec cet intervalle.

Nous pouvons exprimer les mêmes résultats sous une autre forme. Au-dessous du *point neutre*, la force électromotrice de contact L_2 à la soudure chaude est *de même sens* que la force électromotrice totale E : la force électromotrice de contact L_1 à la soudure froide est *de sens contraire*.

A mesure que T_2 s'éloigne de T_1 , E croît ; mais il résulte de la forme de la courbe qui représente généralement E que $dE : dT$ diminue. L est donc le produit de deux facteurs : T qui croît et $dE : dT$ qui décroît. Suivant la valeur de T_1 , L passera donc ou non par un

maximum. En tous cas quand T_2 sera suffisamment voisin de T_n , L diminuera à coup sûr. Certainement alors le rôle des forces électromotrices continues augmente d'importance, puisque la force électromotrice totale E croît.

Pour $T_2 = T_n$, il n'y a ni absorption ni dégagement de chaleur au contact chaud.

Il revient au même de dire que L_2 est nulle. Comme L_1 est opposée à E , les forces électromotrices continues non seulement équilibrent L_1 , mais par surcroît produisent E .

On peut mettre directement en évidence cette conséquence de la théorie.

On emploie une chaîne alternativement formée de fils de fer et de fils de cuivre, placée dans une enceinte dont on élève la température successivement jusqu'à 300° . Un commutateur permet d'établir un courant dans cette chaîne et de la fermer aussitôt après sur un galvanomètre. On observe alors un courant dû à la différence des températures des soudures paires et impaires, différence provoquée par l'effet Peltier du premier courant. D'après la théorie, il est nul pour la température T_n voisine de 260° ; il a des sens contraires, suivant que l'enceinte est au-dessus ou au-dessous de cette température. C'est ce que l'expérience vérifie.

Supposons maintenant $T_2 > T_n$. Si T_2 croît, E diminue; donc $L < 0$, il y a dégagement de chaleur à la soudure chaude, conformément à la Loi de Modération. Les deux soudures *dégagent* donc toutes deux de la chaleur.

Autrement dit, L_1 et L_2 sont de même sens, et toutes deux de sens contraire à la force électromotrice totale E .

Pour $T_2 = T'_1$, c'est-à-dire quand l'inversion se produit, il n'y a aucun phénomène thermique ni au contact chaud ni au contact froid, puisque le courant est nul. Il y a donc équilibre entre les forces électromotrices de contact et les forces électromotrices continues.

Enfin pour $T_2 > T'_1$, il y a absorption de chaleur aux deux soudures; elles tendent toutes deux à se refroidir, puisque le courant décroît quand on refroidit l'une ou l'autre. Ce sont maintenant les forces électromotrices de contact de même sens qui l'emportent sur les forces électromotrices continues.

La formule : $L = T \frac{dE}{dT}$, est donc bien conforme à la *Loi de Modération*.

Le tableau suivant résume ces résultats. On suppose $T_1 < T_n$.

La température de la soudure froide étant constante, L_1 est constant. On suppose que la résistance du circuit reste invariable : les phénomènes thermiques à la soudure froide sont donc proportionnels à E .

	CONTACT CHAUD	CONTACT FROID
$T_2 < T_n$	Absorption de chaleur,	Dégagement,
$T_2 = T_n$	Rien,	Dégagement maximum,
$T_1' > T_2 > T_n$	Dégagement,	Dégagement décroissant,
$T_2 = T_1'$	Rien,	Rien,
$T_2 > T_1'$	Absorption,	Absorption.

181. **Hypothèses les plus simples sur la forme des fonctions précédemment utilisées. Vérifications expérimentales.** — Si l'on admet que les fonctions φ sont linéaires, on posera pour les métaux A et B :

$$\begin{aligned} \varphi_A &= aT + a', & \eta^A &= -aT^2 - a'T, & \epsilon^A &= -aT; \\ \varphi_B &= bT + b', & \eta^B &= -bT^2 - b'T, & \epsilon^B &= -bT; \\ T_n &= -\frac{b' - a'}{b - a}, & K &= b - a, & KT_n &= -(b' - a'). \end{aligned}$$

La force électromotrice totale est donnée par la formule :

$$\begin{aligned} E &= \int_{T_1}^T (\varphi_A - \varphi_B) dT = K(T - T_1) \left(T_n - \frac{T + T_1}{2} \right); \\ \frac{dE}{dT} &= K(T_n - T), & L &= \eta^B - \eta^A = KT(T_n - T). \end{aligned}$$

Le phénomène Peltier est donc proportionnel d'une part à la température absolue du contact, de l'autre à la différence entre cette température et la température neutre absolue.

Si pour deux métaux la relation : $a = b$, $K = 0$, est satisfaite, la force électromotrice prend la forme simple :

$$E = -(b' - a')(T - T_1);$$

le couple est dit à *marche uniforme*. Le système cuivre-bismuth, par exemple, satisfait approximativement à cette condition.

Les expériences de vérification ont porté, non seulement sur les métaux, mais encore sur les couples thermoélectriques formés :

1° de deux électrodes d'un métal plongeant dans une dissolution d'un sel de ce métal, les contacts métal-dissolution étant maintenus à des températures différentes (Bouty);

2° de dissolutions différentes au contact, les surfaces de contact étant maintenues à des températures différentes. Pour éviter une diffusion trop rapide, les dissolutions sont séparées par des membranes de baudruche. Comme cas particulier, on utilise des dissolutions d'un même sel inégalement concentrées.

Pour tous ces systèmes, on a vérifié numériquement la formule :

$$L = T \frac{dE}{dT},$$

d'une part en étudiant la variation de la force électromotrice totale E , d'autre part en mesurant les absorptions de chaleur dans le phénomène de Peltier.

On a constaté dans les dissolutions l'existence du transport de chaleur découvert par L. Kelvin et étudié au § 172.

Force électromotrice de contact dans les circuits non complètement métalliques.

182. **Expérience de Volta.** — Utilisons un électroscope condensateur; l'un des plateaux est en cuivre, l'autre en zinc. On les réunit un instant par un pont métallique. On supprime le contact et l'on soulève le plateau de zinc. Les feuilles d'or divergent, indiquant qu'il existait entre les deux plateaux une différence de potentiel. Tout se passe comme si le cuivre était négatif par rapport au zinc.

Admettons provisoirement qu'il s'établisse entre le Cu et le Zn une différence de potentiel que nous exprimerons par le symbole Zn/Cu . Le système forme un condensateur entre les armatures duquel existe une différence de potentiel :

$$V_1 - V_2 = Zn/Cu.$$

Il est nécessaire qu'elles soient recouvertes de deux couches de densité σ , telle que :

$$V_1 - V_2 = Zn/Cu = 4\pi e\sigma,$$

où e est la distance des armatures. Quand nous rompons la communication et quand nous écartons le plateau supérieur, la capacité du système décroît, le potentiel de chaque armure augmente; on s'explique que les feuilles d'or divergent (Cours de Première, § 163).

Cette expérience ne permet pas de mesurer la différence Zn/Cu ; on peut la rendre plus complète. Installons, sur le pont métallique qui relie les deux plateaux, une force électromotrice compensant exactement la force électromotrice Zn/Cu . Les plateaux seront ramenés à des potentiels égaux; leurs surfaces en regard ne seront pas chargées. Si ensuite on supprime le contact ab et si on soulève la lame de cuivre, les feuilles d'or de l'électroscope ne divergeront pas. L'expérience consistera donc à choisir, sur le rhéostat AC, une lon-

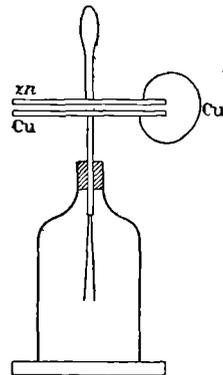


Fig. 49.

gueur telle que la compensation ait lieu entre la force électromotrice connue existant entre les points A et B et la différence Zn/Cu ; on

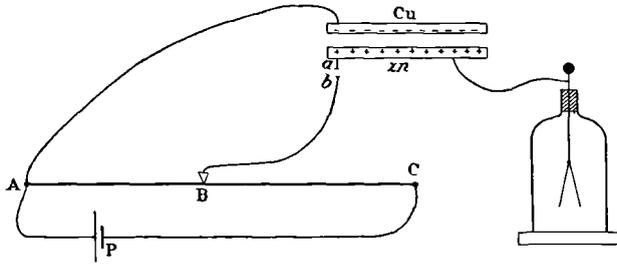


Fig. 50.

est averti de la compensation quand, coupant le circuit en ab et enlevant le plateau Cu, les feuilles de l'électroscope en communication avec Zn ne divergent pas.

183. Résultat des expériences. — Interprétons provisoirement le résultat des expériences en supposant que le diélectrique existant entre les plateaux du condensateur n'intervient que par son pouvoir inducteur spécifique.

Nous savons (§ 174) que, dans une chaîne métallique formée de métaux A, B, C, D, ... la condition :

$$A/B + B/C + C/D + \dots + L/A = 0$$

est satisfaite, pourvu que les contacts entre les métaux successifs soient tous à la même température. Cette condition explique immédiatement qu'on obtienne le même résultat, quels que soient les métaux qui forment le pont avec lequel on réunit momentanément les armatures du condensateur.

Mais il en résulte aussi que l'on mesure seulement la différence de potentiel entre les matières formant les surfaces extrêmes des armatures en regard. Le résultat doit donc varier considérablement suivant leur nature, ce que l'expérience vérifie. Ainsi la différence mesurée dépend considérablement du degré de polissage des surfaces et de la matière employée pour l'obtenir. Si les armatures sont toutes deux en platine ou en palladium, on obtient une force électromotrice notable en faisant absorber à l'une d'elles de l'hydrogène. Les actions chimiques des gaz sur les surfaces des armatures modifient considérablement la force électromotrice mesurée.

Les résultats sont donc de ce chef très difficiles à interpréter, car il est impossible de préciser *a priori* l'état physique des surfaces. Quoi qu'il en soit, et en se bornant aux ordres de grandeur, une conclusion est certaine : *il n'existe aucun rapport entre les forces*

électromotrices ici mesurées et celles dont nous avons défini la grandeur par le phénomène de Peltier.

Ainsi, tandis qu'à la température ordinaire la force électromotrice Zn/Cu déduite des mesures calorimétriques est $0^{\text{v}},0004$, les mesures électrostatiques donnent $0^{\text{v}},80$ environ.

Il y a donc quelque chose de faux dans notre système d'hypothèses. Ou bien, même avec les surfaces les mieux polies et les plus nettes, les méthodes électrostatiques ne donnent pas la différence de potentiel entre les métaux formant les armatures du condensateur ; ou bien le phénomène de Peltier ne mesure pas cette différence, et les hypothèses du § 171 sont fausses.

La question est difficile ; on admet *aujourd'hui* que les hypothèses du § 171 sont exactes et que le diélectrique joue un rôle plus compliqué que celui qui résulterait uniquement de son pouvoir inducteur spécifique.

184. Rôle du diélectrique dans l'expérience de Volta. — Pour expliquer l'électrisation qui résulte du frottement, on est conduit à généraliser la notion de différence de potentiel au contact, et à admettre qu'il se produit à la surface de contact d'un conducteur et d'un isolant, ou de deux isolants, des couches doubles de densités σ et de distance ϵ , telles que :

$$V_1 - V_2 = 4\pi\epsilon\sigma.$$

Ces couches sont très voisines et ont, par conséquent, une densité considérable, *même pour une petite différence de potentiel, de l'ordre du volt.*

S'il était possible de séparer deux lames métalliques *d'abord au contact*, sans que les couches en regard sur leurs faces de contact se recombinent, elles se trouveraient portées à un potentiel très élevé. Ce serait comme si, dans l'expérience de Volta, nous faisons le diélectrique d'épaisseur $e = \epsilon$ extrêmement petite. Dans la pratique, comme on ne peut écarter les lames *d'abord au contact* en les maintenant rigoureusement parallèles, il n'y a aucune proportionnalité entre le potentiel qu'elles conservent et celui qu'elles posséderaient du fait des charges $\pm\sigma$. L'expérience de Volta nous apprend à tourner la difficulté ; mais les potentiels obtenus après écartement des plateaux du condensateur sont relativement petits.

Dans le cas de corps isolants, l'électricité se mouvant avec plus de lenteur, les couches se recombinent moins totalement. Pour des différences de potentiel au contact de l'ordre du volt, les charges conservées après séparation peuvent être considérables. Il paraît donc légitime d'attribuer l'électricité dégagée par frottement à une différence de potentiel au contact.

Mais s'il en est ainsi, l'interprétation donnée de l'expérience de Volta n'est plus admissible. Il existe à la surface de chacune des

armatures du condensateur une couche double nécessaire pour maintenir la brusque variation de potentiel entre chaque métal et l'air.

Admettons maintenant, *conformément au phénomène Peltier*, que la différence de potentiel au contact de deux métaux est extrêmement faible : négligeons-la pour l'instant. Reconnaissons l'expérience de Volta : établissons le pont entre les armatures. Soit 0 le potentiel des deux métaux A et B.

Le potentiel de l'air au voisinage de A est $V_1 = A/\text{air}$; d'où une couche double de densité σ_1 , donnée par la relation :

$$V_1 = 4\pi\varepsilon_1\sigma_1.$$

Le potentiel de l'air au voisinage de B est $V_2 = B/\text{air}$; d'où une couche double de densité σ_2 donnée par la relation :

$$V_2 = 4\pi\varepsilon_2\sigma_2.$$

Pour expliquer la variation de potentiel de V_1 à V_2 en passant de la couche d'air voisine de A à la couche d'air voisine de B, nous sommes forcés d'imaginer une troisième couche double dont les couches de densité σ sont distantes très sensiblement de l'épaisseur e du condensateur; σ est donnée par l'équation :

$$V_1 - V_2 = 4\pi e\sigma.$$

Quand nous écartons les lames des condensateurs, après avoir supprimé la communication métallique entre elles, les couches $\pm\sigma_1$, $\pm\sigma_2$ se maintiennent sur A et B pour produire la différence de potentiel invariable entre le métal et le diélectrique qui reste ici au contact. Au contraire, les couches $\pm\sigma$ passent au moins en partie sur les armatures et élèvent le potentiel. Donc l'expérience de Volta doit réussir, même si $A/B = 0$, à la seule condition que $V_1 \geq V_2$.

Pour annuler les couches $\pm\sigma$, il faut employer une force électromotrice auxiliaire précisément égale à $V_1 - V_2$.

Plus généralement, si A/B n'est pas nulle, il est facile de voir que la force auxiliaire nécessaire pour que les feuilles de l'électroscopie ne divergent pas, mesure la quantité :

$$E = \text{air}/A + A/B + B/\text{air}. \quad (1)$$

185. Conséquences de l'existence des forces électromotrices entre un métal et un diélectrique. — Il résulte des hypothèses précédentes que dans un circuit fermé ne comprenant pas uniquement des métaux, le principe de Volta n'est pas satisfait. Dans le cas où il existe à la fois des métaux et des isolants, il ne peut pas s'établir de courant permanent à cause des isolants. Mais si les isolants sont remplacés par des liquides plus ou moins conducteurs, un courant permanent peut s'établir sous l'influence de la force électromotrice, somme algébrique de toutes les forces électromotrices de contact : c'est ainsi que s'explique l'existence des piles.

Ce que nous venons de dire s'applique aux liquides. Si dans l'expérience de Volta on forme un condensateur avec une surface liquide et une surface métallique, les différences air/liquide, air/métal interviennent.

Nous appellerons *force électromotrice de contact apparente* entre deux corps A et B la quantité E définie par l'équation (1). Posons pour simplifier :

$$\mathfrak{A}/\mathfrak{B} = I/A + A/B + B/I,$$

I représentant l'isolant séparant les armatures du condensateur

Soit une chaîne de corps quelconques A, B, C, D. On a :

$$\mathfrak{A}/\mathfrak{B} = I/A + A/B + B/I,$$

$$\mathfrak{B}/\mathfrak{C} = I/B + B/C + C/I,$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mathfrak{D}/\mathfrak{A} = I/D + D/A + A/I.$$

Additionnant, il vient :

$$\mathfrak{A}/\mathfrak{B} + \mathfrak{B}/\mathfrak{C} + \mathfrak{C}/\mathfrak{D} + \mathfrak{D}/\mathfrak{A} = A/B + B/C + C/D + D/A.$$

Une pile est une chaîne composée de métaux et de liquides ; d'après la relation précédente, on peut calculer sa force électromotrice en circuit ouvert quand les électrodes sont faites du même métal, en additionnant les forces électromotrices apparentes des conducteurs au contact.

S'il s'agit d'une chaîne uniquement composée de métaux, le principe de Volta s'applique aux forces électromotrices vraies ; il s'applique donc aussi aux forces électromotrices apparentes.

Ces deux propositions montrent combien facile était la confusion entre les forces électromotrices vraies et les forces électromotrices apparentes.

186. Mesure des forces électromotrices vraies. — Le rôle qu'on est forcé d'attribuer au diélectrique permet de soutenir que la différence de potentiel vraie entre deux métaux est mesurée par le phénomène de Peltier ; elle serait par conséquent extrêmement petite.

Toutefois il ne faut pas dissimuler des objections à cette manière de voir.

L'expérience montre que la force électromotrice apparente est peu modifiée par un changement dans la pression du gaz, par la substitution de l'alcool à l'air, et plus généralement par un changement du diélectrique.

On a trouvé que la force électromotrice d'une pile E, terminée par deux métaux identiques M, est sensiblement mesurée, avant que le liquide L de la pile ait eu le temps d'altérer les surfaces, par la différence apparente $\mathfrak{A}/\mathfrak{B}$ entre les métaux A et B qui la constituent pour un isolant quelconque I.

Or on a : $E = M/A + A/L + L/B + B/M$;

ou, d'après le principe de Volta :

$$E = L/B + B/A + A/L,$$

puisque

$$B/M + M/A = B/A.$$

D'ailleurs,

$$\mathfrak{B}/\mathfrak{A} = I/B + B/A + A/I.$$

Il semble qu'on puisse conclure identiquement, de l'égalité expérimentale : $E = \mathfrak{B}/\mathfrak{A}$, les conséquences :

$$L/B = I/B, \quad L/A = I/A,$$

quel que soit l'isolant et le liquide. De là à conclure :

$$L/B = I/B = 0,$$

il n'y a qu'un pas.

C'est ce que faisait Volta ; il prétendait qu'un liquide égalise les potentiels entre les métaux, et déduisait de cette hypothèse sa théorie de la pile : la voici.

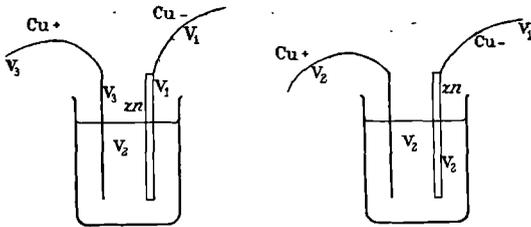


Fig. 51.

Cu—; il croît brusquement et devient $V_2 > V_1$ au passage du Cu au Zn, et se maintient égal à V_2 à travers le liquide et sur le Cu+ (partie droite de la figure 51).

Les objections précédentes ne sont pas péremptoires; bien qu'on n'en puisse pas démontrer rigoureusement le mal fondé, on tend à admettre des phénomènes dans la pile un schéma tout opposé (§ 498). Entre le Cu et le Zn la différence de potentiel, mesurée par le phénomène Peltier, est à peu près nulle: soit V_1 le potentiel du Cu négatif; il y a une variation $V_2 - V_1$ au passage du Zn au liquide, une différence $V_3 - V_2$ au passage du liquide au Cu+, où le potentiel devient $V_3 > V_2$ (partie gauche de la figure).

Nous verrons au Chapitre VIII que les théories de la dissociation du métal dans le liquide conduisent à ces dernières conclusions.

187. Égalisation du potentiel de deux corps sans contact matériel. — Imaginons un vase AB plein de liquide, isolé et porté au potentiel V_1 au début de l'expérience : nous pouvons considérer l'ensemble comme un conducteur. Le liquide s'écoule par un ajustage A qui se trouve à l'intérieur d'un vase métallique maintenu au

potentiel V_2 . Nous allons montrer que le vase AB prendra peu à peu le potentiel V_2 .

Supposons d'abord, pour simplifier le raisonnement, que l'air qui est au contact du vase et du cylindre soit exactement au même potentiel que ces corps. Soit $V_2 > V_1$.

Quand une goutte grandit à l'extrémité de l'ajutage, elle doit se recouvrir d'électricité négative, puisque les lignes de force vont du cylindre à la goutte. De l'électricité positive se répartit sur le vase AB et augmente son potentiel. La goutte se détache, emportant sa charge négative. Le même phénomène se reproduit pour chaque goutte jusqu'à ce que le potentiel du vase soit devenu V_2 . Nous possédons dans l'écoulement un égaliseur de potentiel.

Des poussières métalliques, un courant de gaz chaud, en général des particules conductrices quelconques se détachant d'un corps, égalisent le potentiel de ce corps avec le potentiel du point du diélectrique environnant, où les particules se séparent du corps. Ce potentiel est ici celui du cylindre, qui joue le rôle d'une surface conductrice à peu près fermée et détermine un volume équipotentiel.

Supposons maintenant qu'il existe entre le cylindre et l'air, entre les gouttes et l'air des différences de potentiels D_2 et D_1 . Tout se passera comme si le cylindre était au potentiel $V_2 + D_2$, et les gouttes au potentiel $V_1 + D_1$. C'est évident pour le cylindre. Quant aux gouttes, dès qu'elles grossissent, il se produit à leur surface une couche double pour maintenir la différence D_1 ; sa production ne change pas le potentiel du vase, puisque sa charge totale est nulle. De plus, il se produit dans l'air avoisinant une couche simple qui dépend de la différence :

$$(V_2 + D_2) - (V_1 + D_1);$$

une quantité égale et de signe contraire se répartit sur le vase AB. Cette couche ne cessera de se former que lorsqu'on aura :

$$V_2 + D_2 = V_1 + D_1.$$

Donc l'appareil égalise maintenant, non plus les potentiels du cylindre et du vase, mais les potentiels des couches d'air qui sont au contact du cylindre et de la goutte qui s'écoule.

Ce raisonnement suppose que la différence D_1 des gouttes et de l'air en contact ne dépend pas de la forme de la surface de contact, ni de la variation de son aire. Nous verrons que dans certains cas cette dernière hypothèse est inexacte.

188. Application à la mesure des différences apparentes entre deux liquides. — Supposons qu'un liquide L_2 , sorti d'un tube

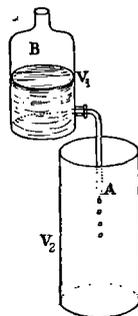


Fig. 52.

abc, remplitte l'espace *ABC*, et s'écoule à la surface intérieure d'un tube *CD*, percé à sa partie supérieure d'un trou circulaire, en le recouvrant intérieurement d'une couche mince *BE*.

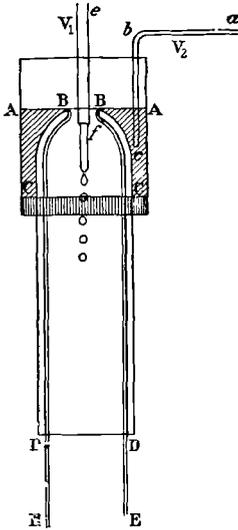


Fig. 53.

Un autre liquide L_1 s'échappe d'un tube isolé *ef*; l'extrémité *f* est à l'intérieur du tube *BD*, et par conséquent à l'intérieur du liquide L_2 . Les potentiels *entre les couches d'air qui sont au contact de L_1 et de L_2* vont tendre à s'égaliser.

Supposons par ce procédé les potentiels égalisés sur les surfaces S_1 et S_2 de deux vases contenant les liquides L_1 et L_2 . Nous les représentons schématiquement (fig. 54). Rejoignons le vase L_1 avec un second vase L_2 par un siphon fermé par une membrane, pour éviter les mouvements dus aux différences de densité. Plongeons deux platines P_1 et P_2 dans les vases extrêmes et relier-les aux quadrants opposés d'un électromètre. Il s'établira entre ces quadrants une différence de potentiel qui ne sera plus la même que lorsque le siphon plonge des deux côtés dans le

liquide L_2 . Elle en diffère précisément de ce que nous avons appelé la force électromotrice apparente entre les liquides L_1 et L_2 , c'est-à-dire de la quantité :

$$\text{air}/L_1 + L_1/L_2 + L_2/\text{air}.$$

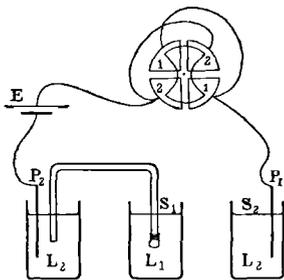


Fig. 54.

Pour ramener l'aiguille de l'électromètre à sa position antérieure, il faut compenser cette force électromotrice par une force électromotrice convenable *E* empruntée à une pile.

Tel est le principe de la mesure des différences apparentes de potentiel entre deux liquides (Blondlot).

CHAPITRE VIII

FORCES ÉLECTROMOTRICES ENTRE UNE ÉLECTRODE ET UN ÉLECTROLYTE

Polarisation des électrodes. Electro-capillarité.

189. **Capacité de polarisation (Blondlot).** — Nous savons (Cours de Première, § 68) que si l'on cherche à produire l'électrolyse avec une force électromotrice e inférieure à la force électromotrice E caractéristique du voltamètre employé, il se produit une force contre-électromotrice qui annule à *très peu près* la force électromotrice e ; il ne passe *sensiblement* aucun courant permanent.

Nous allons reprendre plus en détail l'étude de ce phénomène et montrer qu'une électrode se conduit en définitive comme un condensateur dont le diélectrique ne serait pas parfaitement isolant. Nous retrouverons ainsi, sous une autre forme, les couches doubles dont nous avons invoqué l'existence à tout endroit du Chapitre précédent.

