

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME II

VAPORISATION ET MODIFICATIONS ANALOGUES
CONTINUITÉ ENTRE L'ÉTAT LIQUIDE ET L'ÉTAT GAZEUX
DISSOCIATION DES GAZ PARFAITS

PARIS,

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE
8, Rue de la Sorbonne, 8

1898

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

AUTRES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

Le Potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à la théorie des phénomènes électriques. 1 vol. in-8°. Premier tirage. Paris, 1886. 2 ^e tirage, Paris, 1896	40 fr.
Hydrodynamique, élasticité, acoustique. 2 vol. in-4° (autographiés). Paris, 1891	28 fr.
Leçons sur l'électricité et le magnétisme. 3 vol. in-8°. Paris, 1891-1892. I ^{er} vol. — <i>Les corps conducteurs à l'état permanent</i>	16 fr.
II ^e vol. — <i>Les aimants et les corps diélectriques</i>	14 fr.
III ^e vol. — <i>Les courants linéaires</i>	13 fr.
Introduction à la mécanique chimique. 1 vol. in-8°. Gand, 1893	4 fr.
Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. 1 vol. in-8°. Paris, 1896	6 fr.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME II

VAPORISATION ET MODIFICATIONS ANALOGUES
CONTINUITÉ ENTRE L'ÉTAT LIQUIDE ET L'ÉTAT GAZEUX
DISSOCIATION DES GAZ PARFAITS

PARIS,

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE
8, Rue de la Sorbonne, 8

1898

LIVRE III

LA VAPORISATION ET LES MODIFICATIONS ANALOGUES

CHAPITRE PREMIER

LES VAPEURS SATURÉES

§ 1. — *Equilibre d'un liquide en contact avec la vapeur qu'il émet.*

Imaginons qu'un récipient renferme une masse M_1 d'un certain liquide et une masse M_2 de la vapeur émise par ce liquide; le système est soumis à une pression normale et uniforme P ; il est porté à une température absolue T . La somme ($M_1 + M_2$) de la masse du liquide et de la masse de la vapeur est invariable, mais chacune des masses M_1 , M_2 peut varier. Nous allons chercher dans quelles conditions un semblable système peut être en équilibre.

Soit $\Phi_1(P, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de liquide, sous la pression constante P , à la température T ; soit $\Phi_2(P, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de vapeur, sous la pression constante P à la température T . La première fonction n'est déterminée qu'à une quantité près de la forme $(a_1 + b_1 T)$, où a_1 , b_1 sont deux constantes arbitraires; une fois choisies, les valeurs de ces deux constantes, non seulement $\Phi_1(P, T)$ est déterminé sans ambiguïté, mais il en est de même de $\Phi_2(P, T)$, car la différence $[\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T)]$, qui représente le travail non compensé effectué lorsque l'unité de masse du fluide passe de l'état liquide à l'état de vapeur sous la pression constante P , à la température constante T , est une quantité bien déterminée. Le potentiel thermodynamique total du système, porté à la température T et soumis à la pression constante P , aura pour valeur ⁽¹⁾ :

$$(1) \quad H(M_1, M_2, P, T) = M_1 \Phi_1(P, T) + M_2 \Phi_2(P, T).$$

(1) C'est là une hypothèse dont le sens exact sera examiné au § 10 du Chapitre suivant.

Supposons que M_1 varie de δM_1 , et M_2 de δM_2 , tandis que la pression P et la température T sont maintenues constantes; comme l'on a nécessairement

$$\delta M_1 + \delta M_2 = 0,$$

on a

$$(2) \quad \delta H = [\Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T)] \delta M_1.$$

Pour que le système soit en équilibre sous la pression P , à la température T , il faut et il suffit que l'on ait, pour toute modification virtuelle du système,

$$(3) \quad [\Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T)] \delta M_1 \cong 0.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° *Le système ne renferme que de la vapeur sèche.* — Dans ce cas, la masse du liquide, nulle au début de la modification virtuelle, augmente forcément par l'effet de cette modification; δM_1 est positif; la condition (3) exige que l'on ait

$$(4) \quad \Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) \cong 0;$$

2° *Le système ne renferme que du liquide.* — Dans ce cas, la masse du liquide diminue forcément par l'effet de la modification virtuelle considérée; δM_1 est négatif; la condition (3) exige que l'on ait

$$(4 \text{ bis}) \quad \Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) \leq 0;$$

3° *Le système renferme du liquide et de la vapeur.* — Dans ce cas, une modification virtuelle est toujours renversible; δM_1 peut être aussi bien positif que négatif; la condition (3) ne peut être remplie à moins que l'on ait

$$(5) \quad \Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) = 0.$$

Si l'on prend pour abscisses les températures T et pour ordonnées les pressions P , l'équation (5) représente une certaine courbe que l'on nomme la *courbe des tensions de vapeur saturée*. A la température T , sous la pression P , un système renfermant à la fois du liquide et de la vapeur ne peut être en équilibre que si le point (T, P) est un point de la courbe des tensions de vapeur saturée.

A une température donnée, peut-il y avoir plusieurs tensions de vapeur saturée? Pour décider ce point, cherchons le signe de la dérivée par rapport à P du premier membre de l'égalité (5). Soient $v_1 (P, T)$,

$v_2(P, T)$, les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur à la température T , sous la pression P ; nous avons [Livres I, Chapitre v, égalité (58)]

$$(6) \quad \frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial P} = v_1(P, T), \quad \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial P} = v_2(P, T).$$

Le premier membre de l'égalité (5) a donc pour dérivée, par rapport à P ,

$$v_1(P, T) - v_2(P, T),$$

Or, on peut regarder comme une LOI EXPÉRIMENTALE la proposition suivante :

Lorsqu'à une température T , sous une pression P , on peut observer simultanément un liquide et sa vapeur, le volume spécifique du liquide est inférieur au volume spécifique de la vapeur.

On a donc, en toute circonstance,

$$(7) \quad v_1(P, T) - v_2(P, T) < 0.$$

La dérivée par rapport à P du premier membre de l'égalité (5) est toujours négative. Cette égalité, considérée comme une équation en P , admet, en vertu du théorème de Rolle, au plus une racine

$$(8) \quad P = \pi(T),$$

qui représente la tension de vapeur saturée à la température T .

De plus, nous voyons que $[\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T)]$ est une fonction décroissante de P , en sorte que nous pouvons énoncer les propositions suivantes :

1° *Si la pression P que supporte le système porté à la température T est supérieure à la tension de vapeur saturée à la même température, on a l'inégalité*

$$(9) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) < 0.$$

Si le système ne renferme que du liquide, il demeure en équilibre; s'il renferme de la vapeur, celle-ci doit forcément se condenser, car à une valeur positive de δM_1 , correspond, d'après l'égalité (2), une valeur négative de δH .

2° *Si la pression P que supporte le système porté à la température T est inférieure à la tension de vapeur saturée $\pi(T)$ à la même température, on a l'inégalité*

$$(9 \text{ bis}) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) > 0.$$

Si le système ne renferme que de la vapeur, il demeure en équilibre; s'il renferme du liquide, celui-ci doit forcément se vaporiser, car, à une valeur négative de δM_1 correspond, d'après l'égalité (2), une valeur négative de δH .

Ces théorèmes sont des conséquences particulières du théorème de M. G. Robin (Livre I, Chapitre VIII, § 5).

§ 2. — Chaleur de vaporisation.

Soient $S_1(P, T)$, $S_2(P, T)$, l'entropie de l'unité de masse du liquide et l'entropie de l'unité de masse de la vapeur sous la pression P , à la température T ; l'entropie totale du système aura pour valeur

$$S = M_1 S_1(P, T) + M_2 S_2(P, T).$$

Si, sous la pression constante P , à la température T , les masses M_1 , M_2 éprouvent des variations δM_1 , δM_2 liées par la relation

$$\delta M_1 + \delta M_2 = 0,$$

l'entropie S éprouve une variation

$$\delta S = [S_1(P, T) - S_2(P, T)] \delta M_1.$$

Supposons, en particulier, que la pression constante sous laquelle le système est maintenu soit la tension de vapeur saturée relative à la température T : $P = \varpi(T)$; le système est alors en équilibre pendant toute la durée de la modification, qui est réversible; cette modification est accompagnée du dégagement d'une quantité de la chaleur $dQ = -T\delta S$. Si donc on pose

$$(10) \quad L(T) = -T \{ S_1[\varpi(T), T] - S_2[\varpi(T), T] \},$$

on voit que la condensation d'une masse de vapeur δM_1 , effectuée à la température T , sous la pression constante de la vapeur saturée à cette température, dégage une quantité de chaleur

$$(11) \quad dQ = L(T) \delta M_1.$$

$L(T)$ est une fonction de la seule température T que l'on nomme *chaleur de vaporisation* du liquide considéré à la température T .

C'est une LOI EXPÉRIMENTALE que *la chaleur de vaporisation est toujours positive.*

On connaît les méthodes expérimentales propres à déterminer $L(T)$; elles ont révélé à Regnault cette autre loi que *la chaleur de vaporisation est toujours une fonction décroissante de T* , loi dont, au Livre IV, nous verrons l'importance.

Nous avons [Livre I, Chapitre v, égalité (61)].

$$(12) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial T} &= -E S_1(P, T), \\ \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T} &= -E S_2(P, T). \end{aligned}$$

Ces égalités, jointes à l'égalité (10), nous montrent qu'en un point $[T, \varpi(T)]$ de la courbe des tensions de vapeur saturée, on a

$$(13) \quad \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_1(\varpi, T) - \Phi_2(\varpi, T)] = \frac{E L(T)}{T}.$$

Le second membre de cette égalité est assurément positif.

Ainsi, en tout point de la courbe des tensions de vapeur saturée, le premier membre de l'égalité (5) est une fonction croissante de T ; ce premier membre, envisagé comme fonction de la seule variable T , passe donc d'une valeur négative à une valeur positive, lorsque T , en croissant, passe par une racine de l'équation (5); comme, d'ailleurs, ce premier membre est une fonction continue de T , on voit *qu'il ne peut exister plus d'une température T pour laquelle une pression donnée P devienne tension de vapeur saturée.* Soit $\Theta(P)$ cette température, que nous nommerons le *point d'ébullition* sous la pression P .

Si la température T est inférieure au point d'ébullition $\Theta(P)$, on a l'inégalité

$$(9) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) < 0.$$

Le liquide exempt de vapeur est en équilibre; si le système renferme de la vapeur, cette vapeur se condense, car, d'après l'égalité (2), une valeur positive de δM_1 correspond à une valeur négative de δH .

Si la température T est supérieure au point d'ébullition $\Theta(P)$, on a l'inégalité

$$(9 \text{ bis}) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) > 0.$$

La vapeur sèche est en équilibre; si le système renferme du liquide, ce

liquide se vaporise, car, d'après l'égalité (2), une valeur négative de δM_1 correspond à une valeur négative de δH .

Ces propositions sont des cas particuliers du théorème de J. Moutier (Livre I, Chapitre XI, § 2).

Supposons la courbe des tensions de vapeur saturée tracée en prenant les températures T pour abscisses et les pressions $P = \sigma(T)$ pour ordonnées; d'après les propositions démontrées au paragraphe précédent, l'inégalité (9) est vérifiée dans la région du plan située au-dessus de la courbe, et l'inégalité (9 bis) dans la région du plan située au-dessous de la courbe; d'après les propositions démontrées au présent paragraphe, l'inégalité (9) est vérifiée dans la région du plan située à gauche de la courbe, et l'inégalité (9 bis) dans la région du plan située à droite de la courbe; la même région du plan est donc à la fois à gauche et au-dessus de la courbe; la même région du plan est à la fois à droite et au-dessous de la courbe; pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que *la courbe des tensions de vapeur saturée monte constamment de gauche à droite*.

Ce théorème, constamment vérifié par l'expérience, peut être regardé comme un cas particulier de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de la température (Livre I, Chapitre XI, § 1).

§ 3. — Relation de Clapeyron et de Clausius.

Le théorème que nous venons d'énoncer peut encore se mettre en évidence en déterminant le coefficient angulaire $\frac{d\sigma(T)}{dT}$ de la courbe des tensions de vapeur saturée.

Cette courbe étant définie par l'équation (5), nous aurons évidemment

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \sigma} [\Phi_1(\sigma, T) - \Phi_2(\sigma, T)] \frac{d\sigma(T)}{dT} \\ & + \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_1(\sigma, T) - \Phi_2(\sigma, T)] = 0. \end{aligned}$$

Posons :

$$(14) \quad \begin{cases} \sigma_1(T) = v_1[\sigma(T), T], \\ \sigma_2(T) = v_2[\sigma(T), T], \end{cases}$$

et, en vertu des égalités (6) et (13), l'égalité précédente deviendra

$$(15) \quad L(T) = \frac{T}{E} [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\sigma(T)}{dT}.$$

Les deux lois expérimentales que nous avons invoquées nous donnent les inégalités

$$\begin{aligned}\sigma_2(T) - \sigma_1(T) &> 0, \\ L(T) &> 0.\end{aligned}$$

L'égalité (13) nous montre alors que l'on a

$$\frac{d\sigma(T)}{dT} > 0,$$

c'est-à-dire que la courbe des tensions de vapeur saturée monte sans cesse de gauche à droite.

L'égalité (15) a une importance capitale; elle est due à Clapeyron, qui l'avait déduite des idées de Carnot; seulement Clapeyron remplaçait le facteur $\frac{T}{E}$ qui figure dans cette équation par une fonction inconnue de la température, égale à l'inverse de ce qu'on nommait alors la *Fonction de Carnot*. En 1850, dans son premier mémoire sur la thermodynamique, Clausius (1) donna à l'égalité (15) sa forme définitive.

§ 4. — *Volume spécifique de la vapeur saturée.*

La quantité $\sigma_2(T)$, définie par la deuxième égalité (14), porte le nom de *volume spécifique de la vapeur saturée* à la température T . La quantité $\sigma_1(T)$, définie par la première égalité (14), est le *volume spécifique du liquide, sous tension de vapeur saturée*, à la température T ; nous la nommerons plus brièvement: *volume spécifique du liquide saturé*, en entendant désormais par liquide saturé un liquide en équilibre avec la vapeur qu'il émet.

Clausius a montré l'importance de l'égalité (15) pour le calcul du volume spécifique de la vapeur saturée, $\sigma_2(T)$, de certains corps.

Considérons par exemple l'eau, dans les conditions ordinaires de température; le volume spécifique de l'eau liquide est fort petit par rapport au volume spécifique de la vapeur d'eau; en outre, l'eau liquide est fort peu compressible, en sorte que $v_1(P, T)$ est presque indépendant de P ; on peut donc, sans erreur sensible, remplacer $\sigma_1(T)$ par $v_1(\Pi, T)$, Π étant la pression atmosphérique. Cette approximation ne

(1) R. CLAUSIUS, *Théorie mécanique de la Chaleur*; 1^{re} édition française, t. I., p. 63.

serait plus permise aux températures élevées, ainsi que nous le verrons au Livre IV, Chapitre I, § 4; elle n'est permise, ainsi que nous l'expliquons en cet endroit, qu'autant que la température est très inférieure à la *température critique* du fluide considéré.

Moyennant cette approximation, l'égalité (15) devient

$$(16) \quad \sigma_2(T) = v_1(\Pi, T) + \frac{EL(T)}{T \frac{d\sigma(T)}{dT}}.$$

Cette égalité (16) permet de calculer le volume spécifique $\sigma_2(T)$ de la vapeur saturée à la température T , lorsque l'on a effectué les trois études expérimentales suivantes:

1° L'étude de la dilatation du liquide sous la pression atmosphérique, qui fait connaître $v_1(\Pi, T)$;

2° L'étude de la chaleur de vaporisation $L(T)$ du liquide;

3° L'étude de la courbe des tensions de vapeur saturée, qui permet de déterminer, à chaque température, la valeur de $\frac{d\sigma(T)}{dT}$.

A l'époque où Clausius écrivait, ces quantités diverses avaient été soigneusement déterminées pour l'eau, notamment par les recherches de Regnault. Il suffisait donc de poser

$$E = 425, \quad T = 273 + \vartheta,$$

où ϑ est la température centigrade lue sur un thermomètre à gaz parfait, pour pouvoir calculer, à diverses températures, le volume spécifique de la vapeur d'eau saturée.

Les résultats de ce calcul donnent lieu à d'importantes remarques.

Soit T_0 la température absolue de la glace fondante; soit σ_0 la tension de la vapeur d'eau saturée à cette température; formons la quantité

$$(17) \quad \varepsilon(T) = \frac{1}{\sigma_0 \sigma_2(T_0)} \frac{d}{dT} [\sigma(T) \sigma_2(T)],$$

dont l'égalité (16), jointe à la courbe des tensions de vapeur saturée, nous permettra de déterminer la valeur à diverses températures.

Comparons la valeur de cette quantité $\varepsilon(T)$ à la valeur qu'elle prendrait, si la vapeur d'eau se comportait comme un gaz parfait.

Si la vapeur d'eau suivait les lois des gaz parfaits, nous aurions [Livre I, Chapitre VII, égalités (12) et (13)]:

$$\sigma_0 \sigma_2(T_0) = R \Sigma_2 T_0, \quad \sigma(T) \sigma_2(T) = R \Sigma_2 T,$$

Σ_2 étant, dans cette hypothèse, le volume spécifique de la vapeur d'eau sous la pression normale, à la température normale; l'égalité (17) deviendrait alors

$$\varepsilon (T) = \frac{1}{T_0} = \alpha,$$

α étant le coefficient de dilatation des gaz parfaits.

On sait que ce coefficient a sensiblement pour valeur

$$\alpha = 0,003665.$$

Or, voici les valeurs que Clausius a trouvées pour $\varepsilon (T)$, en appliquant les formules (16) et (17) à la vapeur d'eau :

\mathcal{T}	$\varepsilon (T)$	\mathcal{T}	$\varepsilon (T)$	\mathcal{T}	$\varepsilon (T)$
0	0,00342	70	0,00307	140	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00315	130	0,00256	200	0,00149

« On voit par là, dit Clausius, que la vapeur d'eau, à de basses températures, ne s'écarte que faiblement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, mais qu'à des températures plus élevées, à 100° et au delà, ces lois ne peuvent inspirer aucune confiance. »

Cette remarque a une grande importance ; mais, plus importante encore, pour les progrès de la Thermodynamique, fut la confirmation de la théorie que Clausius fit sortir de la formule de Clapeyron.

Dix ans après la publication du mémoire de Clausius, que cependant ils ne connaissaient pas, Fairbairn et Tate (1) firent connaître une méthode très élégante pour déterminer le volume spécifique de la vapeur d'eau à son point de saturation.

Voici le principe de cette méthode :

Un récipient R (fig. 1) renferme une certaine quantité d'eau, qui y entretient une atmosphère dont la tension est constamment égale à la tension de vapeur saturée à la température de l'enceinte. Dans ce récipient, se trouve un ballon B, de capacité connue, terminé par un mano-

(1) FAIRBAIRN et TATE, *Philosophical Magazine*, 4^e Série ; Vol. XXI, p. 230. 1860.

mètre à mercure M, ainsi qu'un thermomètre T. Ce ballon renferme un poids connu d'eau destinée à être transformée en vapeur saturée; au moment où cette eau remplit le ballon B à l'état de vapeur saturée, on connaît son poids et son volume, et partant son volume spécifique.

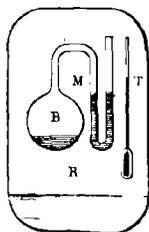


FIG. 1.

Il s'agit donc de déterminer à quelle température la dernière trace d'eau liquide disparaît à l'intérieur du ballon B.

Or, aux températures inférieures à celle que l'on veut déterminer, le récipient R et le ballon B renferment tous deux de la vapeur saturée; dans ces deux enceintes règne la même pression; dans les deux branches du manomètre M, les niveaux du mercure sont sur un même plan. Au contraire, aux températures supérieures à celle que l'on veut déterminer, la vapeur que renferme le récipient R, étant saturée, exerce une pression plus forte que la vapeur contenue dans le ballon B, qui est surchauffée; le mercure est déprimé dans la branche du manomètre qui communique avec l'enceinte R. La température cherchée est celle où commence cette dépression; à cette température, le poids donné remplit le volume du ballon B à l'état de vapeur saturée.

Fairbairn et Tate ont pu, par ce procédé, déterminer le volume spécifique de la vapeur d'eau saturée aux températures comprises entre 58°,21 et 144°,74.

Clausius ⁽¹⁾ a comparé les résultats des expériences de Fairbairn et Tate aux résultats que donne la formule (16) et aussi aux résultats obtenus en traitant la vapeur d'eau comme un gaz parfait de densité 0,622. Voici quelques-uns des nombres cités par Clausius :

⁽¹⁾ CLAUSIUS, *Comptes rendus*, t. LII, p. 706; 1861. — *Théorie mécanique de la chaleur*; 1^{re} édition française, t. I, p. 94.

t ^p	VOLUME, EN MÈTRES CUBES, D'UN KILOGRAMME DE VAPEUR SATURÉE :		
	considérée comme un gaz parfait	d'après la formule de Clausius	d'après les expériences de Fairbairn et Tate
58°,21	8,38	8,23	8,27
74°,40	3,52	3,43	3,43
117°,17	0,991	0,947	0,944
124°,17	0,809	0,769	0,758
134°,87	0,602	0,569	0,583
144°,74	0,466	0,437	0,432

« On voit, par ce tableau, dit Clausius, que les valeurs observées concordent beaucoup mieux avec celles qui sont données par mon équation qu'avec celles que l'on adoptait auparavant, et que le sens des différences qui se présentent entre les valeurs expérimentales et celles que donne ma formule est tel que les premières diffèrent encore plus que celles-ci des valeurs adoptées auparavant. »

Récemment, M. Perot ⁽¹⁾ s'est proposé de reprendre la confirmation expérimentale de la formule (16).