On s'arrange pour charger un voltamètre avec une force électromotrice connue e pendant des temps t connus et très petits, de l'ordre du millième de seconde. On détermine avec un galvanomètre balistique la quantité q qui passe en fonction du temps t . S'il s'agissait d'un condensateur parfait, on obtiendrait une courbe possédant une asymptote horizontale; on trouve la courbe représentée fig. 55, dont l'asymptote est légèrement montante. Tout se passe donc comme s'il s'agissait d'un condensateur dont le diélectrique serait légèrement conducteur. Si l'on

ferme indéfiniment la force électromotrice e sur le voltamètre, il se produit un courant permanent *extrêmement petit*, qu'on appelle *cou-*

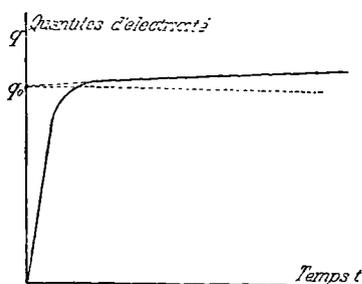


Fig. 55.

rant de dépolarisation. Il est mesuré par l'inclinaison $\frac{dq}{dt}$ de l'asymptote. Si ce courant n'existait pas, la charge serait complète, pour la force électromotrice e , après le passage d'une quantité q_0 , qu'on obtient en prolongeant l'asymptote jusqu'à l'axe des ordonnées.

La capacité du condensateur équivalent à l'électrode pour la force électromotrice e est le quotient $q_0 : e$; elle dépend de la force électromotrice e . Elle n'en dépendrait pas si l'électrode était complètement assimilable à un condensateur.

Une difficulté se présente dans ces expériences : on a toujours affaire à la fois aux deux électrodes du voltamètre. On élimine l'action de l'une d'elles en prenant son aire considérable par rapport à celle de l'autre. On a comme deux condensateurs en série, dont l'un a une très grande capacité par rapport à l'autre. La quantité d'électricité qui polarise la petite capacité (c'est-à-dire produit une *variation sensible* de la différence de potentiel entre ses armatures), ne polarise pas la grande.

Soit A le métal des électrodes, L le liquide dans lequel elles plongent. Il existe ordinairement entre le métal A et le liquide L une différence de potentiel A/L . *Polariser une des électrodes*, c'est pour cette électrode, modifier la différence de potentiel et la rendre égale à : $A/L \pm e$, suivant le sens de la force électromotrice e surajoutée. La quantité A/L est généralement inconnue; la quantité e est au contraire immédiatement déterminée par l'expérience elle-même.

Pour expliquer l'existence de la différence A/L , nous avons imaginé une couche double ou, ce qui revient au même, un condensateur d'épaisseur ϵ chargé de deux couches de densité σ , telles que :

$$A/L = 4\pi\epsilon\sigma.$$

Quand nous polarisons l'électrode, nous modifions ces couches, dont la distance et la densité deviennent ϵ' et σ' , telles que :

$$A/L \pm e = 4\pi\epsilon'\sigma'.$$

REMARQUES. — 1° Nous devons insister sur la différence des rôles d'une couche simple et d'une couche double. Le potentiel d'un corps conducteur chargé d'une couche simple en équilibre est constant à l'intérieur; mais dans le diélectrique, il varie immédiatement tout en restant continu. Il n'y a pas de discontinuité du potentiel.

Une couche double en équilibre maintient le potentiel constant des deux côtés, mais lui impose une discontinuité.

2° Il y a une différence importante entre les surfaces métal/électrolyte et les surfaces métal/métal. Entre ces dernières, nous avons admis qu'il existe une différence déterminée que nous ne pouvons pas modifier. Au contraire, entre le métal et l'électrolyte, peuvent exister toute une série de différences de potentiel, que nous pouvons

imposer et qui subsistent d'elles-mêmes un temps plus ou moins long; elles disparaissent lentement sous l'action du courant de dépoliarisation.

190. Lois régissant les capacités de polarisation. — Construisons une courbe en prenant pour abscisses les forces électromotrices e , pour ordonnées les capacités q_0 correspondantes. On appelle *capacité vraie pour la force électromotrice e* , le quotient :

$$C = \frac{dq_0}{de};$$

elle est représentée par l'inclinaison de la tangente à la courbe au point de coordonnées e, q_0 .

La *capacité initiale* est la valeur C_0 de C pour $e = 0$.

Cette valeur est la même que l'on prenne e positif ou négatif; la *capacité initiale est donc indépendante du sens de la polarisation*. Autrement dit les courbes q_0, e construites pour des e positifs et pour des e négatifs se raccordent tangentiellement à l'origine des coordonnées. Mais ces courbes ne sont généralement pas symétriques par rapport à l'origine, sauf au voisinage de l'origine elle-même.

Les capacités vraies C qui correspondent à une force électromotrice déterminée e sont, pour une électrode donnée, indépendantes de la nature de l'électrolyte.

Il résulte immédiatement de là *par intégration* que la charge de la couche double existant à la surface de contact d'une électrode et d'un électrolyte pour une force électromotrice e donnée, ne dépend pas de la nature de l'électrolyte : l'énergie potentielle de la couche double dépend seulement de la force électromotrice.

Ainsi *pour une électrode donnée* la courbe q_0, e est la même quel que soit l'électrolyte. Mais chaque électrolyte a sur cette courbe son origine propre qui correspond à la différence normale de potentiel A/L entre lui et l'électrode.

191. Modification de la surface de contact produite par la polarisation. Variation de la constante capillaire (Lippmann). — La variation de la force électromotrice de contact influe sur les propriétés de la surface de séparation; l'expérience démontre qu'elle modifie la tension superficielle. Les expériences ont surtout été faites avec des surfaces mercure/dissolutions d'acides ou de sels. Voici les résultats pour le mercure et une dissolution étendue d'acide sulfurique dans l'eau.

Nous utiliserons l'appareil représenté fig. 56. Le tube ABC capillaire est plein de mercure jusqu'en H_2 et d'eau acidulée ensuite. Les deux surfaces de mercure servant d'électrodes sont en H_1 et H_2 ; l'aire de H_1 est assez grande devant celle de H_2 pour que H_1 puisse être considérée comme impolarisable. Des fils de platine P_1 et P_2 plongent dans les électrodes de mercure. On réunit directement ces

électrodes par la communication *ac*; on introduit une force électromotrice convenable en établissant la communication *ab*. La différence de niveau *h* mesure la tension superficielle *A* (eau acidulée, mercure) à la surface *H₂*.

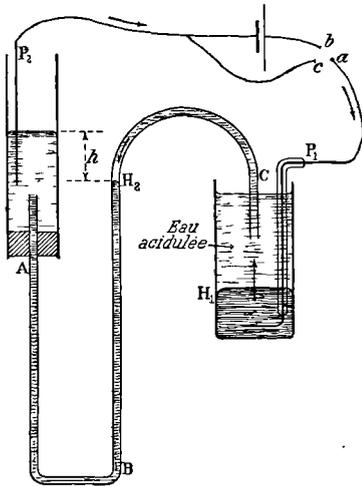


Fig. 56.

Relions *ac*; il se produit une dénivellation *h₀* qui correspond à la valeur *A₀* de *A* et à la différence de potentiel :

$$D_0 = V_{\text{eau}} - V_{\text{mercure}},$$

caractéristique de ces deux corps quand ils sont en présence l'un de l'autre depuis longtemps. Si nous assimilons la surface à un condensateur, *D₀* est la différence de potentiel des armatures.

Introduisons une force électromotrice *e* tendant à faire passer un courant dans le sens des flèches, c'est-à-dire à polariser par l'hydrogène le mercure *H₂*, jouant le rôle

de cathode. On ajoute une charge *positive* à l'armature *eau* du condensateur et une charge *negative* à l'armature *mercure*. La différence de potentiel des armatures mercure et eau augmente donc et devient :

$$D = D_0 + e.$$

Comme l'isolant ou diélectrique du condensateur n'est pas parfait, il se produit un faible courant de dépolarisation qui va de l'eau au mercure.

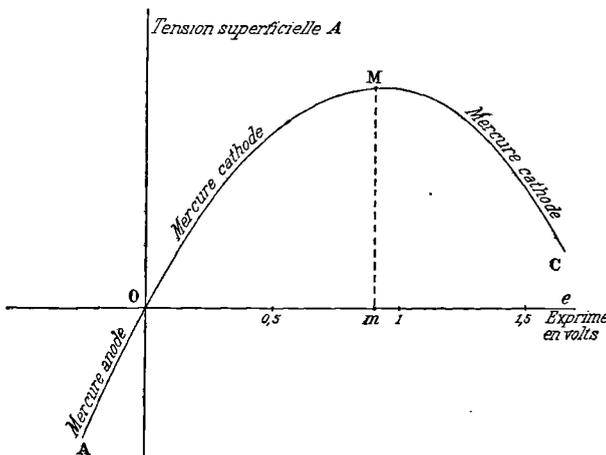


Fig. 57.

Si nous introduisons une force électromotrice de sens contraire, nous augmentons la charge positive du mercure; *e* serait considéré comme négatif. Le faible courant de dépolarisation irait du mercure à l'eau.

L'expérience consiste à chercher la relation entre h ou A et e .

On trouve que la tension superficielle (fig. 57) croît d'abord, passe par un maximum, puis décroît. Cette courbe s'arrête aux points A et C, où les expériences deviennent impossibles, l'électrolyse ayant lieu d'une manière gênante. Le point O qui correspond à une polarisation nulle ($e = 0$), ce qui ne veut pas dire à une différence de potentiel nulle, est toujours plus près de l'extrémité anodique A que de l'extrémité catodique C de la courbe.

Le maximum a lieu pour $e = 0^r,97$ environ; la constante A vaut alors à peu près $4,5 A_0$.

192. Assimilation à un condensateur. — Assimilons la surface de contact eau acidulée-mercure à un condensateur; imaginons donc qu'il existe une lame isolante entre les couches formant la couche double, de sorte que la quantité totale contenue par ces couches ne puisse être modifiée que par un courant *traversant le conducteur reliant les mercures*.

La variation dq de la quantité *contenue par la couche qui est dans l'eau* est donc une fonction de la grandeur de la surface de contact et de la différence de potentiel.

On peut poser :
$$dq = s dS + r S dD.$$

La quantité contenue par la couche électrique qui est dans le mercure varie de $-dq$. Si l'aire de la surface de contact augmente à différence de potentiel constante, il faut fournir :

$$dq = s dS;$$

s est donc la capacité de l'unité de surface à polarisation constante. Maintenons l'aire constante; si la différence de potentiel D varie, il faut fournir :

$$dq = r S dD;$$

r est donc la capacité de l'unité de surface à surface constante; cette quantité est évidemment positive.

La quantité d'électricité contenue dans l'une ou l'autre des couches en regard n'est fonction que de l'état actuel. Donc dq est une différentielle exacte. D'ailleurs, par nature, s et r ne sont pas fonction de l'aire; nous admettrons qu'ils ne dépendent pas de la courbure de la surface de contact. Nous aurons donc :

$$\frac{\partial s}{\partial D} = -\frac{\partial (rS)}{\partial S} = r.$$

Lorsque la surface augmente, nous savons, d'après la théorie de la Capillarité, qu'il faut dépenser un certain travail AdS contre la tension superficielle qui tend toujours à diminuer l'aire.

Soit D la différence actuelle de potentiel entre les couches du condensateur hypothétique. Si on augmente la quantité de chacune des

couches de dq , nous savons qu'il faut dépenser un travail Ddq . Pour un cycle fermé d'opération, la somme des travaux accomplis contre la tension est $\int AdS$; l'accroissement d'énergie potentielle est $\int Ddq$. Nous admettons que ces deux quantités se compensent :

$$\int (AdS + Ddq) = 0.$$

La quantité sous le signe \int est donc une différentielle exacte. Or :

$$AdS + Ddq = (A + sD)dS + rSDdD.$$

La condition à satisfaire devient :

$$\frac{\partial (A + sD)}{\partial D} = \frac{\partial (DrS)}{\partial S} = Dr.$$

$$D'où\ enfin : \quad s = -\frac{\partial A}{\partial D}, \quad r = \frac{\partial s}{\partial D} = -\frac{\partial^2 A}{\partial D^2},$$

équations qui permettent de trouver les valeurs des capacités s et r , connaissant les variations de A en fonction de D , c'est-à-dire la courbe représentant A en fonction de e .

L'expérience montre que pour de faibles valeurs de e , A croît quand e et par conséquent D augmentent. Donc s est négatif : à potentiel constant, il faut, pour tout accroissement de surface du condensateur, charger l'armature eau négativement. Il résulte de la définition même de la capacité s et de l'assimilation du système à un condensateur, que $D_0 + e$ est négatif et, puisque e est petit, que D_0 est négatif : le mercure joue ordinairement le rôle d'armature *positive* dans le condensateur équivalent au système. Si l'on veut, des deux couches formant la couche double, c'est le mercure qui porte la couche positive quand les corps eau et mercure sont en présence depuis longtemps. Le courant de dépolarisation ramène automatiquement la valeur D_0 .

A mesure que e croît, on s'approche du maximum \overline{mM} de A (fig. 57); pour le maximum $s = 0$: la densité des couches formant le condensateur est alors nulle :

$$D = D_0 + e = 0, \quad D_0 = -e.$$

Nous savons que $e = 0^v,97$ environ : donc quand le mercure et l'eau acidulée sont en présence depuis longtemps, la différence de potentiel mercure — eau est égale à $D_0 = 0^v,97$; le mercure est positif par rapport à l'eau.

Quand e devient supérieur à $0^v,97$, s est positif; c'est alors l'eau qui est positive par rapport au mercure.

D'après la forme de la courbe, on voit que $\frac{\partial^2 A}{\partial D^2}$ est toujours négatif; le taux de variation $s = \frac{\partial A}{\partial D}$ diminue en effet constamment.

Donc r est toujours positif, ce qui était évident *à priori* : on ne peut que faire croître la différence de potentiel entre l'armature eau et l'armature mercure, en chargeant l'armature eau positivement.

REMARQUES. — 1° Nous admettons que tous les phénomènes dépendent non de la forme et de la déformation de la surface de contact, mais de son aire et de la variation de cette aire.

2° Nous négligeons dans une première approximation le courant de dépolarisation; nous traitons donc le condensateur comme possédant un diélectrique parfaitement isolant.

193. **Expériences prouvant l'exactitude des déductions précédentes.** — Soit un entonnoir plein de mercure A dont la pointe plonge dans l'eau acidulée. Supposons le mercure isolé (le circuit extérieur est coupé en ab); considérant la surface mercure-eau comme parfaitement isolante, nous devons écrire :

$$dq = 0, \quad s dS + r S dD = 0, \quad dD = -\frac{s}{r} \frac{dS}{S}.$$

Or la surface croît, s est négatif pour de faibles valeurs de e , r est toujours positif; donc $dD > 0$. La différence de potentiel eau-mercure doit diminuer; le mercure, qui est positif par rapport à l'eau, le devient de moins en moins à mesure que l'écoulement continue, puisqu'il faut qu'il fournisse l'électricité positive de la couche double qui se forme, tandis que l'eau fournit l'électricité négative.

Ce serait l'inverse si on supposait $s > 0$, c'est-à-dire si la force électromotrice, préalablement imposée e , était supérieure à la force électromotrice $0^{\text{v}},97$ correspondant au maximum : dD serait alors négatif. De toute manière, D tend vers la valeur qui rend s nul, ou A maximum. C'était évident *à priori*, d'après la Loi de Modération, puisque c'est pour A maximum que les forces superficielles s'opposent davantage à l'extension.

Relions maintenant les deux mercures.

Si la surface du mercure A augmente quand les gouttes se forment, la surface du mercure B diminue au moment où les gouttes viennent se confondre dans la masse totale. Donc le mercure B (D étant alors voisin de D_0 et s étant par conséquent négatif) deviendra de plus en plus positif. Il recueille en effet l'électricité positive rendue libre par la diminution de surface de la couche double. En définitive, il doit passer dans le fil extérieur un courant dans le sens de la flèche. Le courant est fermé par l'électricité positive transportée par convection sur les gouttes qui tombent et dont le potentiel est supérieur à celui du milieu environnant.

L'expérience confirme ces prévisions.

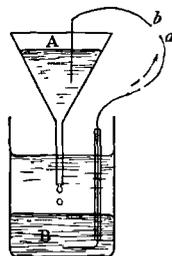


Fig. 58.

DÉTERMINATION DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL VRAIES. — On peut déterminer la valeur des différences de potentiel *vraies* en appliquant les principes précédents. L'expérience consiste à chercher pour quelle valeur de e la tension est maxima. Il revient au même, d'après la théorie précédente, de chercher pour quelle valeur de D on a $s=0$, c'est-à-dire pour quelle valeur de D un changement d'aire ne produit aucune différence de potentiel, et, par conséquent, aucun courant entre les mercures reliés à travers un galvanomètre.

Application de la Théorie des ions au calcul des forces électromotrices de contact.

194. **Tension de dissolution d'un métal. Différence de potentiel entre un métal et un liquide (Nernst).** — On admet que les métaux contiennent des ions positifs et négatifs *libres*. Nous verrons plus tard le rôle essentiel joué par les ions négatifs (ou électrons) dans les phénomènes de conduction. Ici ce sont les ions positifs qui interviennent.

Placés dans un liquide, l'eau pure par exemple, les métaux émettent des ions positifs, et, par conséquent, tendent à se charger négativement. Cette *tension de dissolution* est contrariée par l'attraction électrostatique, de sorte qu'un équilibre se produit; il a lieu entre le métal et le liquide dès que le nombre d'ions émis est extrêmement faible.

Si le liquide est un électrolyte renfermant déjà des ions métalliques, leur tension peut s'opposer à l'émission des ions positifs du métal. Suivant la quotité des ions contenus dans l'électrolyte, ou bien le métal émet des ions, positifs par hypothèse : il se charge donc négativement; ou bien le métal reçoit un excès d'ions positifs : il se charge positivement.

Comme cas particulier, les potentiels peuvent rester égaux, si la pression osmotique du cation dans le liquide est égale à la tension Π de dissolution.

Les différences de potentiel au contact entre un métal et un électrolyte sont *par hypothèse* uniquement dues à cet échange d'ions positifs.

On peut immédiatement les calculer.

Imaginons un cycle isotherme fermé et écrivons que le travail mécanique total est nul (§ 9); le travail électrique peut être identifié à du travail mécanique, puisque nous savons qu'il peut être intégralement transformé en une telle forme d'énergie.

Prenons pour sens positif celui qui va du métal M au liquide L . Soit v_1 la valence du métal.

Supposons d'abord l'équilibre électrique réalisé entre le métal et le liquide. Par hypothèse, la pression osmotique du cation dans le liquide est Π . Un cation se dissout dans ces conditions sans travail mécanique ni électrique.

Faisons passer par voie réversible la pression de la valeur Π à la valeur π' que possède effectivement le cation dans le liquide. Nous

recueillons un travail (§ 147) : $RT \log \frac{\Pi}{\pi'}$;

la différence de potentiel M/L, comptée positivement quand elle pousse le courant dans le sens M/L, devient E. Enfin, par voie électrique, refaisons passer l'ion sur le métal; il transporte $m\nu_1$ coulombs, puisque sa valence est ν_1 ; il faut fournir un travail égal à $m\nu_1 E$. Écrivons que le travail total est nul :

$$E = \frac{RT}{m\nu_1} \log \frac{\Pi}{\pi'} = M/L.$$

Si π' est très petit, $\Pi > \pi'$, $E > 0$, la force électromotrice pousse l'électricité du métal au liquide : le métal se charge négativement.

Si $\Pi = \pi'$, $E = 0$, il y a équilibre.

Si $\Pi < \pi'$, le métal se charge positivement. C'est ce que nous avons admis pour le mercure en présence d'une solution d'acide sulfurique dans l'eau ou plus exactement en présence d'une solution d'un de ses sels (calomel par exemple).

Contrairement à ces hypothèses, on a longtemps admis qu'un métal est toujours en équilibre électrique avec la solution d'un de ses sels.

L'expression précédente n'offre pour l'instant qu'un intérêt théorique, puisqu'on ne sait comment mesurer la pression Π . Nous verrons d'ailleurs que dans bien des cas la pression Π s'élimine. Nous parviendrons même plus loin à l'estimer (§ 198).

195. Différence de potentiel au contact de deux dissolutions inégalement concentrées. — Nous supposerons la dissociation complète. Soient π_1 et π_2 les pressions osmotiques totales pour les dissolutions L_1 et L_2 . Les ions entrent dans ces pressions pour les pressions partielles : π'_1 et π'_2 pour le cation, π''_1 et π''_2 pour l'anion. Mais la composition étant la même dans les deux liquides et la dissociation complète, on a évidemment :

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\pi'_1}{\pi'_2} = \frac{\pi''_1}{\pi''_2} = \frac{\text{concentration dans } L_1}{\text{concentration dans } L_2}.$$

Nous écrivons que le travail osmotique est exactement égal au travail électrique. Rappelons que pour la pression osmotique chaque ion-gramme se conduit exactement comme une molécule-gramme

non dissociée; le travail de passage de L_1 à L_2 est mesuré par l'expression :

$$RT \log \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Supposons que le courant va de L_1 vers L_2 . Quand la quantité $m = 96\,600$ coulombs passe, le travail électrique est mE .

S'il y a (§ 136) q valences échangées entre les ions de la molécule, il y a, lors du passage de m coulombs, $1 : q$ molécules décomposées. Les groupes cationiques et anioniques se déplacent avec les vitesses relatives U et V ; $\frac{U}{U+V} \frac{1}{q}$ groupes cationiques, c'est-à-dire :

$$\frac{U}{U+V} \frac{p_1}{q} \text{ cations,}$$

vont dans le sens L_1L_2 , passent de la pression π_1 à la pression π_2 ;

d'où un travail : $\frac{U}{U+V} \frac{p_1}{q} \cdot RT \log \frac{\pi_1}{\pi_2}$.

De même $\frac{V}{U+V} \frac{p_2}{q}$ anions vont de L_2 à L_1 , de la pression π_2 à la pression π_1 ; d'où un travail :

$$- \frac{V}{U+V} \frac{p_2}{q} \cdot RT \log \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Introduisons les valences v_1 et v_2 des ions (§ 134), égalons les deux travaux; il vient :

$$L_1/L_2 = \frac{1}{U+V} \left(\frac{U}{v_1} - \frac{V}{v_2} \right) \frac{RT}{m} \log \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

En CGS *pratiques*, $R = 8,28$ (§ 146); $R : m = 0,858 \cdot 10^{-4}$. Comme le plus souvent on a à calculer les forces électromotrices à la température de 20° , et qu'il est plus facile d'utiliser les logarithmes ordinaires, posons dans la formule $T = 293$ et multiplions par $2,303$:

$$\frac{R}{m} T \cdot 2,303 = 0,858 \times 293 \times 2,303 \cdot 10^{-4} = 0,0581.$$

La formule devient :

$$L_1/L_2 = \frac{0,0581}{U+V} \left(\frac{U}{v_1} - \frac{V}{v_2} \right) \log \frac{\pi_1}{\pi_2}. \quad (1)$$

L_1/L_2 est nulle si $U : v_1 = V : v_2$; cette condition est à peu près satisfaite pour les sels neutres d'acides et de bases fortes, KCl par exemple.

Appliquons la formule au cas d'une solution formée de deux ions monovalents. Admettons que le rapport des concentrations est 10.

On a :

$$L_1/L_2 = 0,0581 \frac{U-V}{U+V}.$$

La force électromotrice de contact est toujours petite. Par exemple, pour l'acide chlorhydrique :

$$U = 316, \quad V = 65, \quad U - V : (U + V) = 0,66, \quad L_1/L_2 = 0^v,0383.$$

REMARQUE. — Supposons la dissolution L_1 plus concentrée que L_2 ; $\pi_1 > \pi_2$: le sens de la force électromotrice L_1/L_2 dépend du signe de la parenthèse de la formule (1).

En utilisant les résultats de deux paragraphes précédents, nous pouvons calculer les forces électromotrices des piles dites *de concentration*.

196. Pile formée d'électrodes d'un métal plongeant dans deux dissolutions de concentrations différentes d'un de ses sels. Piles dites à cation.

$$\begin{aligned} E &= M/L_1 + L_1/L_2 + L_2/M, \\ M/L_1 &= \frac{RT}{mv_1} \log \frac{\Pi}{\pi_1}, \quad L_2/M = \frac{RT}{mv_1} \log \frac{\pi_2'}{\Pi}; \\ M/L_1 + L_2/M &= \frac{RT}{mv_1} \log \frac{\pi_2'}{\pi_1} = \frac{RT}{mv_1} \log \frac{\pi_2}{\pi_1}. \\ L_1/L_2 &= \frac{1}{U+V} \left(\frac{U}{v_1} - \frac{V}{v_2} \right) \frac{RT}{m} \log \frac{\pi_1}{\pi_2}, \\ E &= \frac{V}{U+V} \left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) \frac{RT}{m} \log \frac{\pi_2}{\pi_1}. \end{aligned}$$

Nous supposons $\pi_1 > \pi_2$; on a donc $E < 0$. La *force électromotrice* pousse le courant dans le sens $L_2 L_1$, c'est-à-dire de la dissolution la moins concentrée vers la dissolution la plus concentrée à travers la surface de contact. L'électrode qui plonge dans la solution la plus concentrée est donc le pôle positif de la pile.

A 20° et en introduisant les log vulgaires, la formule devient :

$$E = 0,0581 \frac{V}{U+V} \left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) \log \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

Par exemple, quelle est la force électromotrice d'une pile formée de deux solutions de nitrate d'argent aux 0,1 et 0,001 normales ? On a :

$$\begin{aligned} U &= 55,4, \quad V = 61,8, \quad V : (U + V) = 0,53; \\ v_1 &= v_2 = 1, \quad \log \pi_2 - \log \pi_1 = 2; \\ E &= 1,06 \times 0,0581 \times 2 = 0^v,123. \end{aligned}$$

Pour la plupart des sels $V : (U + V)$ est voisin de 0,5; on a sensiblement :

$$E = 0,029 \left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) \log \frac{\pi_2}{\pi_1},$$

formule où tout est connu quand le rapport des concentrations est donné.

197. **Piles de concentration à dépolarisant solide. Piles dites à anion.** — Dans deux vases A et B versons du Hg; saupoudrons sa surface de calomel HgCl; versons dessus deux dissolutions L_1 et L_2 inégalement concentrées d'un sel ayant le même anion, KCl par exemple. Réunissons les deux vases à l'aide d'un siphon et les deux mercures par un fil. Il se produit un courant.

Le courant égalise les concentrations; soit L_1 plus concentrée que L_2 . Dans le vase A, du Hg métallique se combine avec du chlore pour former du sel insoluble HgCl; la solution L_1 s'appauvrit en chlore. Dans le vase B, une quantité égale de calomel se réduit en Hg et en Cl qui passe dans la solution. Nous avons donc affaire à une pile à *anion*. Le pôle positif se trouve en B, sur l'électrode qui plonge dans la solution la moins concentrée.

Dans le calcul de la force électromotrice, la différence de potentiel Hg/HgCl s'élimine. Soit D le dépolarisant :

$$E = D/L_1 + L_1/L_2 + L_2/D,$$

$$D/L_1 = -\frac{RT}{m\nu_2} \log \frac{\Pi}{\pi_1}, \quad L_2/D = -\frac{RT}{m\nu_2} \log \frac{\pi_2''}{\Pi};$$

$$D/L_1 + L_2/D = -\frac{RT}{m\nu_2} \log \frac{\pi_2''}{\pi_1} = -\frac{RT}{m\nu_2} \log \frac{\pi_2}{\pi_1},$$

$$L_1/L_2 = \frac{1}{U+V} \left(\frac{U}{\nu_1} - \frac{V}{\nu_2} \right) \frac{RT}{m} \log \frac{\pi_1}{\pi_2};$$

$$E = -\frac{U}{U+V} \left(\frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2} \right) \frac{RT}{m} \log \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

C'est la même formule que précédemment au signe — près et à la condition de changer U en V et inversement.

A 20° et avec les logarithmes vulgaires, on a :

$$E = -0,0581 \frac{U}{U+V} \left(\frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2} \right) \log \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

On a vérifié la théorie sur les systèmes suivants :

Électrodes	Hg,	Hg,	Ag,
Dépolarisant	HgCl,	HgO,	AgCl,
Dissolutions	HCl, KCl, NaCl.	NaOH, KOH.	KCl, HCl, NaCl.

Le rapport des concentrations était généralement pris égal à 10.

La théorie précédente conduit en particulier à admettre que deux dissolutions de NaCl et de KCl de même concentration (par exemple normales) présentent avec le mercure calomel la même différence de potentiel au contact; car elle ne dépend que de la tension osmotique de l'anion dans les deux dissolutions, tension qui est la même. L'expérience consiste à chercher la force électromotrice qui donne (§ 193) la tension superficielle maxima dans un électromètre capillaire. Elle

confirme la théorie et donne $0^{\text{v}},56$ pour les deux dissolutions normales (une molécule-gramme par litre).

198. Différence de potentiel au contact d'un métal et de la dissolution d'un de ses sels. Théorie de la pile de Daniell. Siège des forces électromotrices. — Considérons une pile constituée par un métal M, une dissolution normale d'un sel de ce métal L, une dissolution normale de KCl que nous désignerons par L', et une électrode de Hg saupoudrée de calomel. On a :

$$E = M/L + L/L' + L'/\text{Hg} + \text{Hg}/M.$$

Or les phénomènes thermoélectriques nous apprennent que les forces électromotrices entre métaux sont extrêmement faibles; Hg/M est négligeable. Il en est de même de la force électromotrice de contact de deux liquides, L/L' est aussi négligeable. L'expérience relatée au paragraphe précédent apprend que L'/Hg = $0^{\text{v}},56$.

On a donc : $M/L = E - 0^{\text{v}},56$.

On trouve ainsi :

$$\text{Zn}/\text{SO}^4\text{Zn} = 0^{\text{v}},524, \quad \text{Cu}/\text{SO}^4\text{Cu} = -0^{\text{v}},515.$$

Voici ce que cela signifie. La pression de dissolution Π du Zn est énorme comparée à la pression de l'ion Zn dans la dissolution de sulfate; donc le Zn fournit des ions positifs à la dissolution : la *force électromotrice* tend à pousser l'électricité du Zn au sel à travers la surface de contact.

On trouverait un résultat analogue pour le fer.

Inversement la tension du Cu est inférieure à la tension des ions Cu, même dans une solution très étendue; donc le sel tend à fournir des ions positifs au Cu métallique : la *force électromotrice* va du sel au métal à travers la surface de contact.

La force électromotrice d'une pile Daniell est :

$$0^{\text{v}},524 + 0^{\text{v}},515 = 1^{\text{v}},039.$$

Le courant tend à passer du Zn au Cu à travers la pile. Pour le circuit extérieur, le Cu est donc le pôle positif.

En définitive, dans la théorie aujourd'hui admise, le siège des forces électromotrices est sur les surfaces de contact du métal et de la dissolution de ses sels (§ 186).

199. Précipitation des métaux. — Plongeons une électrode de fer dans une dissolution de SO^4Cu . Nous venons de voir que le fer a une pression de dissolution considérable; il émet donc de nombreux ions Fe. L'équilibre ne peut plus exister entre les ions SO^4 et les ions positifs tant du cuivre que du fer. Le fer solide devient négatif; pour ces deux raisons, les ions cuivre sont précipités sur le fer.

Le même phénomène se reproduit jusqu'à ce qu'il ne reste plus

dans la liqueur que juste les ions cuivre nécessaires pour équilibrer la pression de dissolution du cuivre métallique.

Si la pression de dissolution de l'électrode solide est très faible, elle ne se dissout généralement pas. C'est ce qui arrive pour le platine, l'or, l'argent.

200. Piles à amalgame. — Les deux électrodes sont formées de deux amalgames A_1 et A_2 contenant des quantités différentes d'un métal M (du Zn , par exemple) pour la même quantité de Hg . Elles plongent dans une solution d'un sel du métal M (SO^*Zn , par exemple). Si l'on réunit les électrodes, un courant passe qui égalise les concentrations; l'amalgame A_1 (le plus concentré) abandonne une certaine quantité du métal M que l'amalgame A_2 incorpore. Le courant passe de A_1 à A_2 dans la dissolution; l'amalgame le moins concentré est donc le pôle positif de la pile.

On peut appliquer aux métaux dissous dans le mercure la notion de pression osmotique. Il suffit d'imaginer l'existence d'une paroi hémiperméable, laissant passer le mercure, arrêtant le métal. La force électromotrice de la pile est :

$$E = A_1/L + L/A_2 = \frac{RT}{m\nu} \log \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Prenons la température de 20° , utilisons les logarithmes ordinaires :

$$E = \frac{0,0581}{\nu} \log \frac{\pi_1}{\pi_2},$$

formule tout à fait analogue à celle du § 194.

Par exemple, si le rapport des concentrations est 30, si le métal est du Zn ($\nu = 2$), on trouve :

$$E = \frac{0,0581}{2} \times 1,477 = 0^v,0429.$$

La force électromotrice E dépend uniquement du rapport des concentrations du métal dans l'amalgame. Elle ne dépend pas de la nature et de la concentration du liquide, à la condition que le sel dissous soit du même métal que l'amalgame. Elle ne dépend pas de la nature du métal contenu dans l'amalgame : on trouve les mêmes valeurs pour Zn , Pb , Cu , Sn , Cd , Na , quand le rapport des concentrations est le même. L'expérience vérifie complètement ces curieuses conséquences.

On obtient des piles analogues aux précédentes, quand on emploie pour les électrodes le même métal soit dans des états différents de structure (plus ou moins écrouis, par exemple), soit sous deux formes allotropiques. Dans tous ces cas on observe une force électromotrice qui croît proportionnellement à la température absolue.

· 201. **Application de la théorie de Nernst aux phénomènes thermoélectriques.** — La théorie s'applique aux chaînes thermoélectriques.

Le cas qui paraît le plus simple consiste en une chaîne formée de deux électrodes d'un métal plongées dans une dissolution de ce métal : les contacts sont maintenus à des températures différentes T_1 et T_2 . La force électromotrice totale est égale à la différence des forces électromotrices aux électrodes, plus la force électromotrice ϵ qui résulte à l'intérieur de l'électrolyte de concentration invariable, d'une variation de température.

Soient π'_1, π'_2 les pressions osmotiques de l'électrolyte au voisinage des électrodes ; soient Π_1, Π_2 les tensions de dissolutions. La force électromotrice totale est donnée par la formule :

$$E = \epsilon + \frac{RT_1}{m} \log \frac{\Pi_1}{\pi'_1} - \frac{RT_2}{m} \log \frac{\Pi_2}{\pi'_2};$$

la solution est illusoire, puisque dans cette formule les quantités ϵ, Π, Π_2 sont généralement inconnues. On se tire de peine par une hypothèse supplémentaire.

Π_1 et Π_2 sont des fonctions de la température indépendantes de la concentration de l'électrolyte au contact. Quant à ϵ , on admet qu'elle est proportionnelle à la différence des températures et indépendante de la concentration. Elle correspond au déplacement du corps dissous vers les parties froides de la dissolution, déplacement dont il est parlé au § 145.

On peut dès lors constituer des chaînes où les inconnues s'éliminent.

1° On installe en opposition deux couples thermoélectriques qui ne diffèrent que par les concentrations σ_1 et σ_2 de l'électrolyte.

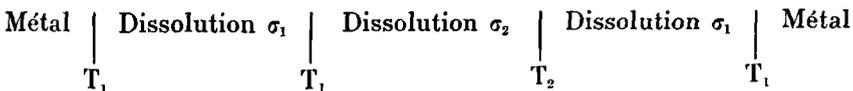


Les quantités ϵ, Π_1, Π_2 interviennent dans des termes égaux et de signes contraires ; il reste :

$$E = \frac{R}{m} (T_1 - T_2) \log \frac{\sigma_1}{\sigma_2},$$

puisqu'en vertu de l'hypothèse d'une dissociation complète le rapport des pressions osmotiques dans les électrolytes est égal à $\sigma_1 : \sigma_2$, que la température soit T_1 ou T_2 .

2° On étudie les forces électromotrices dans les chaînes :



Les tensions de dissolutions du métal s'éliminent ; les forces électromotrices ϵ disparaissent, puisqu'elles sont opposées et indépendantes de la concentration et correspondent à la même variation de température. La force électromotrice totale est la différence des forces électromotrices étudiées au § 196 pour les températures T_1 et T_2 .

La théorie de Nernst, conséquence logique de la Théorie des ions, a subi l'épreuve de nombreuses vérifications qualitatives. Toutefois, il ne faut pas oublier que les formules précédentes supposent l'exactitude de la loi de Van t'Hoff et la dissociation complète ; elles sont généralement loin d'être rigoureuses ¹.

¹ Nous croyons devoir prévenir le lecteur que la théorie de Nernst et tout l'exposé qui précède sont en opposition radicale avec l'enseignement traditionnel français. Un Cours de Physique n'étant pas un lieu de polémique, nous nous abstenons des discussions qui ne pourraient qu'embrouiller les idées des débutants.

CHAPITRE IX

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

202. La Théorie cinétique admet que les corps sont formés de petites particules *qui s'attirent* : en effet, pour dilater un corps sans effectuer de travail extérieur et sans changer la température, il faut fournir de la chaleur et par conséquent dépenser du travail, même pour les gaz, d'après l'expérience du § 35.

Malgré cette attraction, les corps ne se réduisent pas à leur volume minimum, les particules ne viennent pas au contact, parce qu'elles sont animées de grandes vitesses. La vitesse s'oppose à l'établissement du volume minimum : elle se comporte comme une force répulsive.

Il s'agit d'abord de montrer comment s'établit cette sorte d'équilibre entre les forces attractives et le mouvement.

Théorie du viriel.

203. **Définition du viriel (Clausius).** — Soit x, y, z , les coordonnées d'un point; X, Y, Z , la force qui lui est appliquée; ρ sa distance à un point arbitraire. On a :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X, \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = Y, \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = Z. \quad (1)$$

On peut écrire :

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right) = xX.$$

Additionnons les trois équations ainsi obtenues ; il vient, en posant :

$$\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

et en appelant u la vitesse du point considéré :

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{m}{4} \frac{d^2(\rho^2)}{dt^2} - \frac{1}{2} (xX + yY + zZ). \quad (2)$$

Appliquons cette équation à tous les points du système. On appelle *viriel* la quantité :

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \Sigma(xX + yY + zZ).$$

CAS D'UN MOUVEMENT STATIONNAIRE. — Si le nombre des points matériels est très grand et si le système conserve *en moyenne* la même composition, la quantité $\Sigma m \rho^2$ est une constante; ses dérivées par rapport au temps sont nulles; l'équation fondamentale devient :

$$\Sigma \frac{mu^2}{2} = -\frac{1}{2} \Sigma(xX + yY + zZ) = -\mathcal{V}.$$

La force vive moyenne, qui est constante puisque le système est stationnaire, est donc égale au viriel changé de signe.

204. Viriel intérieur et viriel extérieur. Viriel total.

VIRIEL INTÉRIEUR. — Supposons qu'entre deux points m et m' dont la distance est r s'exerce une force $\varphi(r)$ dirigée suivant la droite qui les joint et fonction de la distance; cette force est prise positivement quand elle est attractive.

Sur la masse m de coordonnées x, y, z , s'exerce en grandeur et en signe la force :

$$X_i = \varphi(r) \frac{x' - x}{r}, \quad Y_i = \varphi(r) \frac{y' - y}{r}, \quad Z_i = \varphi(r) \frac{z' - z}{r}.$$

Sur la masse m' de coordonnées x', y', z' , s'exerce une force égale et du signe contraire :

$$X'_i = -X_i, \quad Y'_i = -Y_i, \quad Z'_i = -Z_i.$$

Le viriel intérieur est donné par la relation :

$$2\mathcal{V}_i = \Sigma(xX_i + yY_i + zZ_i) = -\Sigma \frac{\varphi(r)}{r} [(x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2] \\ = -\Sigma r \varphi(r).$$

VIRIEL EXTÉRIEUR. — Les forces extérieures se réduisent par hypothèse à une pression normale et uniforme p , agissant sur la surface fermée qui limite le gaz. La force exercée sur un élément dS de surface dont la normale vers l'extérieur est définie par les cosinus directeurs α, β, γ , a pour composantes :

$$-p\alpha dS, \quad -p\beta dS, \quad -p\gamma dS.$$

Le viriel extérieur a pour expression l'intégrale étendue à toute la surface :

$$-\frac{p}{2} \int \int (x\alpha + y\beta + z\gamma) dS.$$

Considérons l'une des parties de cette somme :

$$\int \int x\alpha dS = \int \int x dy dz = \int \int \int dx dy dz;$$

elle est égale au volume v . Le viriel extérieur est donc :

$$\Psi_e = -\frac{3pv}{2}.$$

Le viriel total est égal à la somme des viriels et aussi à la force vive moyenne changée de signe :

$$\Sigma \frac{mu^2}{2} = \frac{1}{2} \Sigma r\varphi(r) + \frac{3}{2} pv.$$

Cette relation très remarquable est due à Clausius.

203. Autre manière de présenter les mêmes résultats. — La formule de Clausius est très simple et très générale. On peut cependant se faire une idée plus concrète des phénomènes. On imagine les particules du gaz comme de petites balles parfaitement élastiques qui viennent choquer les parois du vase; c'est à ces chocs, en nombre extrêmement grand, effectués sous les incidences et avec les vitesses les plus variées, qu'est due la pression. Elle est constante, parce que, somme toute, les irrégularités en nombre infini, pour des temps très voisins et en des points très rapprochés de la paroi, donnent des phénomènes moyennement constants.

Pour simplifier le raisonnement, supposons que les molécules ont des vitesses constantes u , mais dirigées n'importe comment¹.

Considérons les molécules placées entre deux murs parallèles P_1 et P_2 , de surface S et distants de l . Une molécule choque le mur P_1 , rebondit en faisant avec la normale un angle égal à l'angle d'incidence. Pendant le choc qui dure le temps δt , le mur agit avec une force f telle que la composante normale de la vitesse soit changée de signe :

$$f\delta t = 2mu \cos \theta.$$

La balle va toucher le mur opposé P_2 et revient buter contre le mur P_1 au bout d'un temps $\Delta t = \frac{2l}{u \cos \theta}$.

La force F moyenne exercée par le mur P_1 est donc :

$$F = f \cdot \frac{\delta t}{\Delta t} = \frac{mu^2 \cos^2 \theta}{l}.$$

Soit n le nombre de molécules par unité de volume; nSl est le nombre des molécules comprises entre les murs. Nous devons supposer que les vitesses sont également réparties dans toutes les directions. Si, à partir du centre d'une sphère de rayon unité, nous menons

¹ Le lecteur doit être prévenu que de telles hypothèses simplificatrices sont rarement légitimes. Elles réussissent parfois et parfois conduisent à des résultats absurdes, sans qu'il soit facile à *priori* de dire pourquoi. On fera toujours mieux de les éviter. Certains sujets sont par essence si particulièrement complexes, qu'il est vain de les vouloir faire entrer de force dans l'enseignement élémentaire.

des droites parallèles aux vitesses, elles doivent couper la sphère de manière qu'il y ait autant de traces par unité de surface. Pour trouver le rapport au nombre total du nombre des molécules dont les directions sont comprises dans la zone limitée par deux cônes faisant avec la normale les angles θ et $\theta + d\theta$, il faut évaluer le rapport de l'aire de cette zone à l'aire de la sphère entière; il est :

$$\frac{2\pi \sin\theta d\theta}{4\pi} = \frac{\sin\theta d\theta}{2}.$$

Le nombre des molécules pour lesquelles θ a une valeur absolue déterminée est $n \sin\theta d\theta$ par unité de volume, puisqu'il faut prendre les deux zones opposées par le sommet.

La force F moyenne exercée par le mur est :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} n l S \sin\theta d\theta \frac{mu^2 \cos^2\theta}{l} = \frac{nm u^2}{3} S.$$

Pour obtenir la pression, il faut diviser par la surface du mur; d'où

$$p = \frac{nm u^2}{3} = \frac{2}{3} \frac{nm u^2}{2} = \frac{2}{3} \Sigma \frac{mu^2}{2};$$

la pression est mesurée par les deux tiers de l'énergie moyenne de translation par unité de volume.

C'est ce que donne la formule générale du § 204, quand on suppose les molécules sans action les unes sur les autres : $\Sigma r\phi(r) = 0$.

On retrouve le même résultat en supposant le vase de forme quelconque et les vitesses obéissant à la loi de répartition que nous étudierons plus loin (§ 212).

206. Gaz parfaits monoatomiques. — Appliquons l'équation générale au cas où les molécules n'agissent pas les unes sur les autres : $\phi(r)$ est identiquement nul. Il vient pour une masse quelconque sous un volume quelconque v :

$$\frac{2}{3} \Sigma \frac{mu^2}{2} = pv.$$

Les conséquences de cette équation prouvent immédiatement que l'ensemble des hypothèses est insuffisant.

Pour un gaz parfait, nous devons retrouver la condition :

$$pv = RT.$$

Échauffons le gaz; la chaleur fournie accroît la force vive, quand il n'y a pas de travail extérieur accompli :

$$d\Sigma \frac{mu^2}{2} = cdT,$$

où c est la chaleur spécifique à volume constant. Nous tirons de là :

$$cdT = \frac{3}{2} d(pv) = \frac{3R}{2} dT.$$

Évaluons c en calories; opérons sur la masse moléculaire du corps; il faut écrire (§ 40) :

$$c = \frac{3AR}{2} = 3 \text{ sensiblement, puisque } AR = 2.$$

La relation : $C - c = AR = 2,$

donne : $C = 5, \quad \frac{C}{c} = \frac{5}{3} = 1,67.$

L'expérience donne au contraire pour les gaz parfaits diatomiques :

$$C = 6,86, \quad c = 4,86, \quad C : c = 1,41.$$

Donc quelque chose dans nos hypothèses ne convient pas.

Remarquons toutefois que pour la vapeur de mercure, dont les molécules sont regardées comme monoatomiques pour des raisons d'ordre chimique, le rapport $C : c$ est voisin de 1,67. De même pour l'hélium, le néon, l'argon, le métargon, le crypton.

Il est donc insuffisant de ne tenir compte que du mouvement du centre de gravité de la molécule considérée comme une petite sphère. Il est d'ailleurs *a priori* plus probable que la molécule est un ensemble complexe d'atomes.

207. Généralisation de la formule de Clausius en tenant compte de la complexité des molécules. — Dans nos raisonnements, les molécules étaient réduites à des points; nous admettrons dorénavant qu'elles sont composées d'atomes traités à leur tour comme des points matériels et dont nous représentons les vitesses par V .

Reprenons l'équation générale (2) (§ 203) et soit μ la masse de l'atome et m la masse de la molécule.

$$\Sigma \frac{\mu V^2}{2} = \frac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma \mu \rho^2}{dt^2} - \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz). \quad (2)$$

Appelons a, b, c les coordonnées du centre de gravité de chaque molécule, et x_1, y_1, z_1 les coordonnées des atomes par rapport à ce centre.

Posons : $r^2 = a^2 + b^2 + c^2, \quad r_1^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2.$

On a immédiatement :

$$\Sigma \mu \rho^2 = \Sigma \mu r^2 + \Sigma \Sigma \mu r_1^2.$$

Or dans le mouvement stationnaire les deux termes du second membre peuvent être séparément considérés comme constants; l'équation (2) se réduit encore à :

$$\Sigma \frac{mV^2}{2} = - \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz).$$

Admettons, comme précédemment, que les molécules n'ont pas d'action les unes sur les autres comme trop éloignées les unes des autres; *il n'en sera plus de même des atomes*. Soit $\varphi_1(r_1)$ la force qui s'exerce entre deux atomes d'une molécule. Re commençant les raisonnements faits plus haut, il vient en définitive :

$$H = \Sigma \frac{1}{2} \mu V^2 = \frac{1}{2} \Sigma \Sigma r_1 \varphi_1(r_1) + \frac{3pv}{2} = I + K;$$

V représente ici la vitesse des atomes. Il ne faut pas la confondre avec la vitesse u du centre de gravité des molécules, vitesse que nous appellerons *vitesse de translation*.

208. Rapport de la force vive de translation K à la force vive totale H. — La force vive totale H se divise donc en deux parties; l'une K correspond au terme $3pv : 2$ et équilibre la pression extérieure. On peut la considérer comme *la force vive de translation ou de progression* des molécules *considérées comme un tout*. L'autre I équilibre les forces qui existent entre les atomes d'une molécule. Le rapport moyen $K : H$ est vraisemblablement constant, l'irrégularité absolue des mouvements devant amener un état moyen stationnaire.

La chaleur spécifique sous volume constant est l'accroissement de force vive totale :

$$dH = cdT.$$

Nous poserons :

$$dK = \frac{3}{2} d(pv).$$

GAZ PARFAITS.

Pour les gaz parfaits *diatomiques* (§ 40), on a :

$$C - c = 2, \quad \gamma = 1,41, \quad c = 4,86.$$

Mettons en œuvre les hypothèses.

$$dK = \frac{3}{2} d(pv) = \frac{3R}{2} dT = 3dT, \quad K = 3T; \quad H = 4,86T;$$

nous n'ajoutons pas de constantes d'intégration, parce que nous supposons les vitesses nulles au zéro absolu. Il vient :

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{4,86} = 0,62, \quad \frac{I}{H} = 0,38; \quad \frac{I}{K} = 0,61.$$

La force vive de translation des centres de gravité des molécules, $K = \Sigma mu^2 : 2$, ne représente donc qu'une fraction de la force vive totale H, de ce que nous pouvons appeler la chaleur contenue dans le gaz.

Nous savons (§ 40) que c augmente à mesure que le gaz est moins parfait, est plus voisin de son point de liquéfaction, ou encore que son atomicité augmente. Au contraire, K , mesuré par la quantité $3pv : 2$, ne varie guère; donc le rapport $K : H$ décroît. Les forces intérieures à la molécule jouent un rôle prédominant à mesure que

le gaz est plus voisin de l'état liquide ou qu'il est d'atomicité plus élevée.

Posons : $I = \beta K$, $H = I + K = (1 + \beta)K$.

On a donc :

$$cdT = dH = (1 + \beta)dK = (1 + \beta)\frac{3R}{2}dT, \quad c = (1 + \beta)\frac{3R}{2}.$$

209. Nombre de molécules dans la masse moléculaire. — Nous avons démontré la formule générale :

$$K = \frac{\Sigma mu^2}{2} = \frac{3}{2}pv,$$

par rapport à une masse quelconque. Rapportons-la à la masse moléculaire. Soit n' le nombre de molécules dans cette masse; on a :

$$K = \frac{n'mu^2}{2} = \frac{3}{2}pv = \frac{3}{2}RT.$$

Nous savons qu'alors R est une constante absolue, la même pour tous les gaz parfaits. Dans le système du kilogrammètre, par exemple, $R = 844$.

Donc l'énergie de translation de la masse moléculaire est la même pour tous les gaz parfaits à la même température; elle est proportionnelle à la température absolue.

L'expérience montre que dans le mélange de deux gaz parfaits à la même pression et à la même température, ni la pression ni la température ne varient. Donc les molécules gazeuses d'une espèce ne communiquent pas de force vive aux molécules de l'autre espèce. Par conséquent, les forces vives moyennes des molécules avaient, avant le mélange, la même valeur pour chacun des gaz.

L'énergie de translation de chaque molécule gazeuse est donc une constante absolue multipliée par la température.

Comme il en est de même de la somme des énergies de translation de toutes les molécules (puisque R ne dépend pas de la nature du gaz), il faut conclure que le nombre n' de molécules contenu dans la masse moléculaire est le même pour tous les gaz.

Ainsi se trouve légitimée la confusion qu'établit le langage entre molécule et masse moléculaire.

210. Gaz réels. Théorie de Laplace. — Laissons de côté les forces entre les atomes qui composent une molécule et la force vive qui équilibre leurs actions réciproques.

Laissons la restriction énoncée au § 206 : supposons que les molécules ne sont pas à des distances assez grandes pour que leurs attractions soient négligeables. Nous devons reprendre l'équation :

$$\Sigma \frac{mu^2}{2} = \frac{1}{2} \Sigma r\phi(r) + \frac{3}{2}pv.$$

Il s'agit d'évaluer le terme $\Sigma r\phi(r)$.

C'est ici qu'intervient la théorie de Laplace; le cadre de cet ouvrage nous empêche de la développer : nous énonçons seulement ses résultats.