Pour déterminer le volume spécifique de la vapeur saturée, il a employé deux méthodes très ingénieuses.

La première dérive de la méthode de détermination des densités de vapeur imaginée par J.-B. Dumas.

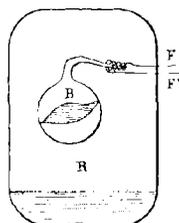


FIG. 2.

R (fig. 2) est une chaudière renfermant une certaine quantité du liquide sur lequel on expérimente ; cette chaudière se trouve remplie par une atmosphère de vapeur saturée de ce liquide. B est un ballon analogue à celui qui est employé dans la méthode de Dumas ; il renferme une ampoule pleine du liquide à étudier ; la dilatation brise cette

(1) PEROT. — *Journal de Physique*, 2^e série, t. VII, p. 129 ; 1888.

ampoule, et, au bout d'un certain temps, le ballon B est rempli de vapeur exactement saturée; à ce moment, on fait passer un courant dans un fil FF' entourant le col du ballon; le fil rougit, fond le verre et ferme le ballon; il suffit alors d'opérer comme en la méthode de Dumas.

Le dispositif employé dans la seconde méthode de M. Perot est représenté schématiquement en la figure 3.

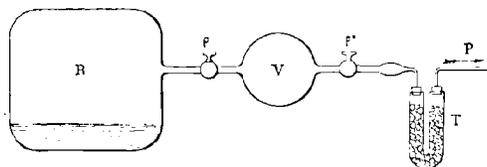


FIG. 3.

Un récipient R, renfermant du liquide et de la vapeur saturée, est mis en communication par le robinet p avec un volume connu V qui se remplit également de vapeur saturée. Lorsque le remplissage est assuré, on ferme le robinet p et, en ouvrant un autre robinet p' , on met, par l'intermédiaire de tubes absorbants T, le volume V en communication avec une machine pneumatique P. L'augmentation de poids des tubes absorbants fait connaître le poids de vapeur saturée que renfermait le volume V.

Ces méthodes permettent de déterminer avec précision $\sigma_2(T)$; c'est ainsi que M. Perot a trouvé que, pour la vapeur saturée d'éther, entre les températures absolues $T = 273 - 28,40$ et $T = 273 + 31,90$, on avait

$$\sigma_2(T) = 400,42 - 15,7394(T - 273) + 0,529(T - 273)^2.$$

Prenons des corps tels que l'eau, l'éther, le sulfure de carbone, pour lesquels les recherches de Regnault nous fournissent avec précision les valeurs de $L(T)$ et de $\frac{d\sigma(T)}{dT}$; plaçons-nous assez loin de la température critique de ces corps pour qu'il soit possible de remplacer $\sigma_1(T)$ par $v_1(H, T)$; enfin déterminons $\sigma_2(T)$ par l'une des méthodes qui viennent d'être indiquées; la formule (16) nous permettra de calculer la valeur E de l'équivalent mécanique de la chaleur; si cette valeur concorde avec celles qu'ont fournies d'autres méthodes et, en particulier, les expériences de Joule, valeurs qui, (en système mètre, kilogramme-

force, seconde) sont sensiblement

$$E = 425,$$

nous aurons une confirmation de la formule (16), et, partant, du principe de Carnot dont elle découle.

Voici les valeurs de E obtenues par M. Perot :

NATURE DU LIQUIDE	T — 273	ÉQUIVALENT MÉCANIQUE de la chaleur	MOYENNES
Eau	68°,20	424,6	423,95
	88°,60	423,3	
	98°,10	424,1	
	99°,60	423,9	
	101°,50	423,9	
Éther.....	57°,90	424,2	424,07
	83°,50	424,0	
	110°,50	424,0	
Sulfure de carbone.....	84°,60	424,5	424,50

« La concordance entre les divers nombres de ce tableau, dit M. Perot, est aussi satisfaisante que possible, si l'on songe qu'ils proviennent de données numériques obtenues par trois expérimentateurs sur des échantillons différents des corps, et que la présence d'impuretés, souvent difficiles à faire disparaître, échappant même aux réactifs chimiques, peuvent modifier profondément les propriétés physiques d'un corps. »

Pour échapper à cette difficulté, M. Perot a déterminé, sur un même échantillon d'éther, tous les éléments nécessaires pour calculer E au moyen de l'équation (16); ces expériences très précises lui ont donné, pour E, la valeur

$$E = 424,63,$$

fort concordante avec les précédentes et avec la moyenne des valeurs déterminées par Joule.

§ 5. — Formule d'Athanase Dupré.

Les calculs de Clausius, rappelés au paragraphe précédent, montrent que l'on commettrait en général une erreur grave, si l'on appliquait sans pré-

caution, à une vapeur saturée, les formules qui expriment les lois des gaz parfaits ; toutefois, l'hypothèse qui assimile une vapeur à un gaz parfait va nous conduire à expliciter, sous une forme intéressante, la loi qui lie la tension de vapeur saturée à la température.

Faisons donc les hypothèses suivantes, qui ne seront applicables, avec quelque approximation, qu'aux températures où la tension de vapeur saturée est peu élevée :

1^{re} APPROXIMATION. — *Le volume spécifique du liquide est négligeable par rapport au volume spécifique de la vapeur.*

Or, l'égalité (6) nous donne

$$\frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial P} = v_1(P, T).$$

Dire que $v_1(P, T)$ est négligeable, c'est dire que $\Phi_1(P, T)$ est sensiblement indépendant de P et que l'on peut écrire simplement

$$(18) \quad \Phi_1(P, T) = f(T).$$

2^{me} APPROXIMATION. — *La chaleur spécifique sous pression constante du liquide est sensiblement indépendante de la température.*

On a, en général, en désignant par C_1 cette chaleur spécifique [Livre I, Chapitre v, équation (60)]

$$C_1 = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi_1(P, T)}{\partial T^2}.$$

En vertu de l'égalité (18), cette relation devient

$$\frac{d^2 f(T)}{dT^2} = - \frac{EC_1}{T}.$$

Si C_1 ne dépend pas de T , cette relation nous donne

$$(19) \quad \Phi_1(P, T) = f(T) = - EC_1 T \log T + \alpha_1 T + \beta_1,$$

α_1 et β_1 étant deux constantes.

3^{me} APPROXIMATION. — *La vapeur est assimilable à un gaz parfait dont la chaleur spécifique sous pression constante C_2 est indépendante de la température.*

On a alors [Livre I, Chapitre vii, égalité (27)]

$$(20) \quad \Phi_2(P, T) = R\Sigma_2 T \log P - EC_2 T \log T + \alpha_2 T + \beta_2,$$

α_2 et β_2 étant deux constantes et Σ_2 le volume spécifique de la vapeur dans les conditions normales de température et de pression.

Moyennant les égalités (19) et (20), l'équation (5), qui définit la courbe des tensions de vapeur saturée, $P = \varpi(T)$, devient

$$(21) \quad \log \varpi(T) = \frac{M}{T} + N \log T + Z,$$

avec

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} M = \frac{\beta_1 - \beta_2}{R\Sigma_2}, \\ N = - \frac{E(C_1 - C_2)}{R\Sigma_2}, \\ Z = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{R\Sigma_2}. \end{array} \right.$$

La formule (21) peut encore s'écrire, en désignant par ϖ_0 la tension de vapeur saturée à une température arbitraire T_0 ,

$$(21 \text{ bis}) \quad \log \frac{\varpi(T)}{\varpi_0} = M \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + N \log \frac{T}{T_0}.$$

Dans toutes ces formules, le symbole *log* signifie *logarithme népérien*.

A l'équation de la courbe des tensions de vapeur saturée, joignons l'expression de la chaleur de vaporisation.

Notre première approximation nous permet de négliger $\sigma_1(T)$ devant $\sigma_2(T)$; notre troisième approximation nous donne

$$\sigma_2(T) = v_2 [\varpi(T), T] = \frac{R\Sigma_2 T}{\varpi(T)}.$$

L'égalité (16) devient alors

$$L(T) = - \frac{R\Sigma_2 T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \varpi(T)$$

ou bien, en vertu de l'égalité (21),

$$(23) \quad L(T) = - \frac{R\Sigma_2 M}{E} + \frac{R\Sigma_2 N}{E} T.$$

La chaleur de vaporisation est, moyennant les approximations que nous avons admises, une fonction linéaire de la température.

La quantité C_1 étant, en général, notablement plus grande que C_2 pour tous les corps pris loin de leur point critique, la quantité N est,

en général, négative, et la chaleur de vaporisation diminue lorsque la température croît. Il y a cependant des exceptions à cette règle.

La variation de la chaleur de vaporisation avec la température dépend, d'ailleurs, comme il devait arriver (Livre I, Chapitre II, § 3) de l'excès de la chaleur spécifique du liquide sur la chaleur spécifique de la vapeur, ces deux chaleurs spécifiques étant prises sous pression constante.

Athanase Dupré ⁽¹⁾ avait proposé, le premier, de représenter la loi qui relie la tension de vapeur d'un liquide à la température par une formule de la forme (21) ; il y était parvenu en prenant pour point de départ la formule (16) et en y introduisant ces deux hypothèses :

1° La chaleur de vaporisation est fonction linéaire de la température;

2° On peut appliquer à la vapeur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

F. Massieu ⁽²⁾ a retrouvé, au moyen d'autres hypothèses, cette même formule. Plus tard, M. J.-W. Gibbs ⁽³⁾ en indiqua la démonstration qui précède.

La formule (21) peut-elle représenter, avec une exactitude suffisante, les tensions de vapeur des divers liquides ? C'est une question que bien des auteurs ont examinée et qui a été traitée, en dernier lieu, d'une manière approfondie, par M. J. Bertrand ⁽⁴⁾.

Trois observations de tensions de vapeur saturée, à des températures différentes et connues, permettent de déterminer les trois constantes M, N et Z ; il est alors facile de calculer la valeur de σ que la formule (21) fait correspondre à chaque valeur de T et de comparer les nombres ainsi obtenus aux résultats de l'observation.

Prenons, par exemple, la vapeur d'eau.

Si la pression σ est évaluée en millimètres de mercure normal, et si, dans la formule (21), nous désignons par *log* non plus des logarithmes népériens, mais des logarithmes vulgaires, nous devons prendre

$$\begin{aligned} M &= -2795, \\ N &= -3,8682, \\ Z &= 17,44324. \end{aligned}$$

M. Bertrand a comparé, de cinq en cinq degrés, pour les températures comprises entre $T = 243$ (-30° C.) et $T = 273$ (0° C.) ; puis, de dix

⁽¹⁾ ATHANASE DUPRÉ, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 97.

⁽²⁾ F. MASSIEU, *Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs*, p. 75.

⁽³⁾ J.-W. GIBBS, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, p. 213 (en note).