Soit un milieu composé de particules s'attirant suivant une fonction de la distance. Toutes ces forces peuvent être remplacées par une pression normale à la surface qui limite le milieu. On l'appelle *pression intérieure*; elle se décompose en deux parties :

$$\pi + A \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

La seconde, très petite par rapport à la première, intervient en Capillarité (I, chapitre III).

La première n'y joue aucun rôle, parce que la pression qui lui correspond est constante et indépendante de la forme de la surface. Mais cette pression joue un rôle fondamental sur ce qui se passe à l'intérieur du corps. Son existence se conçoit immédiatement : les éléments du corps s'attirent entre eux, tendent à se rapprocher, comme sous l'influence d'une pression extérieure.

A priori, la pression π est une fonction de la température. C'est aussi une fonction du volume occupé par l'unité de masse, dont il est facile de trouver la forme probable : les forces exercées sur une molécule sont vraisemblablement proportionnelles à la densité, les forces exercées par l'ensemble des molécules sur l'ensemble des molécules (forces d'où résulte la pression intérieure) sont donc proportionnelles au carré de la densité, et par conséquent, toutes choses égales d'ailleurs, en raison inverse du carré du volume.

Mais si le volume devient très petit, ces forces ne tendent pas vers une valeur infinie. On est ainsi conduit à poser :

$$\pi = \frac{f(T)}{(v+b)^2}. \quad (1)$$

Puisque les forces intérieures entre les molécules peuvent être remplacées par la pression π , l'équation fondamentale devient :

$$\Sigma \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} (p + \pi)v.$$

Nous avons toujours supposé que les molécules sont réduites à des points; cela n'est pas nécessaire. On conçoit, sans que nous puissions le démontrer ici, qu'il faut introduire un terme de correction. Si l'on veut, les molécules ayant des dimensions non négligeables, les chocs deviennent plus nombreux; il faut une moindre force vive de translation pour équilibrer la même pression. On trouve

enfin :

$$\Sigma \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} (p + \pi)(v - \phi).$$

Cette analyse rapide montre qu'il n'y a aucune impossibilité logique de retrouver dans la Théorie cinétique les résultats expérimentaux, et même que les hypothèses sont très naturelles.

Par exemple, on arrive immédiatement à la formule générale du § 42, en prenant pour π l'expression (1) et en admettant que la force vive de translation est proportionnelle à la température absolue :

$$K = RT.$$

Répartition des vitesses et ses conséquences.

Pour que la Théorie cinétique apparaisse comme vraiment utile, il ne faut pas seulement qu'elle redonne les phénomènes statiques. Elle doit expliquer les phénomènes qui dépendent évidemment du mouvement : *frottement intérieur, diffusion, conductibilités thermique et électrique*. Mais pour cela des hypothèses auxiliaires sont nécessaires.

211. Problème de la répartition des vitesses. — Alors même qu'on supposerait à un instant donné toutes les molécules animées de la même vitesse, cet état ne pourrait subsister. Considérons par exemple deux molécules A et B qui se heurtent. Au moment du choc A se déplace suivant Ox et se trouve à l'origine des coordonnées, B se déplace suivant Oy . Les changements de vitesse se font comme si A était immobile, puisque la composante de sa vitesse suivant Oy est nulle. Les molécules étant considérées comme parfaitement élastiques et de masses égales, la vitesse de B devient nulle (I, § 21), tandis que celle de A devient $\sqrt{2}$ fois plus grande.

Donc au bout d'un temps suffisamment long, *mais qui est toujours atteint* au moment où nous raisonnons, si le nombre des molécules est très grand, elles auront toutes les vitesses possibles depuis zéro jusqu'à une valeur notablement supérieure à la vitesse commune initiale.

Le problème se pose de chercher comment les vitesses, considérées en valeur absolue, se répartissent entre les molécules.

Soit n le nombre total de molécules, dn le nombre de molécules pour lesquelles la vitesse est comprise entre u et $u + du$, il s'agit de trouver une fonction $F(u)$ telle que l'on ait :

$$dn = nF(u)du.$$

Tout ce qu'on sait à *priori* sur la fonction $F(u)$, c'est qu'en additionnant les molécules qui ont toutes les vitesses possibles, on doit retrouver le nombre n :

$$n = \int dn = \int_0^{\infty} nF(u)du.$$

Déterminer $F(u)$ par un raisonnement à *priori* est évidemment

impossible sans quelque hypothèse supplémentaire; c'est tellement évident qu'il est inutile d'insister. Il ne rentre pas dans le cadre de cet ouvrage de discuter celles qu'on a proposées; aussi bien pour la suite, il nous suffit de connaître la forme à laquelle on s'est arrêté.

212. Hypothèse de Maxwell. — En vue d'applications ultérieures, prenons le problème d'une manière un peu plus générale et considérons les vitesses en grandeur et en signe.

Pour représenter la répartition des vitesses des molécules, menons à partir d'une origine autant de droites qu'il y a de molécules dans l'unité de volume, soit n . Chacun de ces vecteurs est égal et parallèle à la vitesse de la molécule correspondante : on appelle *point de vitesse* son extrémité. Ses coordonnées sont φ, χ, ψ , quantités variables de $-\infty$ à $+\infty$.

La répartition des vitesses est représentée par la densité de volume ρ de ces points de vitesse. Le nombre des molécules dont les composantes sont comprises entre φ et $\varphi + d\varphi$, χ et $\chi + d\chi$, ψ et $\psi + d\psi$, est égal à la masse fictive qui se trouve dans le volume $d\varphi d\chi d\psi$ dont le centre de gravité a pour coordonnées φ, χ, ψ , c'est-à-dire à :

$$\rho d\varphi d\chi d\psi.$$

On doit avoir :

$$\iiint \rho d\varphi d\chi d\psi = n,$$

l'intégrale étant étendue à l'espace entier, de l'origine à l'infini dans tous les sens.

L'hypothèse de Maxwell consiste à poser :

$$\rho = \frac{n}{\pi\sqrt{\pi} \epsilon^3} e^{-\frac{1}{\epsilon^2}(\varphi^2 + \chi^2 + \psi^2)}.$$

Quelle que soit la valeur des raisonnements par lesquels on a cherché à légitimer cette formule, toujours est-il qu'elle se présente avec un caractère de nécessité absolue (I, § 183).

La densité fictive ρ est maxima au voisinage de l'origine, c'est-à-dire pour une vitesse nulle; elle décroît très vite dès que la vitesse croît en valeur absolue.

213. Distribution des vitesses considérées en valeurs absolues. — Le nombre dn de molécules comprises dans l'unité de volume et dont la vitesse, *considérée indépendamment de la direction, c'est-à-dire en valeur absolue*, est comprise entre u et $u + du$, est égal à la masse fictive contenue entre deux sphères de rayons u et $u + du$. Elle est donc :

$$dn = 4\pi u^2 \rho du = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\epsilon^2}} \frac{u^2}{\epsilon^3} du,$$

puisqu'on a :

$$u^2 = \varphi^2 + \chi^2 + \psi^2.$$

La loi de répartition des vitesses est donc exprimée par la formule :

$$\frac{dn}{n} = F(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\varepsilon^2}} \frac{u^2}{\varepsilon^3} du.$$

Cette loi satisfait aux conditions *a priori* nécessaires.

$F(u)$ est nulle pour $u=0$ et $u=\infty$, ce qui veut dire que le nombre de molécules dont les vitesses à un instant donné sont très petites ou très grandes, est négligeable.

On vérifie que : $\int_0^\infty dn = n \int_0^\infty F(u) du = n.$

La loi de répartition des vitesses étant admise, on peut calculer des quantités dont nous ferons un fréquent usage.

La vitesse la plus fréquente est celle pour laquelle $F(u)$ est maxima; elle est précisément égale à la constante ε .

La vitesse moyenne u_m peut être définie de deux manières, qui conduisent d'ailleurs au même résultat. On peut d'abord la considérer comme la moyenne des vitesses de toutes les molécules à un instant

donné : $nu_m = \int_0^\infty u dn, \quad u_m = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}.$

On peut encore dire que c'est la moyenne des vitesses que prend en un temps très long T une molécule particulièrement considérée :

$$u'_m = \frac{1}{T} \int_0^T u dt.$$

Quelle que soit la molécule considérée, toutes se conduisant de même, on doit trouver le même résultat; d'où :

$$nu'_m = \frac{1}{T} \int_0^T \Sigma u dt.$$

Σu est la somme des vitesses à chaque instant; c'est une constante, puisque le système conserve somme toute la même vitesse moyenne u_m ;

d'où : $nu'_m = \Sigma u \frac{1}{T} \int_0^T dt = \Sigma u = \int_0^\infty u dn.$

Les deux définitions s'équivalent.

La vitesse efficace u_e est celle qu'il faut supposer commune à toutes les molécules pour que la force vive reste la même qu'avec les vitesses réelles; elle est définie par la relation :

$$nu_e^2 = \int_0^\infty u^2 dn, \quad u_e = \varepsilon \sqrt{\frac{3}{2}}; \quad u_m = u_e \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0,921 u_e.$$

214. Calcul des vitesses pour les gaz parfaits. — La vitesse efficace est immédiatement calculable d'après le § 208.

$$K = \Sigma \frac{mu^2}{2} = \frac{u_e^2 \Sigma m}{2} = \frac{3pv}{2}, \quad u_e = \sqrt{\frac{3pv}{\Sigma m}}.$$

Calculons dans le système du kilogrammètre et rapportons tout à la masse moléculaire M évaluée en kilogrammes :

$$g = 9^m,81, \quad R = 844;$$

$$u_e = \sqrt{\frac{3gRT}{M}} = 158 \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

Voici, calculées à 0° , les vitesses principales en mètres par seconde pour les gaz O, Az, H :

	OXYGÈNE	AZOTE	HYDROGÈNE
Vitesse efficace u_e	461	492	1848.
» moyenne u_m	425	453	1702.
» la plus fréquente ϵ	377	402	1510.

La force vive de translation est proportionnelle à la température absolue. Il résulte de là que les vitesses (efficace, moyenne, la plus fréquente) sont proportionnelles à la racine carrée de la température. Les masses moléculaires étant proportionnelles aux densités, les vitesses sont en raison inverse de la racine carrée de la densité.

215. Nombre des chocs. Parcours moyen. — Précisons d'abord ce qu'on doit entendre par *rencontres* ou *chocs*. Au moment des rencontres, les molécules se rapprochent assez pour pénétrer dans leur domaine de *répulsion mutuelle*. Si en effet on doit admettre que les molécules s'attirent lorsque leurs distances sont comprises entre deux limites, l'une supérieure (à partir de laquelle les attractions sont négligeables), l'autre inférieure, il est non moins nécessaire de considérer qu'elles se repoussent, quand les distances deviennent plus petites que la limite inférieure.

Cette hypothèse n'est qu'une précision des notions vulgaires d'im-pénétrabilité, de choc et de rebondissement. Le rayon σ de la sphère formant le domaine répulsif peut être considéré comme le double du rayon de deux sphères *fictives* se heurtant à la manière de deux billes de billard.

Cette conception a l'avantage de permettre de considérer le rayon σ comme une quantité variable avec les conditions du choc, d'autant plus petite par exemple que la vitesse moyenne des molécules est plus grande, que par conséquent la température est plus élevée.

Quoi qu'il en soit, on peut poser le problème suivant : *Dans l'unité de volume, n molécules sont animées de vitesses satisfaisant à la loi de répartition précédemment définie; quel est le nombre moyen N des chocs de chaque molécule dans l'unité de temps? Autrement dit, combien de fois dans l'unité de temps pénètre-t-elle dans le rayon d'activité d'une autre molécule?*

On trouve :
$$N = \sqrt{2} \cdot \pi n \sigma^2 u_m.$$

Nous pouvons maintenant définir le *parcours moyen* λ . C'est le

chemin que la molécule accomplit moyennement sans être dérangée, sans entrer dans le rayon d'activité d'une autre molécule. La vitesse moyenne u_m est le chemin moyen que la molécule accomplirait dans l'unité du temps, si elle n'était pas dérangée. Mais elle est dérangée N fois. Donc le chemin moyen λ est N fois plus petit :

$$\lambda = \frac{u_m}{N} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2}.$$

Il nous est encore impossible de calculer ce chemin moyen faute de données numériques; mais nous allons voir qu'il s'introduit, dans la théorie de la diffusion, du frottement et des conductibilités : nous aurons alors les données nécessaires.

216. Transport d'une grandeur quelconque par le mouvement moléculaire (Boltzmann). — Considérons le gaz compris entre deux plans P_0 et P_1 définis par leurs distances z_0 et z_1 à une origine O. Soit une grandeur quelconque Q qui peut appartenir à la molécule en quantités différentes G.

Le plan P_1 doit avoir la propriété suivante : chaque molécule, quel que soit son état avant le choc, possède en moyenne la quantité G (z_1) de la grandeur Q, quand elle rebondit sur le plan P_1 . De même chaque molécule, après avoir rebondi sur P_0 , possède la quantité G (z_0). Posons $G_1 > G_0$.

Quand une molécule rebondit sur un plan P de distance z au point O de repère, elle doit posséder la quantité G(z) de la grandeur en question.

Considérons dans une tranche z un élément de surface unité AB et cherchons quelle est la quantité de la grandeur Q qui est apportée pendant l'unité de temps à travers cette surface AB.

Les molécules qui traversent AB de dessus en dessous ont, avant leur passage, subi leur dernier choc sur une tranche située au-dessus de AB à une distance qui en moyenne est inférieure au parcours moyen λ . On peut dire qu'elles viennent de cette tranche. Elles ont donc en moyenne une quantité de la grandeur Q plus grande que G(z). Par contre, les molécules qui traversent AB de dessous en dessus apportent en sens inverse une quantité de cette grandeur plus petite que G(z). Au total par unité de temps, la quantité apportée par les molécules venant du haut surpasse d'une quantité Γ celle qui est apportée en sens inverse : calculons Γ .

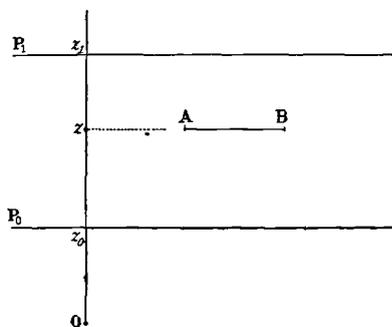


Fig. 59.

Soit $\frac{\partial G}{\partial z}$ le taux de variation de la quantité Q au voisinage du plan AB. Si dn' molécules viennent d'une distance ξ au-dessus du plan AB, elles amènent une quantité :

$$\frac{\partial G}{\partial z} \xi dn'.$$

Si le même nombre de molécules vient du plan situé à la distance ξ au-dessous, elles apporteront *en sens contraire un défaut* égal

à l'excès précédent :

$$\frac{\partial G}{\partial z} \xi dn'.$$

D'où en tout un transport :

$$2 \frac{\partial G}{\partial z} \xi dn'.$$

Reste à savoir ce qu'est le transport quand les vitesses sont réparties n'importe comment. Le calcul est très compliqué, mais on arrive à un résultat correct en faisant une hypothèse simplificatrice.

Admettons que parmi les n molécules qui remplissent l'unité de volume, il y en ait $n:3$ dont les vitesses soient dirigées parallèlement à l'axe Oz , $n:6$ dans un sens et $n:6$ dans l'autre; admettons de plus qu'elles possèdent la vitesse moyenne u_m .

En l'unité de temps, le transport effectué par n' molécules *allant dans le sens* Oz et n' molécules *allant dans le sens* zO est :

$$\Gamma = 2 \frac{\partial G}{\partial z} \int_0^\lambda \xi dn',$$

où λ est le parcours moyen. Le maximum de ξ est en effet λ dans l'hypothèse simplificatrice. On a :

$$\int_0^\lambda \xi dn' = \lambda n';$$

nous exprimons par cette relation que la somme des chemins effectués *sans dérangement* par les n' molécules en l'unité du temps est égale au produit du nombre de ces molécules par le chemin moyen effectué *sans dérangement* par l'une d'entre elles.

D'où :

$$\Gamma = 2\lambda n' \frac{\partial G}{\partial z}.$$

Reste enfin à déterminer le nombre n' de molécules qui traversent l'aire unité AB en l'unité de temps. Si n est le nombre de molécules par unité de volume, u_m la vitesse moyenne, on a *d'après l'hypo-*

thèse :

$$2n' = \frac{nu_m}{3}; \text{ d'où : } \Gamma = \frac{n\lambda u_m}{3} \frac{\partial G}{\partial z}.$$

217. Frottement intérieur. — Supposons le plan P_0 immobile et le plan P_1 animé d'une vitesse constante v normalement à l'axe des z . Les molécules sont entraînées au voisinage de P_1 et arrêtées au voisinage de P_0 . La composante moyenne de la vitesse (considérée en grandeur et en signe) d'une molécule normalement à Oz n'est plus nulle, *comme dans le cas général*; c'est une fonction $v(z)$ qui croît avec z . La grandeur G est maintenant la quantité de mouvement mv . La quantité de cette grandeur qui traverse le plan unité AB dans l'unité de temps est, d'après la formule générale du paragraphe précédent :

$$\Gamma = \frac{n\lambda u_m}{3} \frac{\partial G}{\partial z} = \frac{n\lambda u_m}{3} m \frac{dv}{dz}.$$

Donc, dans la couche comprise entre P_0 et le plan z , pénètre par unité de temps et par unité de surface une quantité de mouvement :

$$\frac{mn\lambda u_m}{3} \frac{dv}{dz},$$

dirigée dans le sens de la vitesse v .

Pour que l'état stationnaire se maintienne, il faut qu'une force F , qui ne peut provenir que du plan P_0 , agisse en sens contraire de la vitesse v . Sa valeur est donc précisément égale à Γ . Posons :

$$F = \eta \frac{dv}{dz};$$

il vient :

$$\eta = \frac{mn\lambda u_m}{3}.$$

Or mn est la masse par unité de volume, c'est la densité ρ . D'où

enfin :

$$\eta = \rho \frac{\lambda u_m}{3}, \quad n\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2}, \quad \eta = \frac{m u_m}{\sqrt{2} \pi \sigma^2}.$$

m est une constante, c'est la masse d'une molécule. La vitesse u_m croît proportionnellement à la racine carrée de la température; σ est le rayon d'activité moléculaire, qui est une fonction de la température seule. Donc le coefficient η est indépendant de la pression; il croît proportionnellement à la racine carrée de la température, s'il était légitime de considérer σ comme constant.

L'expérience vérifie très exactement l'indépendance de η par rapport à la pression. Mais η n'est pas proportionnel à \sqrt{T} (I, § 58). On conclut de là que le rayon d'activité σ n'est pas constant : on ne peut concevoir le choc des molécules comme celui de deux billes de billard.

On a trouvé en CGS à 15° :

	OXYGÈNE	AZOTE	HYDROGÈNE
$\eta =$	0,000 · 20.	0,000 · 18.	0,000 · 088.

PARCOURS MOYEN. — Il est dès lors possible de calculer les valeurs du parcours moyen (§ 215).

Pour obtenir les valeurs de u_m à 15° , il faut multiplier les u_m calculés au § 214 par $\sqrt{288 : 273} = 1,027$:

	OXYGÈNE	AZOTE	HYDROGÈNE
u_m (à 15°)	438.	465.	1750.
ρ (à 0°)	$1,430 \cdot 10^{-3}$.	1,256.	0,0896.
ρ (à 15°)	$1,356 \cdot 10^{-3}$.	1,191.	0,0849.
λ .		$9,5 \cdot 10^{-6}$.	

Le parcours moyen des molécules d'azote à 15° est donc :

$$9,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ microns} = 0\mu,095,$$

soit $1/6$ environ de la longueur d'onde de la lumière du sodium.

NOMBRE DES CHOCS PAR SECONDE. — Il est immédiatement donné par

la formule :

$$N = \frac{u_m}{\lambda}.$$

Pour l'azote à 15° :

$$N = (4,65 \cdot 10^4) : (9,5 \cdot 10^{-6}) = 0,49 \cdot 10^{10} = 4900 \cdot 10^6,$$

soit 4900 millions par seconde.

218. Calcul de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules. — La connaissance de

$$\lambda = 1 : (\sqrt{2} \cdot \pi \cdot n\sigma^2)$$

permet d'obtenir le produit $n\sigma^2$. Pour déterminer n et σ , il faudrait une seconde relation. Le volume de la molécule vaut $\pi\sigma^3 : 6$ par définition; on ne veut pas dire que la molécule est une sphère pleine de diamètre σ ; on calcule seulement le volume de la sphère ayant pour diamètre la distance moyenne de deux sphères au moment du choc.

La fraction de l'unité d'espace occupé par les molécules est :

$$\frac{\pi n\sigma^3}{6}; \text{ la fraction libre est : } 1 - \frac{\pi n\sigma^3}{6}.$$

Pour aller plus loin, admettons qu'amené à l'état liquide, c'est-à-dire à un volume 1000 fois moindre comme ordre de grandeur, le volume du corps soit k fois celui des molécules. Certainement k est supérieur à 1. Le volume occupé par les molécules est donc $1000k$ fois plus petit que le volume occupé par le gaz. Nous devons poser :

$$\frac{\pi n\sigma^3}{6} = \frac{1}{1000k}, \quad \sigma = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{\pi n\sigma^2 k} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{\pi k} \sqrt{2} \pi \lambda = \frac{8,46 \cdot 10^{-3} \lambda}{k}$$

Or λ est de l'ordre du dixième de micron, donc σ est de l'ordre du millième de micron (10^{-7} cm), à supposer $k = 1$; mais comme k

est certainement beaucoup plus grand que 1, ce n'est là qu'une limite supérieure très éloignée de la vérité. On a souvent admis :

$$k = 5, \quad \sigma = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Cela revient à dire que le volume du liquide est cinq fois plus grand que si deux molécules voisines se trouvaient à la distance minima qui les sépare en moyenne dans le gaz au moment d'un choc.

Posons : $\lambda = 10^{-5}, \quad \lambda \sigma^2 = 4 \cdot 10^{-21}.$

Il vient à peu près (il ne s'agit pour l'instant que d'ordres de grandeur) :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \lambda \sigma^2} = \frac{10^{21}}{4\sqrt{2} \pi} = 5,6 \cdot 10^{19}.$$

219. Nombre des molécules d'un gaz quelconque. Unité naturelle d'électricité. — La Théorie cinétique ne fournit donc qu'une valeur de n comprise entre des limites assez larges. Des considérations sur lesquelles nous reviendrons conduisent à admettre pour tous les gaz $n = 4 \cdot 10^{19}$ par centimètre cube, à 0° et sous la pression normale.

On tire de là pour diamètre moyen d'une molécule d'air :

$$\sigma = 2,4 \cdot 10^{-8},$$

soit 2,4 dix millièmes de micron.

Calculons avec ce nombre n la quantité d'électricité transportée par un atome d'hydrogène dans l'électrolyse.

Calculons d'abord la masse de l'atome d'hydrogène. A 0° et à la pression de 760 millimètres, la masse du litre d'hydrogène est :

$$0^{\text{sr}},0896 = 8,96 \cdot 10^{-2}.$$

La masse du centimètre cube est : $8,96 \cdot 10^{-5}$. La masse de la molécule est donc :

$$\frac{8,96 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{19}} = 2,24 \cdot 10^{-24};$$

la masse de l'atome est : $1,12 \cdot 10^{-24}$.

Or nous savons qu'un gramme d'hydrogène transporte 96600 coulombs, soit $9,66 \cdot 10^4$ coulombs. Un atome d'hydrogène transporte donc : $m' = 1,12 \cdot 10^{-24} \cdot 9,66 \cdot 10^4 = 1,082 \cdot 10^{-19}$ coulombs.

Le coulomb valant $3 \cdot 10^9$ unités électrostatiques,

$$m' = 1,082 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 = 3,25 \cdot 10^{-10} \text{ unités électrostatiques.}$$

C'est là l'unité naturelle d'électricité, connue pour l'instant avec une approximation grossière. Nous savons, d'après la Théorie cinétique, que c'est la charge de n'importe quel atome dans l'électrolyse; nous verrons que c'est aussi la charge de n'importe quel ion gazeux.

220. Conductibilité des gaz pour la chaleur. — On suppose que les plans P_0 et P_1 du § 216 sont maintenus à des températures constantes différentes; G est ici la quantité totale de chaleur contenue en moyenne dans une molécule.

La quantité totale H (§ 208) se compose de la force vive de progression $K = \Sigma \frac{mu^2}{2}$, et de la force vive I du mouvement intérieur. Posons :

$$I = \beta K.$$

Pour les gaz ordinaires (pour lesquels $\gamma = C : c = 1,41$), $\beta = 0,61$ environ (§ 208).

Nous pouvons écrire : $H = K + I = K(1 + \beta)$. La quantité de chaleur qui accompagne une molécule a donc pour expression :

$$\frac{1 + \beta}{2} mu^2 = jT,$$

puisqu'on sait qu'elle est proportionnelle à la température absolue.

Donc la quantité d'énergie transportée est (§ 216) :

$$G = jT, \quad \Gamma = \frac{n\lambda u_m}{3} j \frac{\partial T}{\partial z}, \quad \alpha = \frac{n\lambda u_m}{3} j,$$

puisque par définition α est le coefficient de $\frac{\partial T}{\partial z}$ dans Γ (voir plus loin § 241).

Introduisons dans α la chaleur spécifique c à volume constant. Par définition c est la variation d'énergie interne de l'unité de masse pour une élévation de 1° .

$$cnm = \frac{d}{dT} (\text{énergie totale interne}) = nj, \quad \alpha = nm \frac{\lambda u_m}{3} c.$$

Nous avons trouvé : $\eta = nm \frac{\lambda u_m}{3}$ (§ 217). D'où la relation remar-

quable :

$$\alpha = c\eta = \frac{C}{\gamma} \eta.$$

Par exemple, on trouve pour l'air à 0° et à la pression normale (en CGS) :

$$\eta = 0,000'19.$$

La chaleur spécifique de l'air (à pression constante) est en petites calories 0,2374.

Posons : $\gamma = 1,41$, $C : \gamma = c = 0,1684$.

Il vient pour α en petites calories, par centimètre carré, pour un taux de variation de la température d'un degré par centimètre :

$$\alpha = 0,000'032.$$

Ce nombre est de l'ordre du résultat expérimental :

$$\alpha = 0,000'04.$$

Le coefficient α , tout comme le frottement η , est indépendant de la pression et proportionnel à la racine carrée de la température absolue.

221. Diffusion des gaz. — Bien que la diffusion des gaz soit une conséquence immédiate de l'agitation des molécules, il est à peu près impossible d'en donner une théorie élémentaire, sans multiplier les hypothèses accessoires. Nous n'insisterons donc pas.

222. Application de la Théorie cinétique aux liquides. — La théorie est encore à peine ébauchée. On admet que la vitesse des molécules d'un liquide est à la même température du même ordre que la vitesse des molécules gazeuses. Mais le nombre des chocs par seconde est considérablement plus grand (1000 fois par exemple); les parcours moyens seront donc diminués dans le même rapport.

223. Mouvements browniens. — Quand on regarde une goutte d'un liquide *quelconque* tenant en suspension des poussières de nature *quelconque*, avec un microscope grossissant de 300 à 500 fois, on aperçoit ces poussières animées d'une sorte de trépidation. Leurs mouvements, qu'on désigne sous le nom de browniens, du nom de Brown qui les signala le premier, sont absolument irréguliers; ils se composent de vibrations rapides autour d'une position moyenne accompagnées de rotations. Ils sont intenses quand la particule a des dimensions de l'ordre du micron; encore perceptibles pour des particules plus grosses, ils sont plus vifs pour des particules *ultra microscopiques* (voir *Optique*).

L'ordre de grandeur de la vitesse dépend essentiellement des dimensions de la particule; pour fixer les idées, on peut l'évaluer à quelques microns à la seconde pour une particule dont les dimensions sont de l'ordre du micron.

Les mouvements browniens existent même pour les poussières contenues dans les liquides remplissant des cavités qu'on rencontre fréquemment dans le quartz. On ne peut les attribuer ni aux trépidations du sol, ni aux courants de convection dus aux inégalités de la température, ni à la lumière qui est nécessaire pour l'éclairage des poussières. On y voit une preuve de l'agitation des molécules elles-mêmes, une conséquence de la *Théorie cinétique*.

L'explication des mouvements browniens repose sur deux propositions. D'abord la grosseur des particules observées, et à *fortiori* leurs masses, sont considérables vis-à-vis : 1^o de la grosseur et de la masse des molécules proprement dites; 2^o de leurs distances moyennes.

En second lieu, la Théorie cinétique nous apprend que les vitesses des molécules sont infiniment plus grandes que les vitesses des par-

ticules animées de mouvements browniens : elles sont de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde.

Ces deux propositions sont bien la conséquence l'une de l'autre.

Soit une particule *extrêmement* grosse vis-à-vis des molécules et de leur distance moyenne. Elle est choquée à chaque instant par un très grand nombre de molécules animées de vitesses en tous sens et dont les effets se détruisent; *elle reste donc au repos*. Diminuons ses dimensions; à mesure qu'elles deviennent plus comparables à celles des molécules, la compensation entre les chocs est de moins en moins complète, la particule commence à être ballottée en tous sens d'une manière absolument irrégulière¹. On conçoit que pour les plus petites particules *ultra microscopiques* visibles, le mouvement prenne une amplitude considérable et *qu'il puisse même apparaître un mouvement de translation notable* de l'ordre de quelques dizaines de microns, avec des vitesses de l'ordre d'une centaine de microns à la seconde pour des particules de 10 μ . de diamètre.

Conformément à cette explication, les mouvements browniens croissent d'intensité quand la température s'élève. Ils existent dans les gaz; on a pu les déceler dans de la fumée de tabac convenablement desséchée. Naturellement les mouvements browniens dépendent de la viscosité du liquide; ils sont plus intenses dans l'éther et l'alcool que dans l'eau, et surtout que dans l'acide sulfurique ou la glycérine.

En définitive, on considère ces mouvements browniens comme une preuve expérimentale directe de la Théorie cinétique.

¹ Un transatlantique reste quasiment immobile malgré les chocs simultanés sur ses murailles d'un grand nombre de vagues; un canot obéit à chacune d'elles d'autant mieux qu'il est plus petit; un bouchon suit tous les mouvements de la surface.

CHAPITRE X

ÉTUDE DES EXPLOSIFS

Ce Chapitre renferme le résumé de la Théorie des explosifs telle que l'ont constituée les travaux de MM. Berthelot, Mallard, Sarrau, Vieille, Le Châtelier, Hugoniot. Évidemment les lois énoncées et les procédés de calcul ne sont qu'approximatifs : toutefois le lecteur ne méconnaîtra pas leur intérêt pratique et théorique.

SYSTÈMES GAZEUX EXPLOSIFS

224. Chaleurs spécifiques à haute température. — La Thermodynamique nous apprend (§ 23) que pour les gaz parfaits, les chaleurs spécifiques C et c sont indépendantes de la pression : elles peuvent dépendre de la température, mais de manière que la différence $C - c$ reste constante. L'expérience prouve l'indépendance des chaleurs spécifiques vis-à-vis de la pression et de la température entre 0 et 200° (§ 40).

A haute température (entre 1000 et 4000° par exemple), les chaleurs spécifiques sont encore indépendantes de la pression. Mais elles croissent avec la température suivant une loi sensiblement linéaire. On a pour la chaleur spécifique à volume constant, c , la seule dont nous aurons à nous servir :

$$c = a + bt.$$

La valeur du coefficient b dépend essentiellement de la complexité de la molécule. Il est nul pour les gaz *monoatomiques*, tels que l'iode et le mercure à haute température ; on a sensiblement $b = 0,001$ pour les gaz *diatomiques* presque parfaits, tels que $H^2, Az^2, O^2, CO, \dots$; enfin b a des valeurs plus grandes et différentes d'un gaz à l'autre pour les gaz *triatomiques*, tels que H^2O et CO^2 , et les gaz d'atomicité supérieure.

Il est remarquable que les capacités moléculaires des gaz dits parfaits ($H^2, Az^2, O^2, CO, \dots$), qui sont égales à froid, restent égales pour des températures qui atteignent 3000°. Pour les gaz qui ne sont pas

parfaits tels que $\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}_2, \text{CO}_2$, la croissance est telle que la chaleur spécifique peut être triplée à 3000° . Pour la vapeur d'eau on admet :

$$c = 5,61 + 3,3.10^{-3}t.$$

225. Température théorique des réactions explosives en vase clos. — Un poids quelconque de l'explosif est placé dans une capacité close à la température t_0 ; son énergie interne est U_1 . Quand il explose, il se transforme en produits à la température t sans travail extérieur. Si les parois sont suffisamment imperméables à la chaleur et si l'opération est assez brève, l'énergie ne change pas.

Refroidissons, sans changer l'état physique, à la température t_0 ; la quantité de chaleur restituée est :

$$U_1 - U_2 = \int_{t_0}^t \Sigma mcdt = \Sigma \int_{t_0}^t mcdt, \quad (1)$$

où m représente le nombre de molécules de chaque gaz, c la chaleur spécifique moléculaire à volume constant; U_2 est la nouvelle énergie interne totale. Le principe de la conservation de l'énergie donne la condition :

$$Q_1^2 = U_2 - U_1 + \mathfrak{C}_1^2;$$

quand le travail \mathfrak{C}_1^2 est négligeable, il reste :

$$q = -Q_1^2 = U_1 - U_2 = \Sigma \int_{t_0}^t mcdt. \quad (2)$$

q est la chaleur *dégagée* par la transformation de l'état 1 à l'état 2, à la pression normale et à la température t_0 .

D'après les principes de la Thermo-chimie (Cours de Mathématiques, § 63), on a :

$$q = q_2 - q_1;$$

q_2 représente la chaleur de formation des produits de l'explosion, q_1 la chaleur de formation de l'explosif : ces chaleurs se rapportent à la température t_0 .

Si l'on connaît les nombres de molécules m , les chaleurs c en fonction de la température, enfin la chaleur de transformation q , on a ce qu'il faut pour déterminer la température t de la réaction.

On traite les gaz comme parfaits; on admet que leur énergie interne ne dépend que de la température.

Pour appliquer la formule (2), on doit supposer les corps dans l'état où ils sont à la température t ; de même, dans l'évaluation de la chaleur de formation q , il faut considérer les produits de l'explosion dans l'état physique où ils se trouvent à la température t : l'eau, par exemple, doit être considérée comme gazeuse.

$$\text{Posons : } c = a + bt, \quad A = \Sigma ma, \quad B = \Sigma mb : 2.$$

L'équation (2) donne :

$$At + Bt^2 - q = 0.$$

Des deux racines de signes contraires ($q > 0$) de cette équation, on conservera la positive.

Pour qu'il y ait explosion, q doit être positif; il faut donc que l'on ait $q_2 > q_1$. Si $q_1 > 0$, si l'explosif est *exothermique*, s'il est formé à partir des éléments avec dégagement de chaleur, il est impossible que la réaction ne produise que des corps *simples*, car on aurait :

$$q_2 = 0, \quad q < 0.$$

Si $q_1 < 0$, si l'explosif est *endothermique*, s'il est formé à partir des éléments avec absorption de chaleur, l'explosion peut donner et donne en général des corps simples.

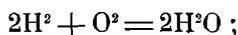
226. Pression maxima obtenue à supposer la dissociation nulle. — Pour la calculer, nous admettrons que les gaz obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Le volume reste sensiblement invariable; soit p la pression des produits de l'explosion à la température maxima t , soit p_0 la pression de ces produits *supposés maintenus à l'état gazeux*, à 0° . On a :

$$p = p_0 \frac{t + 273}{273}.$$

Par hypothèse, l'explosif est gazeux. Le remplissage du récipient laboratoire où il explose se fait à la température 0° , par exemple, et à la pression p_1 : soit ϵ la condensation qui caractérise la réaction.

Il vient :
$$p_0 = p_1 \epsilon, \quad p = \epsilon p_1 \frac{t + 273}{273}.$$

Par exemple, on a la réaction :



6 volumes de l'explosif donnent 4 volumes de vapeur d'eau. Le coefficient ϵ est égal à 2 : 3. Si le remplissage est fait à 0° et sous la pression atmosphérique, le produit de l'explosion ramené à la température 0° et *supposé maintenu à l'état gazeux*, n'aura plus qu'une pression de 2 : 3 d'atmosphère. Dans ces conditions, la pression maxima p est égale à 2 : 3 d'atmosphère multiplié par le rapport $(t + 273) : 273$, où t est la température maxima calculée d'après la chaleur de réaction (§ 225).

Le calcul de la pression maxima théorique suppose que la réaction est représentée par la formule théorique *sans dissociation*, c'est-à-dire que la réaction est complète dès le début. Dans ces conditions, ϵ est le quotient de la somme des coefficients du second membre par la somme des coefficients du premier.

S'il y a dissociation, on fait deux erreurs dans le calcul. La température t maxima est évaluée trop haut; mais par contre ϵ est évalué trop bas, puisque, les gaz se formant à partir de leurs éléments, ϵ est égal à l'unité ou est plus petit que l'unité.

Ces erreurs ne se compensent pas ; en vertu de la *Loi de Modération*, la dissociation diminue toujours la pression finale.

227. Mesure des pressions. — Quand il s'agit d'explosifs gazeux, les pressions maxima dépassent rarement 20 atmosphères, le remplissage étant effectué à la pression atmosphérique. On peut les déterminer au moyen d'un manomètre métallique ordinaire. Quand on veut suivre la marche du phénomène, on enregistre ses indications sur un cylindre tournant avec une vitesse linéaire de l'ordre du mètre par seconde mesurée par un diapason. Pour obtenir la pression maxima seule, une vitesse aussi grande est inutile.

On peut encore utiliser un procédé surtout commode pour les pressions énormes qui résultent de l'explosion des solides. On enregistre la loi $y = f(t)$ en fonction du temps t , du déplacement y d'un piston de masse m et de section s connues, soumis à l'action des gaz. On déduit de la loi du mouvement les accélérations du piston et par suite la force ps qui le sollicite à chaque instant.

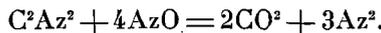
Pour élégante que soit cette méthode, il ne faut pas oublier que l'évaluation de la pression résulte d'une *différence seconde*. A supposer connue assez exactement la loi : $y = f(t)$, la force $F = ps$, donnée par l'équation :

$$F = ps = m \frac{d^2y}{dt^2},$$

n'est obtenue qu'avec une approximation assez grossière.

Il faut d'ailleurs tenir compte du refroidissement inévitable, même pour des opérations extrêmement courtes.

228. Exemple numérique. Résultats. — J'emprunte l'exemple numérique suivant à Sarrau (*Théorie des explosifs*) :



Dans l'état final, on a un seul corps composé, l'anhydride carbonique CO^2 . Sa chaleur de formation à partir des éléments est en grandes calories pour la masse moléculaire en kilogrammes (44 kilogrammes) de 94 300 :

$$q_2 = 2 \times 94\,300 = 188\,600.$$

La chaleur de formation du bioxyde d'azote est — 21 600 ; il est endothermique. De même pour le cyanogène dont la chaleur de formation est — 73 900. D'où :

$$q_1 = -73\,900 - 4 \times 21\,600 = -160\,300.$$

La chaleur de réaction q est en définitive :

$$q = q_2 - q_1 = 188\,600 + 160\,300 = 348\,900.$$

Les chaleurs spécifiques sont données par les formules :

pour Az^2 , $c = 4,8 + 0,002t$;

pour CO^2 , $c = 6,2 + 0,005t$;

$$A = 6,2 \times 2 + 4,8 \times 3 = 26,8,$$

$$B = 0,0025 \times 2 + 0,001 \times 3 = 0,008$$

L'équation donnant la température maxima est :

$$0,008t^2 + 26,8t - 348900 = 0;$$

$$t = 5138^{\circ}, \quad t + 273 = 5411^{\circ}.$$

Le coefficient de condensation ϵ est égal à 1. D'où :

$$\frac{p}{p_1} = \frac{5411}{273} = 19,82.$$

Si donc le remplissage se fait sous la pression atmosphérique, la température théorique maxima est 5138 degrés centigrades et la pression théorique maxima est voisine de 20 atmosphères. L'expérience donne 17 atmosphères, ce qui indique une dissociation notable.

Voici quelques résultats.

MÉLANGES ET RÉACTIONS THÉORIQUES	PRESSIONS MESURÉES	CALCULÉES
$2H^2 + O^2 = 2H^2O$	9,8	9,8
$H^2 + Az^2O = H^2O + Az^2$	13,6	13,6
$2CO + O^2 = 2CO^2$	10,1	10,8
$CO + Az^2O = CO^2 + Az^2$	11,4	14,6
$C^2Az^2 + O^2 = 2CO + Az^2$	25,1	26,3
$C^2Az^2 + 4AzO = 2CO^2 + 3Az^2$	16,9	19,8

229. Températures d'inflammation. — Les résultats varient singulièrement suivant la technique expérimentale.

Nous insistons sur ce fait qu'*au-dessous d'une certaine température, une réaction n'est pas explosive : elle ne le devient qu'au-dessus.*

Ainsi les expériences les plus précises montrent qu'en tube scellé le mélange $H^2 + O$ parfaitement sec ne réagit pas dans la vapeur de diphenylamine (310°), commence à donner un peu d'eau dans la vapeur de soufre (448°) et réagit plus rapidement mais sans explosion dans le sulfure de phosphore (518°). La quantité d'eau formée dépend de circonstances très difficiles à préciser ; par exemple, la réaction est facilitée par l'argenture intérieure du tube scellé.

Le mélange tonnant envoyé brusquement dans un tube à la température de 730° (ébullition du chlorure de zinc) explose ; si le mélange a continuellement circulé dans le tube pendant la chauffe, il n'y a pas d'explosion quand le chlorure se met à bouillir.

On voit donc avec quelle prudence il faut parler de la température d'inflammation ou d'explosion d'un mélange gazeux explosif, les complications qui se présentent pour le mélange tonnant étant générales.

230. Vitesse de propagation de la réaction. — L'inflammation des mélanges gazeux se propage soit avec une vitesse uniforme et lente, de l'ordre du mètre par seconde, soit avec une vitesse énorme, de l'ordre d'un millier de mètres par seconde. Nous verrons que le même fait se rencontre avec des explosifs solides. Il existe comme intermédiaire un mode de propagation vibratoire et irrégulier.

Pour étudier le phénomène, on a utilisé (Mallard et Le Châtelier) des mélanges très photogéniques formés de sulfure de carbone et d'oxygène ou de bioxyde d'azote. Un tube en verre rempli du mélange est placé parallèlement à l'axe d'un cylindre tournant recouvert de papier sensible. La tranche enflammée, se déplaçant dans le tube, dessine sur le papier une courbe d'où l'on déduit la vitesse.

A l'origine le déplacement se fait avec une vitesse uniforme qui caractérise le mélange ; pour $\text{CS}_2 + 3\text{AzO}$, par exemple, on trouve $1^{\text{m}},25$ par seconde.

Mais après un certain parcours, la flamme se met à vibrer : corrélativement la vitesse s'exagère et devient variable. Le mouvement vibratoire peut persister jusqu'à la fin de la propagation ; mais *il peut arriver, après une forte vibration, que la flamme acquière brusquement une vitesse énorme : une onde explosive a pris naissance.*

Nous verrons aux § 236 et sq., comment s'explique, par la production d'une discontinuité, cette vitesse supérieure à la vitesse normale du son.

Dans les moteurs à gaz, on a toujours affaire au premier mode de propagation ; le mélange doit être tel que la vitesse soit supérieure à la vitesse du piston, tout en restant de l'ordre du mètre par seconde. Elle dépend d'ailleurs de la compression (Cours de Mathématiques, § 77).

EXPLOSIFS SOLIDES

231. Mesure des hautes pressions. Crushers. — Avec les explosifs solides, les pressions obtenues sont généralement énormes. On a dû recourir, pour les mesurer, à des procédés dont voici l'essentiel.

Le plus employé est le manomètre à écrasement, dit *crusher*.

C'est un petit cylindre de cuivre placé entre une enclume fixe et la tête d'un piston de section connue, dont la base reçoit l'action des gaz. Il a généralement 13^{mm} de hauteur sur 8 de diamètre ; il fonctionne entre 150 et 5500 kilos par centimètre carré.

Pour tarer le crusher, on l'écrase *lentement* avec une presse hydraulique ; on détermine la relation entre son écrasement y (diminution de hauteur) et la force T qu'il supporte. La loi trouvée est très sensiblement linéaire : $T = Ky$. Voici dès lors la théorie de son fonctionnement.

Soit m la masse du piston, F la force qu'exerce le gaz sur sa base; pendant son écrasement, le crusher réagit par une force Ky . L'équation du mouvement du piston est :

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = F - Ky. \quad (1)$$

Deux cas à considérer :

POUDRES LENTES. — Si l'explosif est *lent*, si la durée de l'explosion dépasse *quelques millièmes de seconde* (ce qui est le cas des explosifs à l'état de grains, blocs et fragments, c'est-à-dire de ceux qu'on emploie dans les armes), au moment du maximum l'accélération du piston est quasiment nulle. On a simplement alors :

$$F = Ky_0,$$

où y_0 est l'écrasement du crusher. On dit que le fonctionnement de l'appareil est *statique*. La force maxima est égale à la force de tarage.

Ces circonstances sont réalisées dans l'étude des bouches à feu; la supériorité des poudres modernes tient précisément à leur combustion progressive, de sorte que l'arme ne soit jamais soumise qu'à des pressions modérées, le travail total sur le projectile étant cependant augmenté.

EXPLOSIFS RAPIDES. — Mais pour certains explosifs azotés à l'état pulvérulent, la décomposition est plus rapide. L'accélération du piston est loin d'être nulle au moment du maximum. Les résultats sont tout différents.

Pour préciser, supposons la force F constante.

Multiplions l'équation (1) par dy , intégrons entre l'écrasement 0 et l'écrasement y_0 tel que le piston s'arrête; nous obtenons l'équation des forces vives :

$$\int m \frac{d^2y}{dt^2} dy = \frac{m}{2} \int d\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = 0 = \int_0^{y_0} (F - Ky) dy,$$

$$2F = Ky_0.$$

L'écrasement y_0 obtenu est double de celui que produirait la même force F parvenant lentement à sa valeur maxima.

Ce cas se réalise avec les picrates pulvérents ou les pyroxyles; la pression atteint sa valeur maxima avant que le piston se soit sensiblement déplacé. On dit que le fonctionnement de l'appareil est *dynamique*.

L'expérience vérifie ces curieuses prévisions.

Dans les deux cas extrêmes précédemment étudiés, les indications sont indépendantes de la masse du piston.

On peut enregistrer directement le mouvement $y = f(t)$ du piston sur un cylindre qui tourne avec une grande vitesse mesurée à l'aide

d'un diapason, déterminer son accélération par une différence seconde, et étudier le phénomène dans ses diverses phases.

232. Calcul des pressions. — On trouve au § 42 la formule caractéristique la plus générale qui convienne aux gaz :

$$p = \frac{RT}{v - \varphi} - \frac{f(T)}{(v + b)^2},$$

où $f(T)$ est une fonction qui décroît quand la température absolue T augmente.

Lorsqu'à la fois la pression est considérable, c'est-à-dire le volume petit et voisin du covolume φ , et la température élevée, on peut limiter le second membre à son premier terme :

$$p = \frac{RT}{v - \varphi}. \quad (1)$$

La formule est rapportée à l'unité de masse du gaz ; φ est le *covolume*. Nous savons (§ 34) qu'il est approximativement égal pour tous les gaz au millième du volume du gaz à 0° et sous la pression atmosphérique.

Ceci posé, soit V la capacité du récipient où se fait l'explosion, π le poids de l'explosif, $\Delta = \pi : V$ la densité de chargement. Dans la pratique, pour évaluer Δ on prend le litre comme unité de volume, le kilogramme comme unité de poids.

Soit ε le poids des gaz produits par un kilogramme de l'explosif ; v_0 le volume, à 0° et sous la pression atmosphérique, de ce poids ε de gaz. En appliquant la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, on a entre ε et v_0 la relation :

$$pv = \varepsilon RT, \quad v_0 = R\varepsilon \cdot 273.$$

Soit φ' le volume à la température et sous la pression de l'explosion du résidu non gazeux produit par un kilogramme d'explosif. Le volume occupé par le gaz à la température de l'explosion est :

$$v = V - \varphi'\pi.$$

Appliquons la formule (1) au poids $\varepsilon\pi$ de gaz, ce qui revient à remplacer le volume v par $v : \varepsilon\pi$; remplaçons v par sa valeur. Il

$$\text{vient : } p = \frac{R\varepsilon\pi T}{V - (\varphi' + \varepsilon\varphi)\pi} = \frac{R\varepsilon T \Delta}{1 - \varphi_1 \Delta} = \frac{f \Delta}{1 - \varphi_1 \Delta},$$

$$f = R\varepsilon T = v_0 \frac{T}{273}, \quad \varphi_1 = \varphi' + \varphi\varepsilon = \varphi' + \frac{v_0}{1000},$$

en vertu de la propriété des covolumes que nous avons rappelée au début.

f s'appelle *la force de l'explosif* ; elle est proportionnelle d'une part au volume v_0 , à 0° et sous la pression atmosphérique, des gaz pro-

duits par le kilogramme d'explosif ; d'autre part, à la température T d'explosion. L'expérience montre que cette température est une constante caractéristique, indépendante, dans des limites étendues, de la densité de chargement.

φ_1 est le covolume apparent. Il dépend d'une part du volume φ' du résidu, de l'autre du covolume réel des gaz qui résultent de l'explosion.

φ' et v_0 doivent être exprimés en litres par kilogramme d'explosif ; Δ étant exprimé en kilogrammes par litre, le produit $\varphi_1\Delta$ est bien un nombre comme le veut la formule.

Les pressions sont ordinairement données en kilogrammes par centimètre carré, c'est-à-dire approximativement en atmosphères.

On trouve par exemple :

Poudre de chasse	$f = 3370$	$\varphi_1 = 0,4$	$v_0 = 234$	$t = 3530$
Poudre de guerre	3370	0,5	280	2910
Coton-poudre	9565	1,0	860	2665
Acide picrique	8570	0,9	877	2310

t est la température en degrés centigrades.

233. Discussion de la formule. — Il résulte de la formule :

$$p = \frac{f\Delta}{1 - \varphi_1\Delta}, \quad \text{ou :} \quad \frac{p}{\Delta} = f + \varphi_1 p,$$

que la pression croît plus vite que la densité de chargement. Le rapport $p : \Delta$ croît en effet quand p croît.

Il en résulte de plus qu'aux faibles densités, l'influence de la force f est prépondérante ; la formule se réduit alors sensiblement à :

$$p = f\Delta.$$

Au contraire, pour les fortes densités, le covolume apparent φ_1 joue le rôle principal.

Ces conséquences sont vérifiées par l'expérience.

234. Calcul théorique des caractéristiques d'un explosif. —

On peut déterminer par l'expérience les caractéristiques v_0 , T , φ' de l'explosif, d'où l'on déduit les constantes f et φ_1 de la formule. On peut aussi les calculer. J'emprunte l'exemple de la nitroglycérine au *Traité des explosifs* de Sarrau.



454 grammes de nitroglycérine produisent donc 14,5 fois 22,32 litres de gaz, soit 324 litres. Un kilogramme produit donc un volume de gaz à 0° et sous la pression normale :

$$v_0 = 712 \text{ litres.}$$

Calculons maintenant la température absolue maxima T en suivant la marche exposée au § 228.

$$q_2 = 6 \times 94300 + 5 \times 58200 = 856800,$$

$$q_1 = 2 + 94500 = 189000,$$

$$q = q_2 - q_1 = 667800.$$

Pour le calcul de A et B , on admet que les chaleurs spécifiques sont :

pour les gaz diatomiques O^2 et Az^2 : $c = 4,8 + 0,002t$,

— triatomiques CO^2 et H^2O : $c = 6,2 + 0,005t$.

Or il y a 11 molécules de ces derniers et 3,5 molécules des premiers ; d'où :

$$A = 85, \quad B = 0,031.$$

L'équation donnant la température maxima est :

$$0,031t^2 + 85t - 667800 = 0;$$

$$t = 3469, \quad T = 3742; \quad f = \frac{v_0 T}{273} = 9760.$$

Tous les produits sont gazeux : $\varphi' = 0$. On a sensiblement :

$$\varphi_1 = \frac{v_0}{1000} = 0,712.$$

La dynamite est de la nitroglycérine mélangée à une substance poreuse, pulvérulente, inerte, qui l'absorbe : on emploie généralement de la silice naturelle.