⁽⁴⁾ J. BERTRAND, *Thermodynamique*, p. 101.

en dix degrés, pour les températures comprises entre $T = 273$ (0° C.) et $T = 503$ (230° C.), les nombres fournis par la formule

$$\log. \text{ vulg. } \varpi (T) = 17,44324 - \frac{2795}{T} - 3,8682 \log. \text{ vulg. } T,$$

avec les résultats des expériences de Regnault; voici quelques-uns des nombres qui résument cette comparaison :

T	$\vartheta = T - 273$	$\varpi (T)$ OBS.	$\varpi (T)$ CALC.
243	— 30	0,39	0,39
273	0	4,60	4,59
323	+ 50	91,98	91,96
373	+ 100	760,00	763,04
423	+ 150	3581,2	3608,48
473	+ 200	11689,0	11701,72
483	+ 210	14324,8	14297,12
493	+ 220	17390,4	17306,72
503	+ 230	20926,4	20757,88

« L'erreur maxima, ajoute M. J. Bertrand, est de 169 millimètres pour $T = 503$ (230° C.), inférieure à 0,01 de la quantité calculée, et correspond à une erreur de $0^\circ,47$ sur la température. »

M. J. Bertrand a obtenu des résultats analogues pour les liquides suivants; $\varpi (T)$ est toujours évalué en millimètres de mercure normal et, dans la formule (21), les logarithmes népériens sont remplacés par des logarithmes vulgaires :

NOM DU LIQUIDE	M	N	Z
Eau	— 2795	— 3,8682	17,44324
Ether	— 1729,97	— 1,9787	13,4331147
Alcool	— 2743,812	— 4,22482	21,4468682
Ether chlorhydrique	— 1747,13	— 3,8721	17,04235
Chloroforme	— 2179,142	— 3,9158345	19,2979298
Sulfure de carbone	— 1684	— 1,7689	12,38852
Chlorure de carbone	— 2226,8	— 3,94567	19,28670
Acide sulfureux	— 1604,8	— 3,2198	16,99036
Ammoniaque	— 1449,83	— 1,8726	13,37156
Protoxyde d'azote	+ 328,05	+ 8,7119	— 17,987082
Acide carbonique	— 819,77	+ 0,41861	6,41443
Essence de térébenthène	— 2674,9	— 3,7283	18,88373
Hydrogène sulfuré	— 992,6	— 0,51445	8,80739
Alcool méthylique	— 2661,25	— 4,6336	22,431907
Mercure	— 2010,25	+ 3,8806	— 4,79892
Soufre	— 4684,492	— 3,40483	19,10740

Il ne faudrait pas se faire illusion sur la portée de ces vérifications expérimentales. M. J. Bertrand fait remarquer que trois constantes, les constantes M, N et Z figurent dans la formule ; deux de ces constantes, les constantes M et N, peuvent être calculées au moyen de la chaleur de vaporisation et des chaleurs spécifiques sous pression constante du liquide et de la vapeur ; on n'a tenu aucun compte de ces relations ; on a traité la formule (21) comme une formule empirique contenant trois constantes arbitraires ; les constantes ont été choisies de manière à rendre la formule exacte pour trois valeurs de la température.

Cette remarque dissipe l'apparente contradiction entre la conclusion, établie par Clausius, que l'application des lois des gaz parfaits aux vapeurs saturées est illégitime et le succès de la formule d'Ath. Dupré, dont l'établissement suppose l'assimilation des vapeurs saturées aux gaz parfaits.

CHAPITRE II

THÉORIE DE L'ÉBULLITION

§ 1. — *Des retards d'ébullition.*

Si nous appliquions la théorie précédente à l'étude de la formation d'une bulle de vapeur au sein d'un liquide, nous serions conduits à la proposition suivante :

Pour qu'une bulle de vapeur prenne naissance en une région déterminée à l'intérieur d'un liquide, il faut et il suffit que la pression en un point de cette région soit inférieure à la tension de vapeur saturée à la température de l'expérience.

Or, on sait depuis longtemps que cette loi est fautive. Les expériences de Donny, de Dufour, de M. Gernez ont prouvé que, dans aucune condition de température ni de pression, une bulle de vapeur ne peut prendre naissance au sein d'un liquide ; le seul phénomène observable est l'accroissement, suivi de rupture, d'une bulle de gaz ou de vapeur préexistante et introduite du dehors, par exemple au moyen d'un corps poreux.

La théorie précédente, trop simplifiée, est en désaccord avec l'existence de ces *retards d'ébullition* ; nous allons développer une théorie plus complète qui en rendra compte ; cette théorie plus complète va se constituer par l'introduction des *actions capillaires* en thermodynamique.

§ 2. — *Comment le potentiel thermodynamique interne d'un système dépend des actions mutuelles de ses diverses parties* (1).

Imaginons deux systèmes, 1 et 2, portés à la même température T.

Le premier de ces deux systèmes est défini par des variables

(1) La question posée en ce § ne peut, dans un traité élémentaire, être résolue avec une entière rigueur ; on en trouvera la solution rigoureuse dans l'écrit suivant : *Le potentiel thermodynamique et la pression hydrostatique* (*Annales de l'École normale supérieure*, 3^e série, t. X, p. 183 ; 1893).

normales $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1$; le second est défini par des variables normales $\alpha_2, \beta_2, \dots, \lambda_2$.

Les actions extérieures auxquelles le premier système est soumis se décomposent en deux groupes : les unes, a_1, b_1, \dots, l_1 , sont exercées par le système 2 ; les autres, A_1, B_1, \dots, L_1 sont exercées par des corps étrangers aux systèmes 1 et 2.

Les actions extérieures auxquelles le deuxième système est soumis se décomposent en deux groupes : les unes, a_2, b_2, \dots, l_2 , sont exercées par le système 1 ; les autres, A_2, B_2, \dots, L_2 , sont exercées par des corps étrangers aux systèmes 1 et 2.

Soient $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2$, les potentiels thermodynamiques internes des systèmes 1 et 2 ; soient $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$, les forces vives de ces systèmes.

Considérons une modification infiniment petite du premier système ; elle entraîne un travail non compensé [Livre I, Chapitre IV, égalité (24)]

$$(1) \quad d\tau_1 = -d\mathcal{F}_1 - d\mathcal{C}_1 \\ + a_1 d\alpha_1 + b_1 d\beta_1 + \dots + l_1 d\lambda_1 \\ + A_1 d\alpha_1 + B_1 d\beta_1 + \dots + L_1 d\lambda_1.$$

Considérons, de même, une modification infiniment petite du système 2 ; elle entraîne un travail non compensé

$$(2) \quad d\tau_2 = -d\mathcal{F}_2 - d\mathcal{C}_2 \\ + a_2 d\alpha_2 + b_2 d\beta_2 + \dots + l_2 d\lambda_2 \\ + A_2 d\alpha_2 + B_2 d\beta_2 + \dots + L_2 d\lambda_2.$$

Considérons maintenant les systèmes 1 et 2 comme formant, par leur ensemble, un système unique (1, 2) ; ce système a un certain potentiel thermodynamique interne \mathcal{F} , une certaine force vive égale à $(\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2)$; les actions extérieures auxquelles il est soumis sont $A_1, B_1, \dots, L_1, A_2, B_2, \dots, L_2$. Une modification infiniment petite de ce système entraîne un travail non compensé

$$(3) \quad d\tau = -d\mathcal{F} - d(\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2) \\ + A_1 d\alpha_1 + B_1 d\beta_1 + \dots + L_1 d\lambda_1 \\ + A_2 d\alpha_2 + B_2 d\beta_2 + \dots + L_2 d\lambda_2.$$

Mais, d'autre part, nous devons avoir

$$d\tau = d\tau_1 + d\tau_2.$$

Nous aurons donc

$$a_1 d\alpha_1 + b_1 d\beta_1 + \dots + l_1 d\lambda_1 \\ + a_2 d\alpha_2 + b_2 d\beta_2 + \dots + l_2 d\lambda_2 = -d(\mathcal{F} - \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_2).$$

Cette égalité entraîne deux conséquences :

1° Le travail virtuel des actions mutuelles de deux systèmes quelconques est la différentielle totale d'une fonction de l'état de ces deux systèmes ; en d'autres termes, *les actions mutuelles de deux systèmes quelconques admettent un potentiel* ;

2° Le potentiel thermodynamique interne \mathcal{F} du système complexe (1, 2) est la somme des potentiels thermodynamiques internes \mathcal{F}_1 , \mathcal{F}_2 , de chacun des corps 1 et 2, envisagé isolément, et du potentiel des actions qui s'exercent entre les corps 1 et 2.

Il est clair que le raisonnement précédent peut se répéter, quelque soit le nombre des corps en présence ; on peut donc énoncer la proposition suivante :

Le potentiel thermodynamique interne d'un système formé de diverses parties est la somme :

1° *Du potentiel thermodynamique interne de chacune des parties qui composent le système ;*

2° *Du potentiel des actions qui s'exercent entre ces diverses parties.*

§ 3. — *Cas où les actions mutuelles des diverses parties se réduisent aux actions moléculaires.*

Supposons que l'on divise le système étudié en masses élémentaires.

Admettons que l'état de l'une quelconque de ces masses dm soit entièrement défini par son volume spécifique v et sa température T , en sorte que le potentiel thermodynamique interne d'une telle masse soit une quantité de la forme $\zeta(v, T) dm$, ζ étant une fonction dont la forme dépend de la nature de la substance qui compose la masse dm . D'après le théorème précédent, si dm_1, dm_2, \dots, dm_n sont les masses élémentaires en lesquelles le système a été décomposé, le potentiel thermodynamique interne du système aura pour valeur

$$(4) \quad \mathcal{F} = \zeta(v_1, T) dm_1 + \zeta(v_2, T) dm_2 + \dots + \zeta(v_n, T) dm_n + \Omega,$$

Ω étant le potentiel des actions mutuelles qui s'exercent entre les masses dm_1, dm_2, \dots, dm_n .

Nous supposerons que ces actions se réduisent à des *actions moléculaires* qui obéissent aux lois suivantes :

1° L'action que la molécule dm' exerce sur la molécule dm est une

Souvenons-nous que, dans le terme $F(r) dm dm'$, $F(r)$ dépend non seulement de la distance des deux masses élémentaires dm, dm' , mais encore de leur température et des diverses variables qui fixent leur nature et leur état, et nous trouverons évidente la proposition suivante :

La quantité Ψ dépend :

1° *De la température, supposée uniforme dans tout le système ;*

2° *De la nature et de l'état de la masse élémentaire dm à laquelle se rapporte la quantité Ψ ;*

3° *De la nature, de l'état, de la disposition des masses élémentaires, autres que la masse dm , que renferme la sphère de rayon λ qui a son centre en un point de dm .*

§ 1. — Hypothèse sur la constitution des fluides homogènes.

Pour pousser plus avant la détermination de la fonction Ω , nous supposerons que le système soit formé d'un certain nombre de fluides homogènes, deux par exemple, que nous désignerons par les indices 1 et 2 ; nous supposerons, en outre, que ceux des corps extérieurs auxquels le système confine immédiatement soient aussi des fluides homogènes ; pour simplifier, nous n'en mettrons qu'un, que nous désignerons par l'indice 0.

Il convient de préciser ce que nous entendrons, dans cette théorie, par *fluide homogène*.