235. Divers modes de décomposition : explosion, détonation. — Les explosifs solides, tout comme les explosifs gazeux (§ 230), se décomposent suivant deux modes très différents :

par *explosion* : on enflamme la substance au contact d'un corps en ignition ou d'un métal incandescent ;

par *détonation* : on produit au moyen d'un *détonateur*, d'une amorce au fulminate de mercure par exemple, une brusque compression.

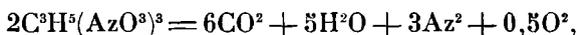
Les effets sont très différents.

Dans le régime de l'*explosion* ordinaire, telle qu'elle se produit dans la poudre noire, la combustion se propage de proche en proche avec une vitesse relativement faible. Si même l'allumage se fait à l'air libre, l'explosif peut *fuser*, brûler normalement, sans qu'il en résulte une explosion proprement dite. *A l'air libre*, on peut enflammer sans danger du coton-poudre ou de la dynamite.

Dans le régime de la *détonation* au contraire, la décomposition est quasiment instantanée, les pressions produites sont formidables.

Les produits de décomposition d'un explosif sont variables suivant

les conditions de la réaction. Ainsi les explosifs azotés qui, comme la nitroglycérine, sont complètement oxydés par décomposition sous forte pression :



fournissent en quantité du bioxyde d'azote (*gaz éminemment délétère*) par inflammation simple à l'air libre. Le fait est important à connaître quand on opère dans une galerie de mine.

Dans la décomposition par *détonation* se produit une *onde explosive*, analogue à celle des explosifs gazeux, et qui se propage avec une énorme vitesse.

Elle atteint 7000 mètres pour des explosifs azotés tels que le coton-poudre. On peut dire que la matière se décompose dans son propre volume. On s'explique ainsi les foudroyants effets de ces explosifs.

Pour mesurer la vitesse de propagation, on remplit des tubes de plomb ou d'étain avec du coton-poudre, de la nitromannite, de la dynamite, Leur longueur atteint 100 à 200 mètres. Des fils conducteurs fins entourent le tube de 25 mètres en 25 mètres ; ils sont placés dans le circuit des électros d'un appareil enregistreur. Leur rupture au moment du passage de l'onde permet d'estimer la vitesse de propagation.

PROPAGATION DES DISCONTINUITÉS

236. Vitesse de propagation d'une discontinuité (Hugoniot).

— A gauche de la section droite AB d'un tuyau, l'état du gaz est caractérisé par une pression p_1 et une vitesse V_1 dans le sens de la flèche. A droite de la section AB, le gaz est au repos et sa pression est p_0 .

On demande avec quelle vitesse se propage *l'état* de la première masse gazeuse. On considère le phénomène pendant un temps très court dt . Pour qu'il se maintienne indéfiniment, il faut supposer que par un procédé quelconque on maintienne la *discontinuité* à une valeur invariable *malgré le déplacement de sa limite* AB.

Le théorème des quantités de mouvement (I, § 21) donne, en appelant dx la longueur envahie par la perturbation dans le temps dt , et ρ_0 la densité du milieu sous la pression p_0 :

$$\rho_0 dx V_1 = (p_1 - p_0) dt. \quad (1)$$

En vertu de la vitesse V_1 du gaz à gauche de la paroi fictive AB, celle-ci vient en A_1B_1 : elle se déplace de $V_1 dt$. Appelons θ_1 la *dilatation* du gaz ; on a :

$$(1 + \theta_1) dx = dx - V_1 dt, \quad \theta_1 dx = - V_1 dt, \quad (2)$$

équation qui peut servir de définition à la dilatation.

On tire de là :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_1 - p_0}{\rho_0 V_1} = -\frac{V_1}{\theta_1} = \sqrt{\frac{1}{\rho_0} \frac{p_1 - p_0}{-\theta_1}}. \quad (3)$$

S'il y a continuité, cette formule redonne la vitesse ordinaire du son. En effet, la loi de la détente adiabatique est (§ 25) :

$$p_1(1 + \theta_1)^\gamma = p_0,$$

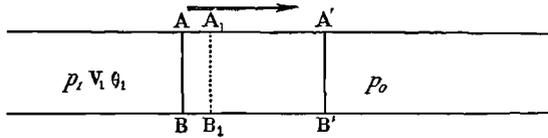


Fig. 60.

p_1 diffère infiniment peu de p_0 , θ_1 est très petit ; il vient :

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\gamma \frac{p_0}{\rho_0}}.$$

C'est la formule donnée au § 67 du tome I de ce Cours.

237. Variation brusque de pression. — Supposons qu'il existe une différence finie entre les pressions p_1 et p_0 . Il s'agit de trouver la relation entre $p_1 - p_0$ et θ_1 , ce qu'on appelle la loi de détente adiabatique dynamique. Le raisonnement est très analogue à celui du § 29.

Écrivons que le travail des forces extérieures sur la masse gazeuse considérée $ABB'A'$ (fig. 60), travail dont l'expression est : $p_1 V_1 dt$, se retrouve sous forme d'énergie cinétique et d'accroissement de l'énergie interne. Cherchons l'expression de l'énergie interne. On a généralement :

$$Q_0^1 = U_1 - U_0 + \mathfrak{C}_0^1.$$

La transformation étant adiabatique, $Q_0^1 = 0$; il reste (§ 29) :

$$U_1 - U_0 = -\mathfrak{C}_0^1 = \int_{v_1}^{v_0} p dv.$$

Écrivons que la transformation est adiabatique (§ 30) :

$$p v^\gamma = \text{Conste}, \quad U_1 - U_0 = \frac{p_1 v_1 - p_0 v_0}{\gamma - 1} = \frac{1}{\gamma - 1} [p_1(1 + \theta_1) - p_0] dx.$$

Le principe de la conservation de l'énergie s'exprime par la condition :

$$p_1 V_1 = \left[\frac{p_1(1 + \theta_1) - p_0}{\gamma - 1} + \rho_0 \frac{V_1^2}{2} \right] \frac{dx}{dt}. \quad (4)$$

Éliminons V_1 et θ_1 entre les équations (1), (2) et (4) ; il vient :

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{1}{\rho_0} \left[p_0 \frac{\gamma - 1}{2} + p_1 \frac{\gamma + 1}{2} \right]} = \sqrt{\frac{1}{\rho_0} \left[p_0 \gamma + \frac{\gamma + 1}{2} (p_1 - p_0) \right]}.$$

Le second terme sous le radical donne l'accroissement de vitesse du fait de la discontinuité.

On peut aussi écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{p_0 \gamma}{\rho_0} \frac{2}{2 + (\gamma + 1)\theta_1}}$$

Donnons à θ_1 des valeurs finies et négatives (compressions) : γ étant voisin de 1,4, il suffit d'une compression $\theta_1 = -0,83$ (c'est-à-dire que le volume de la tranche soit réduit aux 17 centièmes de sa valeur initiale), pour que la vitesse de propagation croisse au delà de toute limite.

238. Expériences de vérification (Vieille). — La curieuse formule à laquelle nous sommes parvenus mérite d'être contrôlée expérimentalement. Voici la méthode employée.

On utilise un tube cylindrique, long d'un peu plus d'un mètre, en un point duquel on fait détoner une amorce au fulminate de mercure : elle est placée près d'une des extrémités. On enregistre sur un même cylindre tournant les déplacements de deux pistons placés aux extrémités. Ils sont convenablement butés, lorsque la pression initiale est différente de la pression atmosphérique. Le temps qui s'écoule entre les inscriptions des départs des pistons mesure la durée de propagation pour un chemin égal à la différence des distances de l'amorce aux deux extrémités du tube. On opère avec des gaz différents et avec des pressions initiales variables.

L'expérience montre, conformément à la formule, que la vitesse de propagation est très supérieure à la vitesse du son ; elle peut dépasser 1000 mètres dans l'air, tandis que la vitesse du son à la température de l'expérience est voisine de 340 mètres.

Quand on augmente la pression initiale, la vitesse diminue et se rapproche de celle du son. C'était à prévoir ; car, l'amorce restant identique, la discontinuité $p_1 - p_0$ diminue à mesure que la pression p_0 croît.

Il n'est pas nécessaire d'utiliser des explosifs pour réaliser des vitesses supérieures à celles du son : il suffit par un procédé quelconque de créer une discontinuité ; si l'opération est commode avec des explosifs, elle peut se réaliser sans leur secours.

Par exemple, on partage le tube en deux parties par un diaphragme dont on provoque la rupture par compression lente du gaz dans l'une des parties. On obtient des diaphragmes de faible masse et de grande résistance avec des lames de collodion.

L'enregistrement de la vitesse est obtenu par des pistons légers dont les axes sont *normaux* à l'axe du tube et qui effleurent par leur base sa paroi interne.

On a réalisé une vitesse de 600 mètres à la seconde avec une discontinuité $p_1 - p_0$ de 2,7 atmosphères. Elle se soutient sur plusieurs

mètres avec le même ordre de grandeur ; elle décroît naturellement, puisque la discontinuité décroît du fait même de la transmission. Calculons la vitesse dans cette hypothèse. Soit V la vitesse du son ; posons $\gamma = 1,4$. La formule du § 237 peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = V \sqrt{1 + \frac{\gamma + 1}{2\gamma} \frac{p_1 - p_0}{p_0}} = V \sqrt{1 + 2,7 \frac{24}{28}} = 609 \text{ mètres.}$$

L'accord entre la théorie et l'expérience est remarquable.

239. Loi de la résistance de l'air au mouvement des projectiles (Boys). — On peut photographier une balle, même animée d'une très grande vitesse, en l'éclairant par une étincelle électrique très courte, c'est-à-dire éclatant dans un circuit de grande capacité et de faible self-induction (circuit court et contenant un condensateur) : la durée efficace de l'éclair est de quelques cent millionnièmes de seconde. La balle ferme elle-même le circuit d'un condensateur. L'appareil est représenté ci-dessous.

Deux condensateurs, l'un grand C , l'autre petit C' , ont leurs armatures : a et a' reliées métalliquement, b et b' par une corde mouillée.

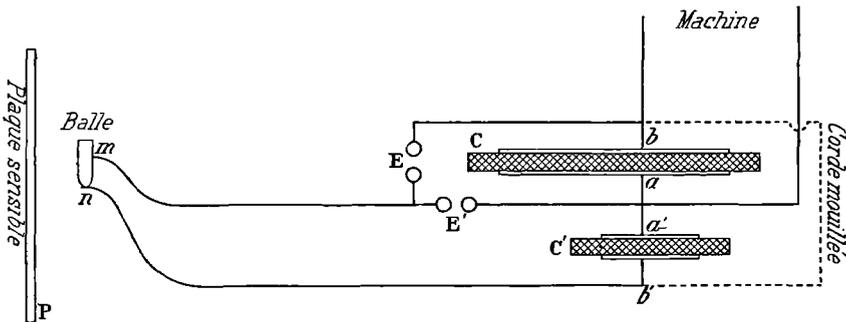


Fig. 61.

Une machine électrostatique charge C , et l'équilibre des potentiels entre les condensateurs se fait par les connexions susdites.

Tant que l'intervalle mn n'est pas fermé par la balle, l'étincelle ne passe pas à travers les excitateurs E et E' . Quand la balle arrive en mn , le condensateur C' se décharge en E' . La résistance entre les armatures du condensateur C est subitement diminuée : il se décharge en E produisant une étincelle brillante et une ombre portée de la balle sur la plaque sensible P . Vu la résistance énorme de la corde mouillée, elle ne prend aucune part dans la *décharge* des condensateurs.

Les clichés montrent des lignes parfaitement nettes, MNB et $A'B'$ (fig. 62), qui rappellent les vagues produites par le passage d'un bateau sur une eau tranquille.

Les portions NB et A'B' sont à peu près parfaitement rectilignes. Comme sur ces parties rectilignes la discontinuité au front de l'onde est faible, on peut admettre que la vitesse de propagation normale de la perturbation est la vitesse V du son. Pendant que la balle

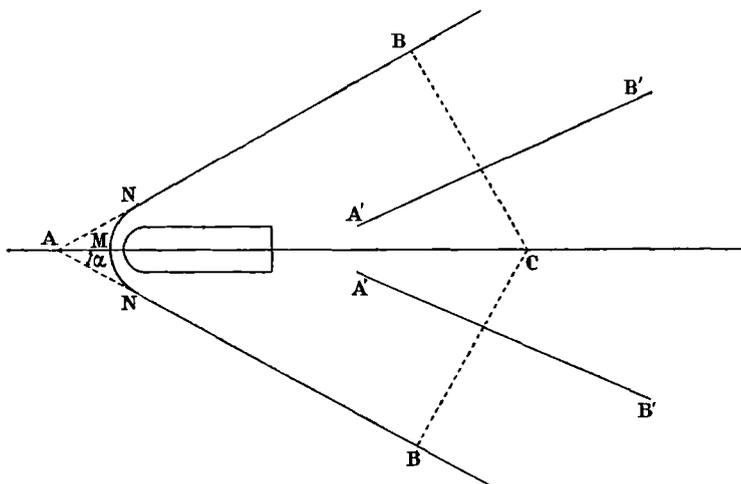


Fig. 62.

décrit le chemin AC avec la vitesse V', la propagation suivant BC se fait avec la vitesse V. On a donc :

$$\sin \alpha = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}} = \frac{V}{V'}$$

L'expérience montre en effet que si l'on change la densité du milieu, on modifie l'inclinaison de la trace NB. Si par exemple on alourdit l'air avec de la vapeur d'éther, V diminue : corrélativement les ondes sont plus inclinées, α est plus petit.

Mais le phénomène est tout différent au voisinage du point M. Il existe là une discontinuité dont la vitesse de propagation est précisément égale à la vitesse V' du projectile.

Pour les gros projectiles de rupture de la marine, la surface antérieure est sensiblement plane; on peut donc appliquer approximativement ce que nous avons dit dans les paragraphes précédents pour la propagation des ondes planes; le rôle du projectile se réduit à entretenir une discontinuité constante, malgré les déperditions d'air latérales.

Nous connaissons la vitesse V' avec laquelle doit se propager la discontinuité; nous pouvons donc appliquer la formule du § 237 et calculer la pression au voisinage du projectile. De la connaissance de cette pression, nous pouvons déduire la résistance opposée au mouvement.

Or cette résistance est déjà connue par l'étude expérimentale de la vitesse des projectiles sur leur trajectoire. On enregistre à *diverses distances du canon* les temps auxquels le projectile coupe des fils faisant partie du circuit des électros d'un appareil enregistreur.

Il est remarquable que le calcul théorique redonne très approximativement les nombres expérimentaux. Ainsi, à la vitesse de 1200 mètres à la seconde, les expériences de variation de vitesse conduisent à admettre une pression de 15 kilos par centimètre carré sur la face antérieure des projectiles cylindriques, tandis que le calcul conduit à une pression de 15^{kg},6.

Bien entendu, ces surpressions sont nécessairement accompagnées d'un échauffement énorme de la masse d'air comprimée. On s'explique ainsi l'incandescence des bolides, dont les vitesses sont considérables.

240. Propagation des phénomènes explosifs. — Nous avons vu, au § 235, que les réactions se propagent suivant deux modes très différents. Dans la *combustion simple*, la vitesse V'' de propagation est très petite vis-à-vis de la vitesse V du son; dans la *détonation*, la vitesse V' peut égaler 5 fois cette vitesse. Par exemple, pour le mélange tonnant $H^2 + O$, $V' = 2800$ mètres par seconde, tandis que $V = 500$ mètres environ; au contraire, V'' est voisin de 5 mètres.

Les principes exposés aux paragraphes précédents fournissent une explication simple du phénomène. La vitesse énorme de propagation n'est pas *immédiatement* corrélatrice de la réaction; elle est due à la discontinuité produite et *entretenu*e par la réaction sur le front de l'onde. Elle est donc égale à la vitesse de propagation de cette discontinuité *dans un milieu inerte*.

Par exemple, il résulte de la formule du § 237 qu'une discontinuité de 40 atmosphères rend compte de la vitesse $V' = 2800$ mètres. Nous savons d'ailleurs (§ 228) que la réaction: $H^2 + O = H^2O$, décuple la pression; il suffit donc qu'on *amorce le phénomène* par une compression de 4 atmosphères, pour atteindre la discontinuité correspondant à la vitesse mesurée.

Dans ce système d'explications, le phénomène chimique est consécutif à la compression et peut même être en retard sur le passage de l'onde; il est amorcé par l'élévation de température qui résulte de la compression. Son rôle se borne à entretenir la discontinuité propagée par l'onde.

Il n'est même pas absolument nécessaire de produire une compression initiale; les modifications spontanées de la forme de l'onde et le raidissement de son front suffisent, après une période initiale de propagation moins rapide, pour élever la vitesse jusqu'à sa limite. C'est précisément ce que l'expérience indique (§ 230).

CHAPITRE XI

CONDUCTION THERMIQUE

241. **Définition de la conductibilité dans un milieu isotrope.** — Pour bien comprendre ce Chapitre, le lecteur doit se reporter au commencement de la Troisième partie du Cours (*Électricité et Magnétisme*), où sont traités *in abstracto* les flux de force et les potentiels.

La *température*, quantité scalaire définie en chaque point du milieu par une valeur unique, fonction des coordonnées du point considéré, doit être traitée comme un potentiel. Ses dérivées partielles par rapport à x, y, z , changées de signe et multipliées par un certain facteur constant appelé *conductibilité*,

$$u = -K \frac{\partial T}{\partial x}, \quad v = -K \frac{\partial T}{\partial y}, \quad w = -K \frac{\partial T}{\partial z},$$

définissent un vecteur analogue à la force : il mesure la *vitesse d'écoulement de la chaleur*. Le flux de ce vecteur à travers une aire dS est la *quantité de chaleur* dQ qui traverse l'aire dS dans l'unité de temps. Soit n la normale à la surface S sur laquelle est prise l'aire dS , soit λ, μ, ν les cosinus directeurs ; on a par définition :

$$dQ = -K \frac{\partial T}{\partial n} dS = -K(u\lambda + v\mu + w\nu)dS.$$

Le signe — dont nous faisons précéder les dérivées partielles indique que la chaleur se meut vers les températures décroissantes.

La théorie de la *conductibilité thermique pour les corps isotropes* n'est que le développement de l'hypothèse très simple que nous venons de faire.

Le flux de chaleur à travers un élément de surface dS passant par un point fixe A , est évidemment maximum quand l'élément appartient à la surface *isotherme* qui passe au point A . Il est nul quand l'élément est normal à cette surface.

Prenons comme droite de référence la normale à la surface isotherme dirigée suivant les températures décroissantes. Soit θ l'angle, avec cette droite de référence, de la normale à un élément quel-

conque dS . Le flux Q à travers cet élément est généralement relié au flux Q_0 à travers un élément égal de la surface isotherme par la formule :

$$Q = Q_0 \cdot \cos \theta.$$

242. Équation indéfinie de la conductibilité. — Un raisonnement calqué sur celui du § 85 de la Première partie de ce Cours, nous apprend que si la vitesse d'écoulement de la chaleur est définie par le vecteur u, v, w , la quantité $\frac{dQ}{dt} d\omega$ de chaleur qui pénètre pendant l'unité de temps dans un élément de volume $d\omega = dx dy dz$ (différence entre ce qui entre et ce qui sort à travers les surfaces limites de ce volume) est :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} d\omega = - \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) d\omega = - \text{Div}(u, v, w) d\omega. \quad (1)$$

Substituons à u, v, w , leurs valeurs en fonction de T ; l'équation devient :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} d\omega = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) d\omega = K \Delta^2 T \cdot d\omega. \quad (2)$$

Mais quand une quantité dQ de chaleur pénètre dans un volume $d\omega$ rempli d'une matière de densité ρ et de chaleur spécifique c , elle élève la température de ce volume d'une quantité donnée par l'équation :

$$dQ d\omega = c \rho dT \cdot d\omega.$$

Transportons cette condition dans l'équation (2); il vient :

$$K \Delta^2 T = c \rho \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (3)$$

Posons : $K : c \rho = a^2$;

l'équation indéfinie de la conductibilité à l'intérieur des corps isotropes est en définitive :

$$a^2 \Delta^2 T = \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (3')$$

Si l'état permanent est établi, le second membre est nul; la condition à satisfaire est simplement :

$$\Delta^2 T = 0.$$

Cette équation est celle même qui détermine les potentiels électriques soit dans un milieu isolant où les charges sont nulles, soit dans un milieu conducteur parcouru par un courant permanent. Il y a donc une infinité de problèmes dont la solution électrique peut servir en conductibilité thermique sans y changer un mot.

Nous appliquerons l'équation (3') aux cas les plus intéressants de la pratique.

243. Cas du mur homogène : état permanent. — Le cas le plus simple est celui où les surfaces isothermes sont parallèles entre elles. Prenons-les parallèles au plan des yz ; l'équation se réduit à :

$$a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Si l'état permanent est obtenu, si par exemple nous maintenons à des températures constantes T_0 et T_1 ($T_0 > T_1$), les faces parallèles d'un mur d'épaisseur e , on a $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, et l'équation devient :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = A, \quad T = Ax + B.$$

La température des surfaces isothermes, parallèles aux faces du mur, varie linéairement avec leur distance à l'une ou l'autre des faces (Cours de Seconde, § 201).

Écrivons : pour $x = 0$, $T = T_0$; pour $x = e$, $T = T_1$:

$$T = - \frac{T_0 - T_1}{e} x + T_0.$$

La quantité de chaleur qui traverse dans l'unité de temps l'unité d'aire d'une quelconque des surfaces isothermes est :

$$-K \frac{\partial T}{\partial x} = K \frac{T_0 - T_1}{e}.$$

Elle est évidemment proportionnelle à la différence des températures et en raison inverse de la distance des faces du mur.

Cette solution s'applique également à une barre cylindrique dont on imaginerait la surface imperméable à la chaleur et dont on maintiendrait les deux bouts aux températures constantes T_0 et T_1 .

244. Cas du mur homogène : état variable. Application à la Terre. — Imaginons un milieu indéfini limité par un plan et supposons que les températures de ce plan varient d'une manière périodique. Cherchons ce que seront les températures aux divers points du milieu indéfini.

C'est exactement le problème de l'échauffement d'un mur très épais ou du sous-sol terrestre sous l'action du Soleil; les variations de température ne sont sensibles qu'à une si faible profondeur dans le mur ou à une si faible distance de la surface du sol, qu'on peut assimiler le mur ou la Terre à un milieu indéfini limité par un plan.

Prenons-le pour plan des yz , comptons les x vers l'intérieur de la Terre. L'équation aux dérivées partielles est :

$$a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad a^2 = \frac{K}{c\rho}.$$

La température de la surface est une fonction périodique du temps qu'on peut mettre sous la forme (I, § 74) :

$$\varphi(t) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n \sin(n\omega t + \alpha_n), \quad (1)$$

et réduire à un très petit nombre de termes.

L'équation aux dérivées partielles étant linéaire, la solution complète est la somme des solutions qui correspondent à chacun de ces termes. Réduisons donc la fonction $\varphi(t)$ au terme unique :

$$\varphi(t) = T_0 \sin \omega t.$$

La température moyenne du sol est prise pour température 0. Quand l'état permanent est atteint, la température en un point quelconque à une distance x est, comme on le vérifie facilement¹ :

$$T = T_0 e^{-\frac{x}{a} \sqrt{\frac{\omega}{2}}} \sin \left(\omega t - \frac{x}{a} \sqrt{\frac{\omega}{2}} \right).$$

Mettons en évidence la période τ du phénomène thermique à la surface :

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau}, \quad \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\omega}{2}} = \sqrt{\pi \cdot \frac{c\rho}{K\tau}}.$$

Voici l'interprétation du résultat.

A chaque terme de la série (1) représentant le phénomène thermique à la surface, correspond à l'intérieur une onde de même période. L'amplitude de cette onde décroît en progression géométrique avec la distance à la surface. La raison de cette progression

est proportionnelle à :

$$\sqrt{\pi \frac{c\rho}{K\tau}}.$$

En particulier, elle est en raison inverse de la racine carrée de la conductibilité K et de la période τ . L'influence d'une variation de température périodique à la surface se fait donc sentir d'autant moins loin que sa période est plus courte.

Pour le sol, la variation annuelle de température est à peine sensible à 40 mètres de la surface; la variation diurne ne se propage pas à plus de 2 mètres, *la précision des mesures restant la même.*

La théorie indique un rapport du même ordre :

$$\sqrt{365} = 19.$$

Pour un mur en brique, la profondeur à laquelle se fait sentir l'onde diurne est encore plus faible.

A une distance suffisante du sol, la température est donc la température annuelle moyenne. Il est donc possible de déterminer par une seule lecture la température annuelle moyenne d'une contrée.

¹ Nous avons déjà rencontré cette solution § 59 de la Première partie.

L'observation est surtout facile dans les pays tropicaux, où la différence des saisons est insignifiante et où la couche à partir de laquelle la température est pratiquement invariable se trouve très rapprochée du sol. Il y a cependant à signaler comme cause d'erreur l'accroissement des températures moyennes avec la profondeur; il intervient par conséquent un flux de chaleur en sens inverse.

Les formules montrent une différence de phase entre les variations périodiques de température pour les divers x . Tout se passe comme si l'effet thermique se propageait avec une vitesse :

$$V = \sqrt{\frac{K}{\pi\tau c\rho}}$$

Il est évident que cette vitesse croît quand la conductibilité augmente. D'après la formule, elle croît aussi quand la période diminue. A la limite, pour une période nulle, la vitesse de propagation est infinie; il est vrai qu'alors l'amortissement est lui aussi infini.

Le problème complet de la conductibilité terrestre est plus compliqué. On sait que la Terre se refroidit. Elle est d'ailleurs loin de pouvoir être assimilée à un corps homogène.

245. Surfaces isothermes entre deux cylindres concentriques : état permanent. — Un tube dont les rayons intérieur et extérieur sont R_0 et R_1 , est plongé dans un liquide à température constante T_1 et traversé par de la vapeur à la température T_0 . On demande le flux de chaleur à travers l'unité de longueur de la paroi latérale du tube, quand l'état permanent est atteint.