Nous dirons qu'un *fluide*, le fluide 1 par exemple, est *homogène* lorsque sa constitution est la même en tous les points dont la distance aux surfaces terminales surpasse une longueur très petite μ ; mais, dans la région qui confine à une surface terminale et dont tous les points sont à une distance inférieure à μ de cette surface, la densité et l'état de ce fluide peuvent varier.

Supposons que la surface S_{12} , qui sépare les fluides 1 et 2, ait des rayons de courbure très grands par rapport aux longueurs λ et μ . De part et d'autre de la surface S_{12} (*fig. 4*), menons deux surfaces parallèles à S_{12} et distantes de S_{12} de la longueur μ ; l'une de ces surfaces, S_1 , est à l'intérieur du fluide 1 ; l'autre de ces surfaces, S_2 , est à l'intérieur du fluide 2.

Au-delà de la surface S_1 par rapport à la surface S_{12} , le fluide 1 est homogène ; u_1 est son volume spécifique, partout le même ; au-delà de la surface S_2 par rapport à la surface S_{12} , le fluide 2 est homogène ; u_2

est son volume spécifique, partout le même. Au contraire, l'état du fluide 1 varie entre les surfaces S_1 et S_{12} ; l'état du fluide 2 varie entre les surfaces S_2 et S_{12} ; il est clair que, dans l'état d'équilibre, la loi de ces variations ne peut être que la suivante :

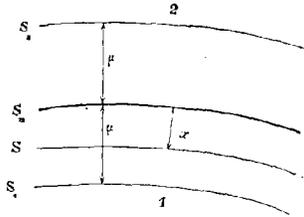


FIG. 4.

Menons une surface S , parallèle à la surface S_{12} et distante de cette dernière d'une longueur x , inférieure à μ ; imaginons, par exemple, que cette surface S soit intérieure au fluide 1.

L'état du fluide 1 est le même en tous les points de cette surface S ; il dépend :

- 1° De l'état du fluide 1 au-delà de la surface S_1 ;
- 2° De l'état du fluide 2 au-delà de la surface S_2 ;
- 3° De la distance x .

Voyons quelle est, moyennant cette supposition, la forme du potentiel thermodynamique interne d'un système de deux fluides homogènes 1 et 2, environné par un troisième fluide homogène 0.

§ 5. — *Potentiel thermodynamique interne d'un système de fluides homogènes.*

Considérons le fluide 1. Partageons-le en trois masses :

1° Une couche C_{12} , d'épaisseur $(\lambda + \mu)$, de masse \mathfrak{R}_{12} , confinant au fluide 2 ;

2° Une couche C_{10} , d'épaisseur $(\lambda + \mu)$, de masse \mathfrak{R}_{10} , confinant au fluide extérieur 0 ;

3° Un noyau interne N_1 , de masse \mathfrak{R}_1 , dont tout point est situé à une distance supérieure à $(\lambda + \mu)$ des surfaces terminales.

La masse M_1 du fluide 1 sera la somme de ces trois masses :

$$(10) \quad \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_{12} + \mathfrak{R}_{10} = M_1.$$

Calculons, pour le fluide 1, la valeur de la quantité

$$\int \zeta_1 (v_1, T) dm_1 + \frac{1}{2} \int \Psi dm_1.$$

En effectuant un calcul analogue pour le fluide 2, et en ajoutant les résultats obtenus, nous aurons, en vertu des égalités (4) et (9), le potentiel thermodynamique cherché.

1° Prenons un point quelconque de la masse \mathfrak{M}_1 . En ce point, le fluide 1 a le volume spécifique u_1 , le même en tous les points de la masse \mathfrak{M}_1 ; de plus, la sphère de rayon λ , décrite de ce point comme centre, renferme toujours du fluide identique à celui qui se trouve au point considéré; les quantités $\zeta_1 (v_1, T)$ et Ψ ont donc des valeurs $\zeta_1 (u_1, T)$, $\psi_1 (u_1, T)$ qui sont les mêmes en tous les points de la masse \mathfrak{M}_1 ; si donc on pose

$$(11) \quad \mathfrak{F}_1 (u_1, T) = \zeta_1 (u_1, T) + \frac{1}{2} \psi_1 (u_1, T),$$

on aura, pour la masse \mathfrak{M}_1 tout entière,

$$(12) \quad \int \left[\zeta_1 (v_1, T) + \frac{1}{2} \Psi \right] dm_1 = \mathfrak{M}_1 \mathfrak{F}_1 (u_1, T).$$

Prenons maintenant un point de la masse \mathfrak{M}_{12} , situé à une distance x de la surface S_{12} ; en ce point, le fluide 1 aura un volume spécifique qui pourra différer de u_1 et qui, d'ailleurs, dépendra de T , de u_1 , de u_2 et de x ; en sorte que l'on pourra écrire

$$\zeta_1 (v_1, T) = \zeta_1 (u_1, T) + Z_1 (T, u_1, u_2, x).$$

La disposition et la nature des masses élémentaires contenues dans la sphère de rayon λ ayant ce point pour centre dépendra aussi de T , de u_1 , de u_2 et de x , en sorte que l'on aura

$$\Psi = \psi_1 (u_1, T) + W_1 (T, u_1, u_2, x).$$

En vertu de l'égalité (11), on voit que l'on pourra écrire, pour la masse \mathfrak{M}_{12} ,

$$(13) \quad \int \left[\zeta_1 (v_1, T) + \frac{1}{2} \Psi \right] dm_1 = \mathfrak{M}_{12} \mathfrak{F}_1 (u_1, T) \\ + \int \left[Z_1 (T, u_1, u_2, x) + \frac{1}{2} W_1 (T, u_1, u_2, x) \right] dm_1.$$

Prenons, sur la surface S_{12} , un élément dS_{12} (fig. 5). Par les divers points du contour de cet élément, menons des normales à la surface S_{12} et limitons-les à une distance $(\lambda + \mu)$ de cette surface; nous détermi-

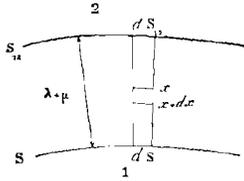


FIG. 5.

nous ainsi un petit cylindre; calculons, pour ce petit cylindre, la valeur de l'intégrale

$$(14) \quad \int \left[Z_4 (T, u_1, u_2, x) + \frac{1}{2} W_4 (T, u_1, u_2, x) \right] dm_1.$$

Deux surfaces, parallèles à la surface S_{12} et menées à des distances x et $(x + dx)$ de celle-ci, découpent, dans le cylindre infiniment délié, un élément de masse

$$dm_1 = \frac{1}{v_4} dS_{12} dx,$$

v_4 étant, nous le savons, fonction de T, u_1, u_2, x . Si donc nous posons

$$(15) \quad A_{12} = \int_0^{\lambda + \mu} \frac{Z_4 (T, u_1, u_2, x) + \frac{1}{2} W_4 (T, u_1, u_2, x)}{v_4 (T, u_1, u_2, x)} dx,$$

l'intégrale (14), étendue aux divers éléments de masse de notre petit cylindre, aura pour valeur

$$A_{12} dS_{12}.$$

L'intégrale analogue, étendue à tous les éléments de la masse \mathfrak{M}_{12} , aura pour valeur $A_{12} S_{12}$. En vertu de l'égalité (13), on aura, pour la masse \mathfrak{M}_{12} ,

$$(16) \quad \int \left[\zeta_4 (v_4, T) + \frac{1}{2} \Psi \right] dm_1 = \mathfrak{M}_{12} \bar{\zeta}_4 (u_1, T) + A_{12} S_{12},$$

A_{12} étant, en vertu de l'égalité (15), une fonction de u_1, u_2, T .

De même, pour la masse \mathfrak{R}_{10} , on aura

$$(17) \quad \int \left[\zeta_1 (v_1, T) + \frac{1}{2} \Psi \right] dm_1 = \mathfrak{R}_{10} \tilde{\mathfrak{F}}_1 (u_1, T) + A_{10} S_{10},$$

A_{10} dépendant de la nature des fluides 0 et 1, de u_1 et de T.

En vertu des égalités (10), (12), (16) et (17), on a, pour le fluide 1 tout entier,

$$\int \left[\zeta_1 (v_1, T) + \frac{1}{2} \Psi \right] dm_1 = M_1 \tilde{\mathfrak{F}}_1 (u_1, T) + A_{10} S_{10} + A_{12} S_{12}.$$

On aurait de même, pour le fluide 2,

$$\int \left[\zeta_2 (v_2, T) + \frac{1}{2} \Psi \right] dm_2 = M_2 \tilde{\mathfrak{F}}_2 (u_2, T) + A_{20} S_{20} + A_{21} S_{12}.$$

Ainsi, le potentiel thermodynamique interne d'un système de deux fluides homogènes 1 et 2, auquel les corps étrangers confinent par un troisième fluide homogène 0, s'exprime de la manière suivante :

$$(18) \quad \begin{aligned} \tilde{\mathfrak{F}} = & M_1 \tilde{\mathfrak{F}}_1 (u_1, T) + M_2 \tilde{\mathfrak{F}}_2 (u_2, T) \\ & + A_{10} S_{10} + A_{20} S_{20} + (A_{12} + A_{21}) S_{12}. \end{aligned}$$

Dans cette formule, u_1 est le volume spécifique du fluide 1 à distance notable des surfaces qui le limitent; u_2 est le volume spécifique du fluide 2 à distance notable des surfaces terminales; A_{10} dépend de la nature des fluides 0 et 1, de T, de u_1 ; A_{20} dépend de la nature des fluides 0 et 2, de T, de u_2 ; A_{12} et A_{21} dépendent de la nature des fluides 1 et 2, de T, de u_1 , de u_2 .

Si l'on compare cette forme du potentiel thermodynamique interne à la forme

$$\tilde{\mathfrak{F}} = M_1 \tilde{\mathfrak{F}}_1 (u_1, T) + M_2 \tilde{\mathfrak{F}}_2 (u_2, T),$$

à laquelle nous serions parvenus pour le potentiel thermodynamique interne d'un système de masses homogènes, en négligeant les actions moléculaires et l'hétérogénéité au voisinage des surfaces terminales, on voit que la considération de ces actions se traduit par l'introduction d'un groupe de termes proportionnels aux aires des surfaces terminales.

Un système étant donné, prenons en un second, dont les divers corps, semblables aux corps qui composent le premier, soient dans le même état physique; soit K le rapport de similitude; lorsqu'on passe du premier système au second, on a à multiplier par K^2 les termes $\Lambda_{10}S_{10}$, $\Lambda_{20}S_{20}$, $(\Lambda_{12} + \Lambda_{21})S_{12}$, tandis que les termes $M_1\mathcal{F}_1(u_1, T)$, $M_2\mathcal{F}_2(u_2, T)$ sont multipliés par K^3 .

Donc, lorsqu'on calcule le potentiel thermodynamique interne d'un système de très grandes dimensions, on peut faire abstraction des actions moléculaires et des changements de constitution que les fluides éprouvent au voisinage des surfaces terminales.

§ 6. — Potentiel thermodynamique total.

Supposons que le système soit soumis à certaines actions extérieures et soit $d\mathcal{E}_e$ le travail virtuel de ces actions; nous obtiendrons les conditions d'équilibre du système en écrivant que, pour toute modification virtuelle renversable,

$$d\mathcal{E}_e - d\mathcal{F} = 0.$$

Si les actions extérieures admettent un potentiel W , le système admet un potentiel thermodynamique total

$$(19) \quad \Phi = \mathcal{F} + W$$

et l'égalité précédente devient

$$d\Phi = 0.$$

En outre, si Φ est minimum, l'équilibre du système est stable.

Supposons, en premier lieu, que les forces extérieures se réduisent à une pression uniforme et constante P ; soient V_1 le volume du fluide 1, et V_2 le volume du fluide 2; le potentiel externe aura pour valeur

$$W = P(V_1 + V_2).$$

Nous pouvons modifier légèrement cette expression.

Le volume V_1 a pour valeur

$$V_1 = \partial\mathcal{K}_1 u_1 + (\lambda + \mu)(S_{10} + S_{12})$$

ou bien, en vertu de l'égalité (10),

$$V_1 = M_1 u_1 - \mathfrak{K}_{10} u_1 - \mathfrak{K}_{12} u_1 + (\lambda + \mu) (S_{10} + S_{12}).$$

Or, les masses \mathfrak{K}_{10} , \mathfrak{K}_{12} sont de l'ordre de grandeur de $(\lambda + \mu) S_{10}$, $(\lambda + \mu) S_{12}$; si donc nous négligeons les quantités de cet ordre de grandeur, nous aurons

$$V_1 = M_1 u_1$$

et, de même,

$$V_2 = M_2 u_2.$$

Nous aurons donc

$$W = P (M_1 u_1 + M_2 u_2).$$

Cette égalité, jointe aux égalités (18) et (19), donne

$$(20) \quad \Phi = M_1 [\bar{\mathfrak{F}}_1 (u_1, T) + P u_1] + M_2 [\bar{\mathfrak{F}}_2 (u_2, T) + P u_2] \\ + A_{10} S_{10} + A_{20} S_{20} + (A_{12} + A_{21}) S_{12}.$$

Supposons maintenant que les surfaces S_{10} , S_{20} , par lesquelles le système confine aux corps extérieurs, soient indéformables; les pressions, uniformes ou non, que les corps extérieurs exercent sur le système, n'effectueront aucun travail; imaginons qu'un tel système soit *pesant*; en général, lorsque l'équilibre sera établi, les fluides **1** et **2** ne seront plus homogènes; mais, dans un grand nombre de cas, on peut sans erreur notable, faire abstraction du défaut d'homogénéité engendré par la pesanteur; dans ce cas, le potentiel thermodynamique interne du système s'exprime encore par l'égalité (18); pour obtenir le potentiel thermodynamique total du système, il suffit d'y joindre le potentiel de la pesanteur, qui a pour valeur

$$(21) \quad W = g (M_1 Z_1 + M_2 Z_2),$$

g étant l'intensité de la pesanteur,

Z_1 , la hauteur du centre de gravité du fluide **1** au-dessus d'un plan horizontal arbitraire,

Z_2 , la hauteur du centre de gravité du fluide **2** au-dessus de ce plan horizontal.

Les diverses propositions que nous venons d'établir sont les principes de la théorie de la capillarité; plusieurs résultats de cette théorie nous seront utiles par la suite; nous allons les indiquer brièvement.

§ 7. — *Tension superficielle au contact de deux fluides.*

Imaginons que la température et l'état interne de chacun des fluides 1 et 2 soient donnés ; u_1, u_2 , sont alors donnés, et il en est de même des volumes M_1u_1, M_2u_2 occupés par chacun des deux fluides. Supposons les deux surfaces S_{10}, S_{20} , également données ; supposons enfin le système soustrait à l'action de la pesanteur, et cherchons quelle sera la forme de la surface S_{12} .

Nous pouvons prendre pour expression du potentiel thermodynamique total du système l'expression (20) ; parmi les diverses quantités dont dépend ce potentiel, l'aire S_{12} est seule variable ; elle est, d'ailleurs, soumise aux conditions suivantes :

1° Elle a pour contour la ligne de raccordement des deux surfaces données S_{10}, S_{20} ;

2° Avec la surface S_{10} , elle enferme le volume donné M_1u_1 ;

3° Avec la surface S_{20} , elle enferme le volume donné M_2u_2 .

Ces deux dernières conditions ne sont compatibles que si les deux surfaces S_{10}, S_{20} , enferment le volume donné $(M_1u_1 + M_2u_2)$; s'il en est ainsi, ces deux conditions n'en forment plus qu'une.

Pour que le système soit en équilibre stable, il faut et il suffit que le terme

$$(A_{12} + A_{21}) S_{12}$$

ait la plus petite valeur compatible avec les conditions précédentes.

Deux cas sont à distinguer :

1° On a l'inégalité

$$(22) \quad A_{12} + A_{21} > 0.$$

Dans ce cas, pour que le terme $(A_{12} + A_{21}) S_{12}$ ait la plus petite valeur dont il est susceptible, il faut et il suffit que la surface S_{12} soit la surface d'aire *minima* parmi toutes celles qui satisfont aux conditions mentionnées ; en particulier, si la masse du fluide 2 flotte librement à l'intérieur du fluide 1 sans aucun contact avec le milieu extérieur 0, il faut et il suffit que la surface S_{12} ait la forme d'une sphère dont le rayon R soit donné par l'égalité

$$\frac{4}{3} \pi R^3 = M_2u_2.$$

2° On a l'inégalité

$$A_{12} + A_{21} < 0.$$

Dans ce cas, pour que le terme $(A_{12} + A_{21}) S_{12}$ ait la plus petite valeur dont il soit susceptible, il faut et il suffit que S_{12} ait la forme de la surface d'aire maxima parmi toutes celles qui satisfont aux conditions prescrites.

Or, une semblable surface ne peut exister; quelle que soit l'aire qu'elle présente, on peut toujours en trouver une autre qui satisfasse aux mêmes conditions et qui présente une aire plus grande.

Donc, pour que le fluide 2 puisse prendre, en présence du fluide 1, une forme stable, il faut que l'inégalité ⁽²²⁾ soit vérifiée.

La quantité $(A_{12} + A_{21})$ porte le nom de *tension superficielle* au contact des fluides 1 et 2. Nous n'analyserons pas ici les raisons de cette dénomination.

§ 8. — Lemme de M. J. Bertrand.

La discussion de la plupart des questions de capillarité peut se faire d'une manière très élégante au moyen d'un lemme dû à M. J. Bertrand.

Considérons, sur une surface S_{12} , qui sépare les régions 1 et 2 de l'espace, un rectangle élémentaire ABCD (*fig.* 6) découpé par quatre lignes de courbure infiniment voisines. Soit $\omega = dS_{12}$ l'aire de ce rectangle. Soient O, O', les centres de courbure principaux au point A; nous désignerons par R, R', les rayons de courbure principaux au point A; ces rayons ont pour valeurs absolues OA, O'A; chacun d'eux est positif si le centre de courbure correspondant est à l'intérieur de la région 1 et négatif dans le cas contraire.

Une seconde surface S'_{12} est infiniment voisine de la surface S_{12} ; la distance normale infiniment petite de ces surfaces varie d'une manière continue d'un point à l'autre de la surface S_{12} ; en un point A de la surface S_{12} , nous désignerons par ε une quantité algébrique égale en valeur absolue à cette distance, affectée du signe + si, au voisinage du point A, la surface S'_{12} est dans la région 2, et du signe - dans le cas contraire.

Les normales menées à la surface S_{12} par le contour de l'élément ABCD découpent sur la surface S'_{12} un deuxième élément A'B'C'D' dont l'aire est $\omega' = dS'_{12}$.

Moyennant les conventions de signes indiquées, on a

$$(23) \quad \frac{\omega' - \omega}{\omega} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \epsilon.$$

Ce théorème peut se démontrer de la manière suivante :

La ligne B'B va passer par le centre de courbure O de la ligne AB ;
la ligne D'D va passer par le centre de courbure O' de la ligne AD ;

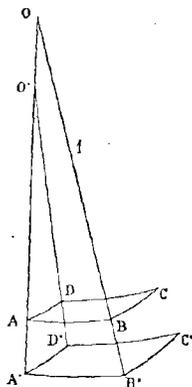


FIG. 6.

moeynnant la disposition adoptée pour tracer la figure 6, nous avons, en grandeur et en signe,

$$OA = R, \quad O'D = R', \quad AA' = DD' = \epsilon.$$

Soient θ l'angle AOB et θ' l'angle AO'D ; nous pourrons écrire

$$\begin{aligned} AB &= R\theta, & AD &= R'\theta', \\ A'B' &= (R + \epsilon)\theta, & A'D' &= (R' + \epsilon)\theta'. \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} \omega &= AB \times AD, \\ \omega' &= A'B' \times A'D'. \end{aligned}$$

On a donc

$$(24) \quad \begin{aligned} \omega &= RR'\theta\theta', \\ \omega' &= (R + \epsilon)(R' + \epsilon)\theta\theta'. \end{aligned}$$

La quantité ϵ^2 est un infiniment petit du second ordre ; si l'on néglige cette quantité devant ϵR , $\epsilon R'$, qui sont des infiniments petits

du premier ordre, la dernière égalité devient

$$(25) \quad \omega' = [RR' + \varepsilon (R + R')] \theta\theta'.$$

Les égalités (24) et (25) donnent immédiatement l'égalité (23) qu'il s'agissait de démontrer,

On verrait sans peine que cette égalité subsiste quelle que soit la disposition adoptée pour tracer la figure 6.

§ 9. — *Problème fondamental de la capillarité.*

Supposons qu'un système soit formé de trois corps : 1, 2, 3, les deux premiers fluides, le dernier solide; ce système est soumis à l'action de la pesanteur.

Le solide 3 est supposé invariable de forme, d'état et de position.

Les fluides 1 et 2 sont, chacun, dans un état donné; u_1 , u_2 sont donc donnés; partant, il en est de même des volumes

$$V_1 = M_1 u_1, \quad V_2 = M_2 u_2.$$

Enfin, les surfaces par lesquelles le système confine au milieu extérieur sont invariables.

La partie variable du potentiel thermodynamique total du système se réduit évidemment à

$$\begin{aligned} & (A_{12} + A_{21}) S_{12} + (A_{13} + A_{31}) S_{13} + (A_{23} + A_{32}) S_{23} \\ & + g (M_1 Z_1 + M_2 Z_2). \end{aligned}$$

Encore, moyennant les restrictions indiquées,

$$A_{12} + A_{21}, \quad A_{13} + A_{31}, \quad A_{23} + A_{32}$$

gardent-ils des valeurs constantes. On aura donc

$$(26) \quad d\Phi = (A_{12} + A_{21}) dS_{12} + (A_{13} + A_{31}) dS_{13} + (A_{23} + A_{32}) dS_{23} \\ + g (M_1 dZ_1 + M_2 dZ_2),$$

avec les restrictions suivantes :

1° La surface $S_{13} + S_{23}$ du solide est rigoureusement invariable, en sorte que

$$(27) \quad dS_{13} + dS_{23} = 0.$$

2° Les volumes V_1, V_2 des fluides 1 et 2 demeurent invariables :

$$(28) \quad V_1 = C^{te}, \quad V_2 = C^{te}.$$

Soient (*fig. 7*) :

S_{12} , l'ancienne surface de séparation des fluides 1 et 2 ;

S'_{12} , la nouvelle position de cette surface ;

l , l'ancienne ligne de raccordement avec le solide ;

l' , la nouvelle ligne de raccordement.