Les lignes de courant sont évidemment les rayons des sections droites du tube; les surfaces isothermes sont des cylindres concentriques au tube. Le flux de chaleur pour l'unité de longueur du tube et pour une surface cylindrique de rayon r , a pour expression :

$$Q = -2\pi rK \frac{dT}{dr}$$

Quand l'état permanent est atteint, l'équation : $\Delta^2 T = 0$, est satisfaite; elle exprime que le flux est conservatif : Q est indépendant de r . L'équation précédente s'intègre immédiatement :

$$T = -\frac{Q}{2\pi K} \log r + C.$$

Déterminons Q et C par les conditions aux limites : $T = T_0$ pour $r = R_0$; $T = T_1$ pour $r = R_1$; il vient pour le flux :

$$Q = \frac{2\pi K(T_0 - T_1)}{\log \frac{R_1}{R_0}}.$$

Nous retrouverons identiquement le même problème en Électricité à propos des condensateurs cylindriques et des pertes à travers l'enveloppe isolante des câbles sous-marins.

246. Barre cylindrique allongée dont la surface n'est pas imperméable à la chaleur : état permanent. — L'équation :

$$a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t},$$

n'est pas complète. Il faut écrire que de la chaleur se perd par la surface latérale. Pour simplifier, nous imaginons la section droite s de la barre assez petite pour qu'on puisse regarder la température comme constante en tous ses points; les surfaces isothermes sont des sections droites. Nous admettons que la chaleur perdue par rayonnement ou conduction à travers la surface latérale est proportionnelle à l'aire de cette surface et à l'excès de température sur le milieu extérieur (loi de Newton). Soit p le périmètre de la barre.

La quantité de chaleur qui entre, pendant le temps dt , dans le volume limité par deux plans x et $x + dx$, est : $Ksdx \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$; une partie produit l'échauffement : $c\rho sdx \frac{\partial T}{\partial t}$; l'autre $pdxK'T$ se perd par la surface extérieure. T représente ici l'excès de la température de la barre sur celle du milieu extérieur; K' est la *conductibilité externe*.

L'équation régissant le phénomène est :

$$Ks \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = c\rho s \frac{\partial T}{\partial t} + pK'T.$$

État permanent. — Si l'état permanent est atteint, $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{pK'}{sK} T = b^2 T.$$

Cette équation a pour intégrale générale :

$$T = Ae^{bx} + Be^{-bx}.$$

On détermine les constantes par la connaissance des températures, T_0 à l'un des bouts de la barre ($x=0$) et T_1 à l'autre bout ($x=l$) :

$$T_0 = A + B, \quad T_1 = Ae^{bl} + Be^{-bl}.$$

Laissons le cas général qui n'a pas d'intérêt pratique. *Supposons la barre suffisamment longue* : on peut admettre qu'une des extrémités reste à la température du milieu environnant; écrivons donc que pour l très grand, on a : $T_1 = 0$. Il vient nécessairement $A = 0$; l'excès de température est alors donné par l'équation très simple :

$$T = T_0 e^{-bx}.$$

Lorsque les distances x à l'extrémité chauffée varient en progression arithmétique, les températures varient en progression géométrique.

On peut déterminer expérimentalement (Cours de Seconde, § 205) la constante b , et par conséquent le rapport $K':K$. On aura les

valeurs relatives de K pour diverses barres en recouvrant la surface d'une même substance (noir de fumée), de manière à maintenir K' constant. Les conductibilités K sont alors en raison inverse de b^2 .

247. État variable avec refroidissement latéral. — Imaginons qu'une des extrémités de la barre cylindrique allongée et quasiment indéfinie du paragraphe précédent, subit des variations périodiques de température. On demande la loi de variation des températures dans les diverses sections droites. L'équation à appliquer est :

$$Ks \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = c\rho s \frac{\partial T}{\partial t} + pK'T,$$

que nous écrirons :

$$a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} + b^2 T,$$

en posant :

$$a^2 = \frac{K}{c\rho}, \quad b^2 = \frac{pK'}{c\rho s}.$$

Considérons l'un des termes de la série qui représente les variations périodiques de température d'une des extrémités de la barre :

$$\varphi(t) = T_0 \sin \omega t.$$

On vérifie aisément que le terme périodique correspondant à une distance x est :

$$T = T_0 e^{-\mu x} \sin(\omega t - \mu' x),$$

avec les conditions :

$$\mu\mu' = \frac{\omega}{2a^2} = \frac{\pi}{a^2\tau}; \quad \mu = \sqrt{\sqrt{\frac{b^4}{4a^4} + \frac{\pi^2}{a^4\tau^2}} + \frac{b^2}{2a^2}},$$

$$\mu' = \sqrt{\sqrt{\frac{b^4}{4a^4} + \frac{\pi^2}{a^4\tau^2}} - \frac{b^2}{2a^2}},$$

Si $b=0$, on a $\mu = \mu'$; c'est précisément ce qui a lieu dans le problème traité au § 244.

Voici dès lors comment on procède pour déterminer la conductibilité K , ou, ce qui revient pratiquement au même, la quantité a .

On impose à l'une des extrémités de la barre une température périodiquement variable, en faisant arriver autour d'elle successivement de l'eau chaude et de l'eau froide. On représente cette température imposée à l'origine ($x=0$) par une série que, pratiquement, on peut réduire à ses trois premiers termes :

$$T = T_0 \sin \omega t + T'_0 \sin(2\omega t - \beta') + T''_0 \sin(3\omega t - \beta'').$$

On détermine les températures à une distance l de l'origine; on les représente empiriquement par une formule dont les termes correspondent respectivement aux termes de la première série, puisque l'équation aux dérivées partielles est linéaire :

$$T = E \sin(\omega t - \epsilon) + E' \sin(2\omega t - \epsilon') + E'' \sin(3\omega t - \epsilon'').$$

Ce calcul préliminaire fait, reste à interpréter les résultats. D'après la théorie précédente, on a pour le premier terme :

$$E = T_0 e^{-\mu l}, \quad \varepsilon = \mu' l;$$

d'où μ et μ' , puis $\mu\mu'$ et enfin a^2 , en introduisant dans la formule la période $\tau = 2\pi : \omega$.

On peut répéter ce calcul pour le terme en 2ω , puis pour le terme en 3ω .

Si les expériences sont correctes et les calculs bien faits (en introduisant dans la formule qui donne a^2 en fonction de $\mu\mu'$ la période correspondant au terme employé, soit $\tau = 2\pi : 2\omega$ pour le deuxième terme, $\tau = 2\pi : 3\omega$ pour le troisième), on doit retrouver la même valeur pour a^2 et par conséquent pour K .

On prendra la moyenne des trois résultats.

248. Résultats expérimentaux. — Voici quelques conductibilités K dans le système CGS et *petite calorie*. C'est le nombre de *petites calories* qui traversent en une seconde un centimètre carré d'une surface isotherme, quand le taux de variation de la température normalement aux surfaces isothermes est d'un degré par centimètre :

CUIVRE	FER	ARGILE	ARGENT	PLOMB
0,92	0,163	0,0037	1,36	0,115.

Les mêmes méthodes sont applicables aux liquides, à la condition d'éviter les courants de *convection*. On s'arrangera, par exemple, pour que la colonne liquide soit verticale et limitée par deux plans horizontaux. Le plan chauffé sera toujours le plus élevé.

Les conductibilités des liquides sont généralement plus faibles que celles des solides. On a trouvé pour l'eau (en CGS) $K = 0,00155$. Ce coefficient est plus petit que celui de l'argile. C'est donc le plus souvent par *convection* que les liquides transmettent de la chaleur.

Le mercure a une conductibilité comparable à celle des autres métaux. Elle est voisine de 0,047.

249. Variation de l'entropie d'un corps du fait de la conductibilité. — En Thermodynamique, nous supposons toujours que la température du système est à chaque instant uniforme. Si la température n'est pas uniforme, nous considérons le système comme composé d'une infinité de systèmes infiniment petits. Pour chaque élément $d\omega$ du corps, nous définissons la variation dS de l'entropie comme le quotient de la quantité de chaleur reçue dans le temps dt par la température correspondante :

$$\frac{\partial S}{\partial t} dt = \frac{\partial Q}{\partial t} dt \frac{d\omega}{T},$$

pourvu que la modification de l'état de l'élément se fasse par voie réversible.

Sans nous appesantir sur les difficultés que présente alors l'application des principes, nous pouvons chercher ce que devient le quotient $dQ : T$ du fait des échanges spontanés de chaleur entre les divers éléments dont les températures sont différentes.

Pendant le temps dt chaque élément de volume $d\omega$ à la température T reçoit une quantité de chaleur :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} dt d\omega.$$

Le volume entier forme une infinité de systèmes infiniment petits; la variation pendant le temps dt du quotient de toutes les chaleurs reçues par les températures correspondantes est :

$$\frac{\partial A}{\partial t} dt = \iiint \frac{\partial Q}{\partial t} \frac{d\omega}{T} dt.$$

Appliquons les équations générales de la conductibilité du § 242.

$$\frac{\partial A}{\partial t} = c_p \iiint \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} d\omega = \iiint \frac{K}{T} \Delta^2 T d\omega.$$

Une intégration par parties donne aisément, en appelant λ, μ, ν les cosinus directeurs de la normale de la surface qui limite le volume, $\partial T : \partial n$ la dérivée de la température le long de la normale n , et dS l'élément d'aire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} &= K \iint \frac{dS}{T} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \mu \frac{\partial T}{\partial y} + \nu \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ &+ \iiint \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega. \end{aligned}$$

La première intégrale est la somme des quotients relatifs aux divers éléments de surface dS , du flux de chaleur qui *pénètre* à travers un élément de surface par la température de cet élément. On peut l'écrire :

$$K \iint \frac{dS}{T} \frac{\partial T}{\partial n}.$$

Son signe dépend du sens de l'écoulement à travers tous les éléments; elle peut être positive ou négative. Ainsi lorsque le volume considéré entoure un maximum absolu de température, la première intégrale est certainement négative.

La seconde intégrale est sûrement positive. Par conséquent, entourons d'une enceinte imperméable à la chaleur un corps dans l'intérieur duquel l'équilibre de température n'est pas établi, la première intégrale étant alors nulle, la seconde toujours positive, A croît certainement. La somme des quotients $dQ : T$ pour tous les éléments du corps considéré augmente en vertu des échanges spontanés de chaleur. Si on désigne par *entropie* du corps la quantité A , il résulte de ce raisonnement que l'entropie tend vers un maximum.

Corps anisotropes.
(Égalité symétrique.)

250. **Généralisation pour les corps anisotropes.** — Soient u , v , w les composantes du vecteur mesurant la vitesse d'écoulement de la chaleur à travers trois éléments de surface passant par un point P et respectivement normaux aux axes de coordonnées. Le flux dQ à travers un élément dS passant par le point P, et dont la normale est définie par les cosinus directeurs λ , μ , ν , a pour expression, quel que soit le milieu :

$$dQ = (u\lambda + v\mu + w\nu)dSdt.$$

Nous admettrons que dans le milieu anisotrope considéré, il existe toujours trois directions rectangulaires que nous prendrons pour axes de coordonnées, et pour lesquelles on peut poser :

$$u = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x}, \quad v = -K_2 \frac{\partial T}{\partial y}, \quad w = -K_3 \frac{\partial T}{\partial z};$$

K_1 , K_2 , K_3 mesurent les conductibilités principales.

Les milieux anisotropes auxquels l'hypothèse précédente s'applique, possèdent par définition l'égalité symétrique.

Prenons pour axes, non les axes principaux, mais des axes quelconques faisant avec les premiers des cosinus directeurs : α_1 , β_1 , γ_1 ; α_2 , β_2 , γ_2 ; α_3 , β_3 , γ_3 . Les flux suivant ces axes seraient :

$$\begin{aligned} u &= \mathfrak{A}_1 \frac{\partial T}{\partial x} + \mathfrak{B}_3 \frac{\partial T}{\partial y} + \mathfrak{B}_2 \frac{\partial T}{\partial z}, \\ v &= \mathfrak{B}_3 \frac{\partial T}{\partial x} + \mathfrak{A}_2 \frac{\partial T}{\partial y} + \mathfrak{B}_1 \frac{\partial T}{\partial z}, \\ w &= \mathfrak{B}_2 \frac{\partial T}{\partial x} + \mathfrak{B}_1 \frac{\partial T}{\partial y} + \mathfrak{A}_3 \frac{\partial T}{\partial z}. \end{aligned}$$

Les six coefficients \mathfrak{A} et \mathfrak{B} sont donnés en fonction de K_1 , K_2 , K_3 , par les relations :

$$\begin{aligned} -\mathfrak{A}_1 &= \alpha_1^2 K_1 + \beta_1^2 K_2 + \gamma_1^2 K_3, \\ -\mathfrak{B}_1 &= \alpha_2 \alpha_3 K_1 + \beta_2 \beta_3 K_2 + \gamma_2 \gamma_3 K_3; \end{aligned}$$

et de même pour \mathfrak{A}_2 , \mathfrak{A}_3 et pour \mathfrak{B}_2 , \mathfrak{B}_3 , par permutations circulaires.

Telle est l'hypothèse très simple et très générale qu'il suffit de développer.

On trouve immédiatement l'équation indéfinie aux dérivées partielles de la température. Considérons un parallélépipède de côtés dx , dy , dz ; écrivons que ce qui entre dans ce parallélépipède produit un échauffement. Quel que soit le système d'axes rectangulaires choisi, le même raisonnement s'applique et l'on a :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = -c\rho \frac{\partial T}{\partial t}.$$

En particulier, quand on prend pour axes les axes principaux, il vient :

$$K_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_2 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_3 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (3'')$$

251. Problème du mur dans les corps anisotropes. Conductibilité normale. — Admettons que les surfaces isothermes sont des plans parallèles quelconques par rapport aux plans principaux. Soient α, β, γ les cosinus directeurs de leur normale commune :

$$T = -\delta(\alpha x + \beta y + \gamma z) + T_0.$$

La surface isotherme qui passe par l'origine a pour cote T_0 .

Soit D la distance à l'origine d'un des plans isothermes; on a :

$$D = \alpha x + \beta y + \gamma z; \quad T = -\delta D + T_0, \quad D = (T_0 - T) : \delta.$$

Soient deux plans isothermes dont les distances à l'origine sont D_1 et D_2 , et dont les températures sont T_1 et T_2 ; on a :

$$\delta = -\frac{T_1 - T_2}{D_1 - D_2}.$$

δ est le taux de variation de la température dans la direction normale aux surfaces isothermes.

Appliquons l'hypothèse générale et cherchons le flux pendant le temps dt à travers l'aire dS d'une des surfaces isothermes; on a :

$$u = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x} = \delta K_1 \alpha,$$

$$v = -K_2 \frac{\partial T}{\partial y} = \delta K_2 \beta,$$

$$w = -K_3 \frac{\partial T}{\partial z} = \delta K_3 \gamma;$$

$$dQ = \delta(K_1 \alpha^2 + K_2 \beta^2 + K_3 \gamma^2) dS dt.$$

Par analogie avec les corps isotropes, on peut poser :

$$dQ = -K \frac{T_1 - T_2}{D_1 - D_2} = K \delta; \quad K = K_1 \alpha^2 + K_2 \beta^2 + K_3 \gamma^2:$$

K est le coefficient de conductibilité apparent normalement aux plans isothermes, c'est-à-dire suivant la ligne de pente des températures; il est variable suivant la direction de ces plans.

Le vecteur u, v, w n'est pas normal aux surfaces isothermes; la direction de ce vecteur, c'est-à-dire du flux calorifique, fait avec la normale un angle θ donné par la relation :

$$\cos \theta = \frac{u\alpha + v\beta + w\gamma}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \frac{\delta K}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}.$$

252. Cylindres très minces. Conductibilité dans le sens du courant. — Nous pouvons définir un coefficient de conductibilité

K' suivant le sens du courant : il est donné par le quotient du flux $\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ par le taux de variation de la température dans cette direction. Or ce taux est évidemment égal à $\delta \cos \theta$; il est plus petit sur une oblique faisant avec la normale un angle θ , que sur cette normale, dans le rapport des longueurs de la normale à l'oblique. Le coefficient de conductibilité K' dans le sens du courant est donc :

$$K' = \frac{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}{\delta \cos \theta} = \frac{\delta K}{\cos \theta} \frac{1}{\delta \cos \theta} = \frac{K}{\cos^2 \theta}, \quad K = K' \cos^2 \theta.$$

Calculons K' en fonction des cosinus directeurs α' , β' , γ' de la direction du courant. On trouve aisément :

$$\frac{1}{K'} = \frac{\cos^2 \theta}{K} = \frac{\alpha'^2}{K_1} + \frac{\beta'^2}{K_2} + \frac{\gamma'^2}{K_3}.$$

Dans un cylindre de très faible section, taillé dans un milieu homogène, les lignes de courant sont nécessairement parallèles aux génératrices, autant du moins qu'on peut considérer la surface comme imperméable à la chaleur. C'est donc le coefficient K' qui intervient. Le flux est égal au produit de K' par l'aire de la section droite et par le taux de variation de la température le long de l'axe du cylindre.

Les cosinus directeurs α' , β' , γ' de cet axe sont déterminés par la taille; les cosinus directeurs α , β , γ de la normale aux surfaces planes isothermes, qui ne sont pas des sections droites, sont donnés par les

relations :

$$\frac{\alpha'}{K_1 \alpha} = \frac{\beta'}{K_2 \beta} = \frac{\gamma'}{K_3 \gamma}.$$

253. Source de chaleur punctiforme à l'intérieur d'un corps isotrope ou anisotrope indéfini. Forme des surfaces isothermes. — Prenons pour axes de coordonnées les directions principales.

Il est facile de vérifier qu'il existe un état permanent satisfaisant à l'équation générale :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = K_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_2 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_3 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0,$$

quand les surfaces isothermes ont pour équation :

$$T = \frac{-\delta}{\sqrt{\frac{x^2}{K_1} + \frac{y^2}{K_2} + \frac{z^2}{K_3}}} + T_0.$$

Dans cette hypothèse, la température est constante sur les ellipsoïdes concentriques et homothétiques :

$$\frac{x^2}{K_1} + \frac{y^2}{K_2} + \frac{z^2}{K_3} = R^2 = \frac{\delta}{T_0 - T}.$$

Elle varie de ∞ pour l'origine à la valeur T_0 pour une distance très grande de l'origine. Il est clair que dans la réalité on n'aura

jamais à considérer les surfaces qu'à une distance suffisante de l'origine pour que la valeur ∞ n'intervienne pas. Pour les corps isotropes, les surfaces isothermes deviennent des sphères.

Calculons les dérivées de T par rapport à x, y, z ; on a :

$$u = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{x\delta}{R^3}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = -K_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\delta}{R^3} - \frac{3\delta}{R^5} \frac{x^2}{K_1};$$

et des formules analogues pour les autres dérivées.

Outre la vérification immédiate de la proposition énoncée, on tire de ces formules la relation :

$$\frac{u}{x} = \frac{v}{y} = \frac{w}{z}.$$

Le flux de chaleur en un point se fait suivant la direction même du rayon vecteur qui part de la source ponctuelle et aboutit en ce point. Les tubes de flux sont des cônes qui ont la source pour sommet.

Le flux est évidemment conservatif à l'intérieur de ces cônes. Soit en effet α', β', γ' , la direction moyenne des génératrices d'un cône infiniment petit d'angle solide $d\omega$; le flux à travers une section droite, à la distance r de l'origine, est :

$$(u\alpha + v\beta + w\gamma)r^2 d\omega = \frac{\delta r^3 d\omega}{R^3} = \frac{\delta d\omega}{\left(\frac{\alpha'^2}{K_1} + \frac{\beta'^2}{K_2} + \frac{\gamma'^2}{K_3}\right)^{\frac{3}{2}}},$$

quantité qui dépend seulement de la direction α', β', γ' , mais non de la distance r .

Pour étudier la conductibilité des cristaux, on applique généralement la méthode suivante. La substance est taillée en lame mince, aussi étendue que possible. On la perce d'un petit trou à travers lequel on fait passer un fil que l'on chauffe par un courant électrique. La lame est couverte d'une mince couche de cire, qui fond jusqu'à une distance variable suivant la direction; la courbe limitant la cire fondue est une isotherme : elle est généralement elliptique. Il n'est pas tout à fait exact d'assimiler cette courbe à l'intersection, par un plan parallèle à la lame, des ellipsoïdes qu'on vient de déterminer. Ici le milieu n'est pas indéfini, et le refroidissement extérieur intervient. Toujours est-il que la symétrie du cristal est indiquée par la forme et la direction de l'ellipse; elle se réduit à un cercle quand la droite normale à la lame est un axe de révolution des ellipsoïdes trouvés plus haut.

Nous ne pouvons indiquer ici le classement des cristaux en systèmes; nous renvoyons à la Sixième partie de ce Cours.

254. Ellipsoïde des conductibilités. — L'ellipsoïde qui définit les surfaces isothermes dans le cas particulier du § 253, joue un rôle plus général et très important.

Reprenons le problème précédent et calculons le *coefficient de conductibilité* K' suivant le sens du courant, coefficient déjà défini au § 252.

Écrivons que le flux de chaleur suivant le rayon vecteur est égal au produit de K' par l'aire $r^2 d\omega$ et par le taux de variation de la température le long du rayon vecteur :

$$K' \frac{\partial T}{\partial r} r^2 d\omega = \frac{\delta r^2 d\omega}{R^3}, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \beta \frac{\partial T}{\partial y} + \gamma \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\delta}{rR};$$

$$K' = \frac{\delta r}{R^3} : \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{r^3}{R^2}, \quad \frac{1}{K'} = \frac{\alpha'^2}{K_1} + \frac{\beta'^2}{K_2} + \frac{\gamma'^2}{K_3}.$$

Il est bien évident *a priori* qu'entre deux ellipsoïdes isothermes très rapprochés, tout se passe comme si l'on avait affaire à des éléments de surfaces isothermes planes. On devait donc retrouver, suivant le rayon vecteur *le long duquel se produit le flux*, le coefficient K' défini plus haut.

Mais on peut aller plus loin. Considérons l'ellipsoïde :

$$A = \frac{x^2}{K_1} + \frac{y^2}{K_2} + \frac{z^2}{K_3},$$

que nous appellerons *ellipsoïde des conductibilités*. Cherchons la relation entre les cosinus directeurs α' , β' , γ' , du rayon vecteur en un point x_1 , y_1 , z_1 , et les cosinus directeurs α , β , γ de la normale au plan tangent en ce point. Le plan tangent a pour équation :

$$\frac{xx_1}{K_1} + \frac{yy_1}{K_2} + \frac{zz_1}{K_3} = A.$$

On a évidemment :

$$\frac{\alpha'}{x_1} = \frac{\beta'}{y_1} = \frac{\gamma'}{z_1}, \quad \frac{\alpha}{\left(\frac{x_1}{K_1}\right)} = \frac{\beta}{\left(\frac{y_1}{K_2}\right)} = \frac{\gamma}{\left(\frac{z_1}{K_3}\right)}; \quad \frac{\alpha'}{K_1 \alpha} = \frac{\beta'}{K_2 \beta} = \frac{\gamma'}{K_3 \gamma};$$

relation déjà obtenue au § 252.

Soit dans un milieu des surfaces isothermes planes : pour trouver la direction du courant correspondant, traçons dans le milieu, avec un centre quelconque, un des ellipsoïdes des conductibilités. Donnons-lui des dimensions telles qu'il soit tangent à l'un des plans isothermes. *La direction du courant est celle de la droite qui joint le centre de l'ellipsoïde au point de contact*. Les cosinus directeurs α' , β' , γ' du courant étant ainsi déterminés, le coefficient de conductibilité suivant le courant est égal à :

$$\frac{1}{K'} = \frac{\alpha'^2}{K_1} + \frac{\beta'^2}{K_2} + \frac{\gamma'^2}{K_3}.$$

Corps anisotropes.

(Existence des coefficients rotationnels.)

255. Introduction des coefficients rotationnels. — Les équations générales linéaires reliant le flux u, v, w aux dérivées partielles $\frac{\partial T}{\partial(x, y, z)}$, ont généralement neuf coefficients distincts pour un système d'axes trirectangles quelconques. Par un choix convenable des axes, on peut toujours les ramener à la forme suivante :

$$\begin{aligned} u &= -K_1 \frac{\partial T}{\partial x} - \rho_3 \frac{\partial T}{\partial y} + \rho_2 \frac{\partial T}{\partial z}, \\ v &= \rho_3 \frac{\partial T}{\partial x} - K_2 \frac{\partial T}{\partial y} - \rho_1 \frac{\partial T}{\partial z}, \\ w &= -\rho_2 \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_1 \frac{\partial T}{\partial y} - K_3 \frac{\partial T}{\partial z}; \end{aligned}$$

les axes de coordonnées sont alors les *directions principales*.

L'hypothèse faite au § 250 revient à poser $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 0$; on dit alors que *les coefficients rotationnels sont nuls ou que l'égalité est symétrique*.

L'hypothèse générale est nécessaire pour expliquer certains phénomènes électriques (phénomène de Hall), et aussi la variation des isothermes sous l'influence d'un champ. Cherchons ses conséquences.

Pour ne pas compliquer les calculs, nous supposons que le conducteur est une lame mince passant par deux des directions principales, et nous nous limiterons à l'étude de l'état permanent. Les équations se simplifient; posons $\rho_3 = \rho$, il vient :

$$u = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x} - \rho \frac{\partial T}{\partial y}, \quad v = \rho \frac{\partial T}{\partial x} - K_2 \frac{\partial T}{\partial y}.$$

La condition de continuité donne en tout point :

$$-\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) = K_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_2 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0.$$

256. Cas d'une lame mince allongée. — Les grandes dimensions de la lame sont dirigées suivant l'une des directions principales, Ox par exemple. Les lignes isothermes ont pour équation :

$$T = -\delta(\alpha x + \beta y) + T_0.$$

Écrivons que le flux v est nul, l'écoulement étant nécessairement parallèle à la longueur, dès qu'on est à quelque distance des extrémités :

$$v = \delta(-\rho\alpha + K_2\beta) = 0, \quad \text{tg } \theta = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\rho}{K_2};$$

θ est l'angle que fait la normale à la ligne isotherme avec la longueur de la lame; θ s'annule évidemment pour $\rho=0$, puisque Ox est par hypothèse une direction principale de la lame.