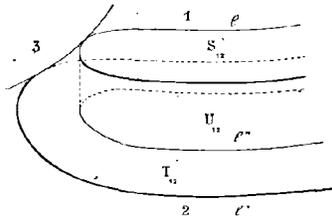


FIG. 7.

Par les divers points de la ligne l , menons des normales à la surface S_{12} ; ces normales dessinent, sur la surface S'_{12} , prolongée au besoin, une ligne fermée l'' .

Soit U_{12} l'aire embrassée par la ligne l'' .

Entre les lignes l, l'' , se trouvent une ou plusieurs aires ; comptons positivement celles de ces aires qui se trouvent sur la surface S'_{12} et négativement celles qui se trouvent sur son prolongement, c'est-à-dire à l'intérieur du solide 3 ; soit T_{12} la somme algébrique de ces aires. Nous aurons évidemment

$$S'_{12} = U_{12} + T_{12}$$

et

$$(29) \quad dS_{12} = S'_{12} - S_{12} = (U_{12} - S_{12}) + T_{12}.$$

Découpons la surface S_{12} en rectangles élémentaires par des lignes de courbure ; soient $\omega, \omega_1, \omega_2, \dots$, les aires de ces rectangles ; par les divers points des contours de ces éléments, menons des normales à la surface S_{12} ; ces normales découpent la surface U_{12} en quadrilatères élémentaires ayant pour aires $\omega', \omega'_1, \omega'_2, \dots$. On a

$$\begin{aligned} S_{12} &= \omega + \omega_1 + \omega_2 + \dots, \\ U_{12} &= \omega' + \omega'_1 + \omega'_2 + \dots, \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$U_{12} - S_{12} = (\omega' - \omega) + (\omega'_1 - \omega_1) + (\omega'_2 - \omega_2) + \dots$$

Mais, d'après le lemme de M. J. Bertrand [égalité (23)],

$$\begin{aligned} \omega' - \omega &= \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \omega \varepsilon, \\ \omega'_1 - \omega_1 &= \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R'_1}\right) \omega_1 \varepsilon_1, \\ \omega'_2 - \omega_2 &= \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R'_2}\right) \omega_2 \varepsilon_2, \\ &\dots \end{aligned}$$

On a donc

$$(30) \quad U_{12} - S_{12} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \omega \varepsilon + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R'_1}\right) \omega_1 \varepsilon_1 + \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R'_2}\right) \omega_2 \varepsilon_2 + \dots$$

Soit M (fig. 8) un point de la ligne l . Par ce point, menons un plan normal à la ligne l ; il coupe la surface du solide suivant la ligne MM' ,

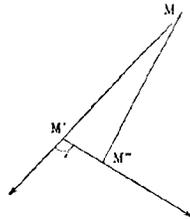


FIG. 8.

la surface S'_{12} suivant la ligne MM'' , la ligne l au point M' , la ligne l' au point M'' .

ε est égal, en valeur absolue, à MM'' et positif lorsque la ligne MM'' traverse la surface S_{12} en passant de la région 1 à la région 2.

Nous désignerons par n une quantité égale en valeur absolue à MM'' et comptée positivement lorsque MM'' pénétrera de la région 1 à la région 2 en traversant la surface S_{12} .

Nous désignerons par v une quantité égale en valeur absolue à $M'M''$ et comptée positivement lorsque $M'M''$ sort de la région 3 pour pénétrer dans la région 2.

Enfin, nous désignerons par i et nous nommerons *angle de raccordement*, l'angle des directions suivant lesquelles n et v sont comptées positivement.

Nous aurons évidemment

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \frac{\epsilon}{\sin i} \\ v = -\epsilon \cotg i. \end{array} \right.$$

Or, on voit sans peine que l'on a

$$T_{12} = \int v dl',$$

ou, en négligeant des infiniment petits d'ordre supérieur,

$$T_{12} = \int v dl,$$

ce que la deuxième égalité (31) transforme en

$$(32) \quad T_{12} = -\int \epsilon \cotg i dl.$$

On voit ensuite que

$$dS_{13} = \int n dl,$$

ce que la première égalité (31) transforme en

$$(33) \quad dS_{13} = \int \frac{\epsilon}{\sin i} dl.$$

Dans les égalités (32) et (33), les signes \int désignent des intégrales étendues à la ligne de raccordement tout entière.

Évaluons maintenant $M_1 dZ_1$ et dV_1 .

Soit ω un élément de l'aire S_{12} ; cet élément sert de base à un prisme qui a pour hauteur la distance normale des surfaces S_{12} , S'_{12} ; ce prisme représente un volume gagné par le fluide 1, si ϵ est positif en ce point, et perdu par le fluide 1, si ϵ est négatif en ce point; on peut dire qu'en ce point le fluide 1 gagne un volume représenté en grandeur et en signe par $\epsilon \omega$. La masse de fluide 1 qui remplit cet élément de volume s'obtient en divisant ce volume par le volume spécifique u_1 du fluide 1;

la considération de cet élément de volume introduit, dans l'expression de $d(M_1 Z_1)$, un terme qui a pour valeur

$$\frac{x \omega \varepsilon}{u_1},$$

x étant l'ordonnée d'un point de l'élément ω .

L'ensemble des éléments de volume compris entre les surfaces S_{12} et U_{12} introduit donc, dans l'expression de dV_1 , le terme

$$\omega \varepsilon + \omega_1 \varepsilon_1 + \omega_2 \varepsilon_2 + \dots$$

et, dans l'expression de $d(M_1 Z_1)$, un terme qui a pour valeur

$$\frac{1}{u_1} (x \omega \varepsilon + x_1 \omega_1 \varepsilon_1 + x_2 \omega_2 \varepsilon_2 + \dots).$$

Considérons maintenant la couronne triangulaire qui a pour arêtes les lignes l, l', l'' . Un élément de volume de cette couronne, gagné par le fluide 1, est représenté en grandeur et en signe par

$$\frac{1}{2} \varepsilon v dl = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 \cotg i dl.$$

On en conclut aisément que la couronne dont il s'agit introduit, dans l'expression de dV_1 , le terme

$$-\frac{1}{2} \int \varepsilon^2 \cotg i dl,$$

et, dans l'expression de $d(M_1 Z_1)$, le terme

$$-\frac{1}{2u_1} \int x \varepsilon^2 \cotg i dl.$$

On a donc

$$dV_1 = \omega \varepsilon + \omega_1 \varepsilon_1 + \omega_2 \varepsilon_2 + \dots - \frac{1}{2} \int \varepsilon^2 \cotg i dl,$$

$$d(M_1 Z_1) = \frac{1}{u_1} (\omega \varepsilon x + \omega_1 \varepsilon_1 x_1 + \omega_2 \varepsilon_2 x_2 + \dots - \frac{1}{2} \int x \varepsilon^2 \cotg i dl)$$

ou, en négligeant les termes en ε^2 devant les termes en ε ,

$$(34) \quad dV_1 = \omega \varepsilon + \omega_1 \varepsilon_1 + \omega_2 \varepsilon_2 + \dots,$$

$$(35) \quad d(M_1 Z_1) = M_1 dZ_1 = \frac{1}{u_1} (\omega \varepsilon x + \omega_1 \varepsilon_1 x_1 + \omega_2 \varepsilon_2 x_2 + \dots).$$

On aurait de même

$$(34 \text{ bis}) \quad dV_2 = - (\omega \varepsilon + \omega_1 \varepsilon_1 + \omega_2 \varepsilon_2 + \dots),$$

$$(35 \text{ bis}) \quad d(M_2 Z_2) = M_2 dZ_2 = - \frac{1}{u_2} (\omega \varepsilon z + \omega_1 \varepsilon_1 z_1 + \omega_2 \varepsilon_2 z_2 + \dots).$$

Dès lors, la condition d'équilibre

$$d\Phi = 0$$

va devenir, en vertu des égalités (26), (27), (29), (30), (32), (33), (35) et (35 bis),

$$(36) \quad \left[(\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \left(\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_2} \right) g z \right] \omega \varepsilon$$

$$+ \left[(\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R'_1} \right) + \left(\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_2} \right) g z_1 \right] \omega_1 \varepsilon_1$$

$$+ \left[(\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R'_2} \right) + \left(\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_2} \right) g z_2 \right] \omega_2 \varepsilon_2$$

$$\dots \dots \dots$$

$$+ \int [(\Lambda_{43} + \Lambda_{34}) - (\Lambda_{23} + \Lambda_{32}) - (\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \cos i] \frac{\varepsilon}{\sin i} dl = 0.$$

Cette égalité doit avoir lieu non pas identiquement, mais seulement si les quantités ε vérifient les conditions (28) que les égalités (34) et (34 bis) transforment en

$$(37) \quad \omega \varepsilon + \omega_1 \varepsilon_1 + \omega_2 \varepsilon_2 + \dots = 0.$$

On démontre, dans l'étude du calcul des variations, que cette condition équivaut à la suivante :

Il existe une constante C, telle que l'égalité

$$(38) \quad \left[(\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \left(\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_2} \right) g z + C \right] \omega \varepsilon$$

$$+ \left[(\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R'_1} \right) + \left(\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_2} \right) g z_1 + C \right] \omega_1 \varepsilon_1$$

$$+ \dots \dots \dots$$

$$+ \int [(\Lambda_{43} + \Lambda_{34}) - (\Lambda_{23} + \Lambda_{32}) - (\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) \cos i] \frac{\varepsilon}{\sin i} dl = 0,$$

obtenue en ajoutant membre à membre à l'égalité (36), l'égalité (37)

multipliée au préalable par C , ait lieu sans aucune restriction imposée aux quantités ε .

On en conclut sans peine :

1° Qu'en tout point de la ligne de raccordement du solide et de la surface S_{12} , l'angle de raccordement est une constante donnée par l'égalité

$$(39) \quad \cos i = \frac{(A_{13} + A_{31}) - (A_{23} + A_{32})}{A_{12} + A_{21}};$$

2° Qu'en tout point de la surface de séparation des fluides 1 et 2, on a

$$(40) \quad (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \left(\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_2} \right) g z + C = 0.$$

Si l'on supposait le système soustrait à l'action de la pesanteur, l'égalité (39) subsisterait, et l'égalité (40) se réduirait à

$$(41) \quad \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C^{te}.$$

§ 10. — Pression capillaire.