APPLICATIONS. — I. *Rotation des isothermes dans un champ magnétique.* — On se sert d'une lame de bismuth. Hors d'un champ magnétique ce corps est isotrope : les lignes isothermes sont des sections droites AB. Un champ magnétisant normal à la lame et tel que le courant, qui est censé le produire, soit dirigé dans le sens des flèches, produit deux phénomènes :

1^o une rotation des lignes isothermes qui prouve la création d'un coefficient ρ ;

2^o un déplacement de ces isothermes qui correspond à la diminution de la conductibilité K . On peut admettre que même sous l'influence du champ : $K_1=K_2=K$: la condition imposée au début de ce paragraphe est donc toujours satisfaite.

Si on renverse le champ, la rotation θ se fait naturellement en sens inverse.

II. *Rotation des lignes équipotentiellles dans un champ magnétique. Phénomène de Hall.* — L'expérience est très analogue. Lorsque le

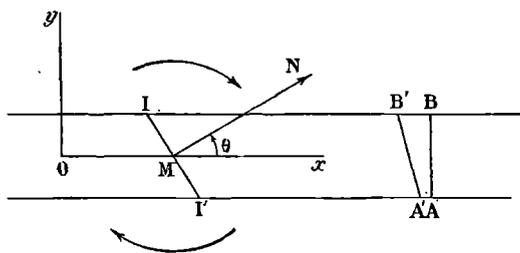


Fig. 63.

courant passe dans la lame mince, tant qu'aucun champ n'est excité, les points A et B d'une section droite sont au même potentiel. On les relie aux bornes d'un galvanomètre; celui-ci reste au zéro. Excitons un champ normal intense : la déviation permanente du galvano-

mètre montre que les points A et B ne restent pas au même potentiel.

La rotation des lignes équipotentiellles est sensiblement proportionnelle à l'intensité du champ. Pour le bismuth elle est particulièrement grande et peut atteindre plusieurs degrés.

Dans l'or, l'argent, le nickel et le bismuth, elle est en sens inverse du courant magnétisant; elle est dans le sens du courant magnétisant pour le fer et le cobalt.

Nous reviendrons dans le Cours d'Électricité et de Magnétisme sur les conséquences de ces phénomènes au point de vue de la symétrie du champ magnétique. Disons seulement qu'ils amènent à attribuer à ce champ la symétrie d'un cylindre tournant, c'est-à-dire d'un vecteur axial.

257. Cas d'un plan indéfini. Source de chaleur ou d'électricité punctiforme unique. — Supposons : $K_1 = K_2$. Les surfaces isothermes sont, *comme pour les milieux isotropes*, des circonférences ayant la source pour centre et satisfaisant à l'équation :

$$T = -T_0 \log r,$$

où r est la distance à l'origine.

On tire immédiatement de là, pour le point dont les coordonnées sont x, y :

$$-\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_0 x}{r^2}, \quad -\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{T_0 y}{r^2};$$

$$u = \frac{T_0}{r^2} (Kx + \rho y), \quad v = \frac{T_0}{r^2} (-\rho x + Ky).$$

Considérons la ligne de flux qui passe par le point x, y . Par définition la direction de sa tangente est celle du vecteur u, v ; son équation différentielle est donc :

$$\frac{dx}{Kx + \rho y} = -\frac{dy}{-\rho x + Ky}.$$

On vérifie aisément qu'en coordonnées polaires (r, θ) et sous forme finie, la ligne de flux a pour équation :

$$\theta = \theta_0 - \frac{\rho}{K} \log r.$$

Les lignes de flux sont des spirales logarithmiques, qui se réduisent naturellement à des droites quand on fait $\rho = 0$. Elles tournent d'autant plus vite que ρ est plus grand et K plus petit.

On peut réaliser expérimentalement ce cas en prenant une plaque chauffée en un point par un fil qui la traverse; elle doit être ou bien indéfinie, ou bien limitée par un cercle maintenu à température constante.

S'il s'agit de conductibilité électrique, le fil amène le courant et la plaque est limitée par un cercle équipotentiel.

Pour obtenir la symétrie ici étudiée, on doit créer un champ magnétique uniforme, normal à la plaque et suffisamment intense.

Pour simplifier le calcul, nous posons $K_2 = K_1 = K$.

Si $K_2 \geq K_1$, les courbes de niveau sont des ellipses concentriques, semblables, indépendantes du coefficient ρ . Les lignes de flux sont analogues à des spirales logarithmiques.

258. Cas d'une plaque indéfinie. Deux sources de chaleur ou d'électricité. — Soient deux sources égales et de signes contraires placées en deux points O et O' . Supposons : $K_1 = K_2$.

On obtient une solution de l'équation de continuité, en additionnant les solutions qui conviennent à chacune des sources :

$$T = T_0(\log r_1 - \log r_2) = T_0 \log \frac{r_1}{r_2}.$$

Telle est, en coordonnées bipolaires d'origines O et O' , l'équation des surfaces équipotentielles ou isothermes, suivant le problème traité. Ce sont des circonférences dont les centres sont sur la droite OO' et qui admettent pour axe radical la droite PP' normale à OO' en son milieu.

Si le terme rotationnel était nul, si par conséquent la plaque était isotrope, les lignes de courant formeraient un second faisceau de cercles orthogonaux aux premiers et passant par les points O et O' .

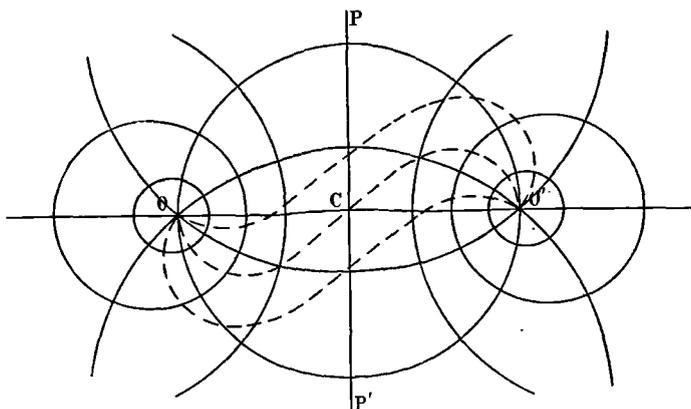


Fig. 61.

Quand le terme rotationnel n'est pas nul, on trouve que les lignes de courant sont des courbes à inflexion marquées en pointillé dans la figure.

Considérons, par exemple, celle qui passe par le milieu C de la droite OO' et qui admet ce point comme centre. Si ρ est nul, elle se confond avec la droite OO' ; à mesure que ρ croît, elle part des points O et O' suivant des directions qui font avec OO' des angles de plus en plus grands.

259. — Possibilité d'existence des coefficients rotationnels dans la conductibilité thermique des cristaux. — L'expérience n'a pas encore décidé s'il était nécessaire d'introduire les coefficients rotationnels pour rendre compte des phénomènes de conductibilité dans les cristaux. Il est d'abord certain que, dans un grand nombre de cas, ils sont incompatibles avec la symétrie même du cristal. Leur existence est possible dans un certain nombre d'autres cas, mais elle n'est pas démontrée. Après avoir étudié les symétries d'une manière générale, nous chercherons à quelles conditions les termes rotationnels peuvent être conservés sans contradiction.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I

Énoncé et traduction mathématique des deux principes fondamentaux.

§	1. Définition complète d'un corps.	3
§	2. Travail effectué dans une transformation	4
§	3. Transformations réversibles et irréversibles.	5
§	4. Équation thermique.	5
§	5. Définition des isothermes et des adiabatiques.	7
§	6. Remarque sur les chaleurs spécifiques.	7
§	7. Énoncé du principe de l'équivalence. Énergie interne	8
§	8. Expression analytique du principe de l'équivalence.	9
§	9. Énoncé du principe de Carnot. Entropie.	10
§	10. Expression analytique du principe de Carnot.	11
§	11. Lignes isentropiques. Cycles de Carnot.	11
§	12. Transformations isothermes. Potentiels thermodynamiques.	12
§	13. Principe réagissant les réactions isothermes. Principe du travail maximum.	14
§	14. Propriétés des dérivées du potentiel thermodynamique à pression constante.	14
§	15. Définition des coefficients de dilatation et de compressibilité.	15
§	16. Expression analytique des principes dans le cas de deux variables indépendantes. Formules fondamentales dans le cas où les forces extérieures se réduisent à une pression uniforme	16
§	17. Application. Relation entre les coefficients de dilatation et les phénomènes thermiques.	17
§	18. Échauffement dû à l'allongement d'une barre ou d'un fil.	18
§	19. Calcul de la chaleur spécifique à volume constant.	18
§	20. Expression générale des chaleurs spécifiques.	19
§	21. Expression générale de l'énergie interne d'un corps (Kirchhoff).	21
§	22. Détermination de l'échelle absolue des températures à l'aide d'une échelle quelconque.	22

CHAPITRE II

Propriétés des gaz.

23.	Définition du gaz parfait.	24
24.	Expression de l'énergie interne, de l'entropie, des potentiels thermodynamiques	25
25.	Adiabatique des gaz parfaits	26
26.	Refroidissement dans la détente adiabatique	26
27.	Exemple numérique. L'énergie emmagasinée dans un réservoir d'air comprimé.	27
28.	Transformation d'un gaz suivant un parcours irréversible.	28
29.	Écoulement des gaz. Généralisation du théorème de Bernoulli.	29
30.	Détente d'un gaz sans introduction ni soustraction de chaleur.	30
31.	Conséquences de la formule correctement interprétée.	31
32.	Application de la formule de l'écoulement des gaz. Comparaison avec la théorie cinétique.	32

Gaz réels.

33.	Insuffisance de l'équation $pv = RT$	33
34.	Formule de Clausius	34
35.	Détente d'un gaz réel sans travail extérieur.	37
36.	Expérience de Joule et L. Kelvin pour mettre en évidence la variation de l'énergie interne quand le volume varie	38
37.	Application numérique. Calcul pour l'acide carbonique.	39
38.	Machine de Linde.	40
39.	Détermination expérimentale du rapport $\gamma = C : c$	42
40.	Résultats expérimentaux.	44
41.	États correspondants. Équation de Van der Waals.	45
42.	Formules plus générales.	47
43.	Comparaison des corps dans des conditions correspondantes.	48

Dissociation des systèmes gazeux homogènes.
Densités des vapeurs.

44.	Hypothèses fondamentales.	49
45.	Condition d'équilibre	50
46.	Expression de la chaleur de formation à volume constant.	51
47.	Déplacement de l'équilibre par variation de température à volume constant	51
48.	Gaz formé sans condensation. Acide iodhydrique	53
49.	Gaz formé avec condensation. Densités de vapeur anormales.	54
50.	Vapeur de perchlorure de phosphore.	54
51.	Densité du peroxyde d'azote	56
52.	Étude de la densité de vapeur de corps simples.	58
53.	Vitesse de réaction à température constante.	58

Dissociation des systèmes hétérogènes.

54.	Conditions d'équilibre à pression constante.	59
55.	Vérifications	60
56.	Autres formes de l'équation d'équilibre.	61

CHAPITRE III

Règle des phases.

§ 57. Phases et composants	62
§ 58. Relations entre les masses des composants et les masses des phases. Conditions générales d'équilibre.	63
§ 59. Variance d'un système	64
§ 60. Calcul de la masse des phases.	65
§ 61. Systèmes plurivariants	65
§ 62. Systèmes bivariants.	66
§ 63. Systèmes univariants.	66
§ 64. Systèmes invariants.	66
§ 65. Système à variance négative.	67

Systèmes univariants et invariants.

§ 66. Conditions d'équilibre entre deux phases d'un même corps pur. . .	67
§ 67. Chaleur de passage de l'état 1 à l'état 2, à température constante. .	68
§ 68. Grandeur relative des volumes spécifiques	69
§ 69. Formule de Clapeyron.	70
§ 70. Chaleurs spécifiques le long de la courbe d'équilibre. Expression de l'entropie.	71
§ 71. Chaleurs spécifiques au voisinage de la courbe d'équilibre.	71
§ 72. Expression de l'énergie interne.	73
§ 73. Équilibre entre la phase solide 1 et la phase liquide 2 d'un corps pur.	74
§ 74. Équilibre entre la phase liquide 1 et la phase vapeur 2 d'un corps pur.	75
§ 75. Équilibre entre deux phases solides du même corps pur. Dimorphisme de l'iodure d'argent.	75
§ 76. Existence du point triple	75
§ 77. Formules de Kirchhoff	76
§ 78. Application numérique	77

États vitreux et cristallisés.

§ 79. État vitreux. État cristallisé.	78
§ 80. Hypothèse de Tammann.	79
§ 81. Étude expérimentale de la courbe qui limite les régions	80
§ 82. Pouvoir de cristallisation et vitesse de cristallisation des liquides surfondus.	81

CHAPITRE IV

Étude du système univariant formé par un liquide et sa vapeur.

§ 83.	Formules empiriques pour représenter, en fonction de la température T , la pression p d'équilibre du liquide (phase 1) et de la vapeur (phase 2).	83
§ 84.	Étude expérimentale des volumes spécifiques.	84
§ 85.	États correspondants.	85
§ 86.	Étude thermique du système liquide-vapeur. Position du problème.	86
§ 87.	Application de la formule de Van der Waals.	86
§ 88.	Chaleur spécifique d'un liquide.	87
§ 89.	Forme générale de la chaleur de vaporisation L en fonction de la température.	88
§ 90.	Étude expérimentale de L .	88
§ 91.	Chaleur latente interne. Chaleur totale de vaporisation.	89
§ 92.	Application de la formule de Clapeyron. Calcul de L .	89
§ 93.	Calcul des chaleurs spécifiques m_1 et m_2 sur la courbe de saturation.	90
§ 94.	Adiabatiques du système liquide-vapeur.	91
§ 95.	Expériences de Hirn.	92
§ 96.	Adiabatiques de la vapeur d'eau à l'intérieur de la courbe de saturation.	93
§ 97.	Calcul d'une détente.	94
§ 98.	Formule empirique représentant les adiabatiques de la vapeur d'eau saturée.	95
§ 99.	Travail pendant la détente adiabatique.	95
§ 100.	Fonctionnement de la machine de Linde.	96
§ 101.	Influence de la forme de la surface libre du liquide sur la tension d'équilibre.	97
§ 102.	Généralisation de la formule.	98
§ 103.	Condensation de la vapeur d'eau par une détente adiabatique.	99

CHAPITRE V

Étude des dissolutions.

§ 104.	Généralisation des phénomènes ordinaires de dissolution. Alliages.	101
§ 105.	Remarques sur la sursaturation.	103
§ 106.	Chaleur de dissolution.	104
§ 107.	Chaleur de dilution.	105
§ 108.	Relation entre la chaleur de dissolution et la chaleur de dilution.	105
§ 109.	Résultats expérimentaux.	106
§ 110.	Tensions de vapeur des dissolutions.	107

§ 111. Distinction des deux faisceaux de courbes qui peuvent représenter les tensions de vapeur des solutions non saturées. 109

§ 112. Relation entre le retard de congélation et la diminution de tension de vapeur. 110

§ 113. Chaleur de vaporisation du dissolvant en fonction des variations de la tension de la dissolution, quand la température croît. 111

§ 114. Relation entre la chaleur de dilution et la chaleur de vaporisation. . . 112

§ 115. Application de l'équation de Clapeyron. 113

§ 116. Relation entre la chaleur totale de dissolution et les chaleurs de vaporisation. 114

Deux sels dans le même solvant.

§ 117. Solubilité de deux sels sans action réciproque dans le même solvant. 115

§ 118. Solubilité de deux sels pouvant donner un sel double. 116

§ 119. Solubilité de deux sels formant des cristaux mixtes. Solutions solides 117

§ 120. Cristaux mixtes fondus en présence du liquide mixte correspondant. 119

Mélanges de deux liquides.

§ 121. Solubilité réciproque 120

§ 122. Miscibilité complète. 121

§ 123. Tension de vapeur des mélanges 122

§ 124. Distillation à température constante. 123

§ 125. Distillation à pression constante. 123

§ 126. Tensions de vapeur dans le cas de la solubilité réciproque. 124

Dissolution des gaz.

§ 127. Dissolution des gaz. 125

§ 128. Cas des fortes pressions. 126

§ 129. Sursaturation. 126

§ 130. Congélation des dissolutions gazeuses. 127

§ 131. Condensation des gaz par les corps poreux. 127

§ 132. Chaleur de dissolution des gaz. 127

CHAPITRE VI

Hypothèse de la dissociation en ions. Pression osmotique.

Conductibilité des électrolytes.

§ 133. Hypothèse de la dissociation des molécules en leurs ions 129

§ 134. Nature et nombre des ions. Ions polyvalents, ions complexes. 130

§ 135. Résistance des électrolytes. 131

§ 136. Expression de la résistance 131

§ 137. Changement de concentration de l'électrolyte au niveau des électrodes. Détermination des nombres de transport U et V. 133

§ 138. Conductivité moléculaire λ . Conductivité limite λ_{∞} 134

§ 139. Résultats numériques.	134
§ 140. Variation de la résistance avec la température.	135
§ 141. Calcul du frottement.	135

Pression osmotique.

§ 142. Parois semi-perméables. Pression osmotique.	136
§ 143. Réalisation effective des parois hémiperméables.	137
§ 144. Application aux solutions de l'équation générale de Clapeyron.	138
§ 145. Solutions très étendues. Détermination de la fonction $\pi = f(v, T)$	138
§ 146. Coefficient de la formule $pv = iRT$	139
§ 147. Expression du travail osmotique dans une transformation isothermique.	140
§ 148. Tension de vapeur des dissolutions.	142
§ 149. Élévation du point d'ébullition des dissolutions. Tonométrie.	144
§ 150. Abaissement du point de congélation. Cryoscopie.	145
§ 151. Relation entre la chaleur totale de dissolution et la variation de solubilité avec la température.	146
§ 152. Application de la loi de Van t'Hoff.	147
§ 153. Variation de la solubilité avec la grosseur des grains.	148
§ 154. Interprétation du coefficient i de Van t'Hoff.	149
§ 155. Emploi des membranes végétales comme parois hémiperméables. Solutions isotoniques.	150
§ 156. Équilibre entre les ions et les molécules non dissociées.	151
§ 157. Solutions isoioniques	152
§ 158. Modification faite par l'addition d'un ion à l'équilibre entre les ions et les molécules non dissociées.	153
§ 159. Énergie d'ionisation des molécules.	153
§ 160. Diffusion.	154
§ 161. Relation entre la diffusion et la pression osmotique. Évaluation du frottement	155
§ 162. Diffusion des électrolytes.	156

CHAPITRE VII

Piles considérées comme des machines thermiques.

§ 163. Plan de cette étude.	157
-------------------------------------	-----

Théorie thermodynamique de la pile.

§ 164. Hypothèse fondamentale (Helmholtz).	158
§ 165. Relation entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque.	159
§ 166. Remarque sur le principe du travail maximum.	160
§ 167. Influence des variations de pression.	160
§ 168. Influence des variations de température.	161
§ 169. Remarques sur le rôle des piles. Voltamètres.	162

Piles thermoélectriques.

§ 170. Différence de potentiel des corps au contact.	162
§ 171. Passage d'une quantité d'électricité à travers une surface de contact.	163

§ 172. Circuit composé d'un métal unique à des températures différentes et variant d'une manière continue.	164
§ 173. Températures variant d'une manière discontinue.	165
§ 174. Circuit composé de plusieurs métaux différents à la même température formant une chaîne fermée.	166
§ 175. Expression de la force électromotrice totale E_{12}^{AB} pour un couple de métaux A et B dont les contacts sont aux températures T_1 et T_2	166
§ 176. Représentation des forces électromotrices E des couples thermoélectriques	168
§ 177. Ordre de grandeur des forces électromotrices thermoélectriques.	169
§ 178. Absorption de chaleur aux surfaces de contact. Phénomène de Peltier.	170
§ 179. Application du principe de Carnot.	171
§ 180. Discussion du résultat précédent.	172
§ 181. Hypothèses les plus simples sur la forme des fonctions précédemment utilisées. Vérifications expérimentales.	174

Force électromotrice de contact dans les circuits non complètement métalliques.

§ 182. Expérience de Volta.	175
§ 183. Résultat des expériences.	176
§ 184. Rôle du diélectrique dans l'expérience de Volta.	177
§ 185. Conséquences de l'existence des forces électromotrices entre un métal et un diélectrique.	178
§ 186. Mesure des forces électromotrices vraies.	179
§ 187. Égalisation du potentiel de deux corps sans contact matériel.	180
§ 188. Application à la mesure des différences apparentes entre deux liquides.	181

CHAPITRE VIII

Forces électromotrices entre une électrode et un électrolyte.

§ 189. Capacité de polarisation.	183
§ 190. Lois régissant les capacités de polarisation	185
§ 191. Modification de la surface de contact produite par polarisation. Variation de la constante capillaire	185
§ 192. Assimilation à un condensateur	187
§ 193. Expériences prouvant l'exactitude des déductions précédentes	189

Application de la théorie des ions au calcul des forces électromotrices de contact.

§ 194. Tension de dissolution d'un métal. Différence de potentiel entre un métal et un liquide (Nernst).	190
§ 195. Différence de potentiel au contact de deux dissolutions inégalement concentrées.	191
§ 196. Pile formée d'électrodes d'un métal plongeant dans deux dissolutions de concentrations différentes d'un de ses sels. Piles dites à cation.	193
§ 197. Piles de concentration à dépolarisant solide. Piles dites à anion.	194

§ 198.	Différence de potentiel au contact d'un métal et de la dissolution d'un de ses sels. Théorie de la pile de Daniell. Siège des forces électromotrices	195
§ 199.	Précipitation des métaux	195
§ 200.	Piles à amalgame.	196
§ 201.	Application de la théorie de Nernst aux phénomènes thermoélectriques	197

CHAPITRE IX

Théorie cinétique des gaz.

Théorie du viriel.

§ 203.	Définition du viriel (Clausius)	199
§ 204.	Viriel intérieur et viriel extérieur. Viriel total.	200
§ 205.	Autre manière de présenter les mêmes résultats.	201
§ 206.	Gaz parfaits monoatomiques	202
§ 207.	Généralisation de la formule de Clausius en tenant compte de la complexité des molécules.	203
§ 208.	Rapport de la force vive de translation K à la force vive totale H	204
§ 209.	Nombre des molécules dans la masse moléculaire.	205
§ 210.	Gaz réels. Théorie de Laplace.	205

Répartition des vitesses et ses conséquences.

§ 211.	Problème de la répartition des vitesses.	207
§ 212.	Hypothèse de Maxwell.	208
§ 213.	Distribution des vitesses considérées en valeurs absolues	208
§ 214.	Calcul des vitesses pour les gaz parfaits.	209
§ 215.	Nombre des chocs. Parcours moyen	210
§ 216.	Transport d'une grandeur quelconque par le mouvement moléculaire.	211
§ 217.	Frottement intérieur.	213
§ 218.	Calcul de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules.	214
§ 219.	Nombre des molécules d'un gaz quelconque. Unité naturelle d'électricité	215
§ 220.	Conductibilité des gaz pour la chaleur	216
§ 221.	Diffusion des gaz	217
§ 222.	Application de la théorie cinétique aux liquides.	217
§ 223.	Mouvements browniens	217

CHAPITRE X

Étude des explosifs.

Systèmes gazeux explosifs.

§ 224. Chaleurs spécifiques à haute température.	219
§ 225. Température théorique des réactions explosives en vase clos.	220
§ 226. Pression maxima obtenue à supposer la dissociation nulle.	221
§ 227. Mesure des pressions.	222
§ 228. Exemple numérique. Résultats.	222
§ 229. Températures d'inflammation.	223
§ 230. Vitesse de propagation de la réaction	224

Explosifs solides.

§ 231. Mesure des hautes pressions. Crushers.	224
§ 232. Calcul des pressions.	226
§ 233. Discussion de la formule.	227
§ 234. Calcul théorique des caractéristiques d'un explosif.	227
§ 235. Divers modes de décomposition : explosion, détonation.	228

Propagation des discontinuités.

§ 236. Vitesse de propagation d'une discontinuité	229
§ 237. Variation brusque de pression	230
§ 238. Expériences de vérification.	231
§ 239. Loi de la résistance de l'air au mouvement des projectiles	232
§ 240. Propagation des phénomènes explosifs	234

CHAPITRE XI

Conduction thermique.

Corps isotropes.

§ 241. Définition de la conductibilité dans un milieu isotrope.	235
§ 242. Équation générale de la conductibilité	236
§ 243. Cas du mur homogène : état permanent.	237
§ 244. Cas du mur homogène : état variable. Application à la Terre.	237
§ 245. Surfaces isothermes entre deux cylindres concentriques : état permanent.	239
§ 246. Barre cylindrique allongée dont la surface n'est pas imperméable à la chaleur : état permanent.	240
§ 247. État variable avec refroidissement latéral.	241
§ 248. Résultats expérimentaux.	242
§ 249. Variation de l'entropie d'un corps du fait de la conductibilité.	242

Corps anisotropes (égalité symétrique).

§ 250. Généralisation pour les corps anisotropes.	244
§ 251. Problème du mur dans les corps anisotropes. Conductibilité normale	245
§ 252. Cylindres très minces. Conductibilité dans le sens du courant . . .	245
§ 253. Source de chaleur punctiforme à l'intérieur d'un corps isotrope ou anisotrope indéfini. Forme des surfaces isothermes.	246
§ 254. Ellipsoïde des conductibilités.	247

Corps anisotropes (existence des coefficients rotationnels).

§ 255. Introduction des coefficients rotationnels	249
§ 256. Cas d'une lame mince allongée.	249
§ 257. Cas d'un plan indéfini. Source de chaleur ou d'électricité.	251
§ 258. Cas d'une plaque indéfinie. Deux sources de chaleur ou d'électricité.	251
§ 259. Possibilité d'existence des coefficients rotationnels dans la conductibilité thermique des cristaux.	252



Paris. — Impr. Ch. Delagrave.