C'est à ce cas d'un système soustrait à l'action de la pesanteur que nous nous limiterons dans le présent paragraphe ; par des démonstrations semblables à celles qui ont été exposées au paragraphe précédent, nous prouverons que les parties déformables des surfaces S_{10} , S_{20} sont, comme la surface S_{12} , des surfaces à courbure moyenne constante ; aux divers points de chacune de ces surfaces, on a

$$(41) \quad \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C^{te}.$$

Nous désignerons par $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10}$, $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{20}$, $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12}$, les valeurs constantes de $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$ sur les surfaces S_{10} , S_{20} , S_{12} .

Considérons, par exemple, le cas suivant :

Le fluide 1 confine au milieu extérieur 0 par une surface déformable S_{10} ; le fluide 2 est, de toutes parts, environné par le fluide 1. Cherchons les équations qui déterminent les volumes spécifiques u_1 , u_2 , des fluides 1, 2.

Imaginons que, les deux fluides restant homogènes, du moins à une distance supérieure à $(\lambda + \mu)$ des surfaces terminales, ces volumes spécifiques croissent de du_1, du_2 . Les volumes V_1, V_2 , des deux fluides croissent de

$$(42) \quad dV_1 = M_1 du_1, \quad dV_2 = M_2 du_2.$$

Soit, en chaque point des surfaces S_{10}, S_{12} , ε la distance normale de la surface primitive à la surface déformée, cette distance étant comptée positivement là où la surface déformée est extérieure au fluide 1. Nous aurons

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} dV_1 = \int_{S_{10}} \varepsilon dS_{10} + \int_{S_{12}} \varepsilon dS_{12}, \\ dV_2 = - \int_{S_{12}} \varepsilon dS_{12}. \end{array} \right.$$

Si les rayons de courbure principaux sont comptés positivement lorsque les centres de courbure correspondants sont intérieurs au fluide 1, nous aurons, en vertu du lemme de M. J. Bertrand,

$$S'_{10} - S_{10} = \int_{S_{10}} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \varepsilon dS_{10},$$

$$S'_{12} - S_{12} = \int_{S_{12}} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \varepsilon dS_{12}.$$

Mais l'égalité (41) étant vérifiée en tout point des surfaces S_{10}, S_{12} , les égalités précédentes peuvent s'écrire

$$S'_{10} - S_{10} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} \int_{S_{10}} \varepsilon dS_{10},$$

$$S'_{12} - S_{12} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \int_{S_{12}} \varepsilon dS_{12}$$

ou bien, en vertu des égalités (42) et (43),

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} S'_{10} - S_{10} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} (M_1 du_1 + M_2 du_2), \\ S'_{12} - S_{12} = - \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} M_2 du_2. \end{array} \right.$$

Les égalités (20) et (44) donnent l'expression de $d\Phi$, qu'il faut évaluer à 0 pour obtenir la condition d'équilibre du système. Nous trouvons ainsi l'égalité

$$\begin{aligned} & \left\{ M_1 \left[\frac{\partial \bar{\mathcal{F}}_1(u_1, \mathbf{T})}{\partial u_1} + P + A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} \right] \right. \\ & \quad \left. + S_{10} \frac{\partial A_{10}}{\partial u_1} + S_{12} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_1} \right\} du_1 \\ & + \left\{ M_2 \left[\frac{\partial \bar{\mathcal{F}}_2(u_2, \mathbf{T})}{\partial u_2} + P + A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} - (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \right] \right. \\ & \quad \left. + S_{12} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2} \right\} du_2 = 0. \end{aligned}$$

Cette égalité doit avoir lieu pour toute modification réelle du système, c'est-à-dire quels que soient du_1 , du_2 . On a donc

$$(45) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}_1(u_1, \mathbf{T})}{\partial u_1} + P + A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} + \frac{S_{10}}{M_1} \frac{\partial A_{10}}{\partial u_1} + \frac{S_{12}}{M_1} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_1} = 0, \\ \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}_2(u_2, \mathbf{T})}{\partial u_2} + P + A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} - (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \\ \quad + \frac{S_{12}}{M_2} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2} = 0. \end{cases}$$

Ces conditions d'équilibre (45), comparées aux équations [Livre I, Chapitre v, égalité (39)]

$$(46) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}_1(u_1, \mathbf{T})}{\partial u_1} + P = 0, \\ \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}_2(u_2, \mathbf{T})}{\partial u_2} + P = 0, \end{cases}$$

auxquelles on est conduit lorsque l'on ne tient pas compte des actions capillaires, fournissent les propositions suivantes :

1° Le volume spécifique u_1 du fluide 1 peut se calculer comme si les actions capillaires n'existaient pas, à la condition d'ajouter à la pression extérieure réelle P une pression fictive :

$$(47) \quad \Pi_1 = A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} + \frac{S_{10}}{M_1} \frac{\partial A_{10}}{\partial u_1} + \frac{S_{12}}{M_1} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_1};$$

2° Le volume spécifique u_2 du fluide 2 peut se calculer comme si les actions capillaires n'existaient pas, à la condition d'ajouter à la pres-

sion extérieure réelle P une pression fictive :

$$(48) \quad \Pi_2 = A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} - (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} + \frac{S_{12}}{M_2} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2}.$$

Les pressions fictives Π_1, Π_2 , données par les égalités (47) et (48), portent les noms de *pressions capillaires*.

Ayant un système où les pressions capillaires ont des valeurs déterminées, formons un second système semblable au premier, le rapport de similitude étant K .

En passant du premier système au second, nous aurons à multiplier R, R' par K, S_{10}, S_{12} , par K^2, M_1, M_2 par K^3 et, par conséquent, Π_1, Π_2 par $\frac{1}{K}$; si K croît au-delà de toute limite, Π_1, Π_2 tendront vers 0. On peut donc énoncer le théorème suivant :

Dans un système de très grandes dimensions, les pressions capillaires sont négligeables et les égalités (46) sont applicables.

Moyennant ces égalités (46), on peut écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_1(u_1, T) + Pu_1 &= \Phi_1(P, T), \\ \mathcal{F}_2(u_2, T) + Pu_2 &= \Phi_2(P, T). \end{aligned}$$

Si, en outre, dans l'égalité (20), on néglige les termes en S_{10}, S_{20}, S_{12} qui sont proportionnels à K^2 , devant les termes en M_1, M_2 , qui sont proportionnels à K^3 , l'égalité (20) devient

$$\Phi = M_1 \Phi_1(P, T) + M_2 \Phi_2(P, T),$$

c'est-à dire l'égalité (4) du Chapitre précédent; l'emploi de cette dernière est donc légitime *dans un système de très grandes dimensions*.

Dans les traités classiques de capillarité, on omet, en général, dans l'expression de Π_1, Π_2 , les termes

$$\frac{S_{10}}{M_1} \frac{\partial A_{10}}{\partial u_1} + \frac{S_{12}}{M_1} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_1}, \quad \frac{S_{12}}{M_2} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2}$$

et l'on écrit simplement

$$(49) \quad \begin{cases} \Pi_1 = A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10}, \\ \Pi_2 = A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} - (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12}. \end{cases}$$

§ 11. — *Théorie de l'ébullition.*

Supposons, maintenant, que le fluide 1 soit un liquide, que le fluide 2 soit la vapeur issue de ce liquide, et que la modification précédente, au lieu de laisser invariables les masses M_1 , M_2 , les fasse varier suivant la relation :

$$(50) \quad dM_1 + dM_2 = 0.$$

Nous aurons alors, au lieu des égalités (42),

$$\begin{aligned} dV_1 &= M_1 du_1 + u_1 dM_1, \\ dV_2 &= M_2 du_2 + u_2 dM_2. \end{aligned}$$

Les égalités (44) seront remplacées par les égalités

$$\begin{aligned} S'_{10} - S_{10} &= \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} (M_1 du_1 + M_2 du_2 + u_1 dM_1 + u_2 dM_2), \\ S'_{12} - S_{12} &= - \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} (M_2 du_2 + u_2 dM_2). \end{aligned}$$

Moyennant ces égalités, l'expression de $d\Phi$, déduite de l'égalité (20), prendra la forme suivante

$$\begin{aligned} d\Phi = & \left\{ M_1 \left[\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_1(u_1, T)}{\partial u_1} + P + A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} \right] \right. \\ & \left. + S_{10} \frac{\partial A_{10}}{\partial u_1} + S_{12} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_1} \right\} du_1 \\ & + \left\{ M_2 \left[\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_2(u_2, T)}{\partial u_2} + P + A_{10} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} - (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \right] \right. \\ & \left. + S_{12} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2} \right\} du_2 \\ & + \left[\tilde{\mathcal{F}}_1(u_1, T) + Pu_1 + A_{10} u_1 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} \right] dM_1 \\ & + \left[\tilde{\mathcal{F}}_2(u_2, T) + Pu_2 + A_{10} u_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} - (A_{12} + A_{21}) u_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \right] dM_2. \end{aligned}$$

Mais, au second membre de cette équation, les coefficients de du_1 , du_2 , sont égaux à 0 en vertu des équations (45). Si donc nous tenons compte

de la relation (50), nous aurons

$$(51) \quad d\Phi = \left[\mathfrak{F}_1(u_1, T) + Pu_1 - \mathfrak{F}_2(u_2, T) - Pu_2 + A_{10}(u_1 - u_2) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10} + (A_{12} + A_{21}) u_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \right] dM_1.$$

Supposons, en particulier, que la masse du liquide 1, et, partant, la surface S_{10} qui la limite, soient très grandes; en tous points de la surface S_{10} , R et R' auront de très grandes valeurs, et le terme

$$A_{10}(u_1 - u_2) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{10}$$

sera négligeable. L'égalité (51) deviendra alors

$$(52) \quad d\Phi = \left[\mathfrak{F}_1(u_1, T) + Pu_1 - \mathfrak{F}_2(u_2, T) - Pu_2 + (A_{12} + A_{21}) u_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \right] dM_1.$$

Cette égalité (52) renferme la théorie complète de l'ébullition. Distinguons deux cas :

Premier Cas. — La masse de vapeur est très grande et terminée par une surface très peu courbée.

Le terme

$$(A_{12} + A_{21}) u_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12}$$

devient à son tour négligeable, en sorte que l'égalité (52) prend la forme plus simple

$$(53) \quad d\Phi = [\mathfrak{F}_1(u_1, T) + Pu_1 - \mathfrak{F}_2(u_2, T) - Pu_2] dM_1.$$

D'ailleurs, les masses M_1 , M_2 étant très grandes, on peut, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, écrire les équations (46). Si donc on désigne par $\Phi_1(P, T)$ ce que devient l'expression

$$\mathfrak{F}_1(u_1, T) + Pu_1$$

lorsqu'on y remplace u_1 par sa valeur tirée de la première égalité (46); et par $\Phi_2(P, T)$ ce que devient l'expression

$$\mathfrak{F}_2(u_2, T) + Pu_2$$

lorsqu'on y remplace u_2 par sa valeur tirée de la seconde égalité (46), l'égalité (53) devient

$$(54) \quad d\Phi = [\Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T)] dM_1.$$

Cette égalité (54) n'est autre chose que l'égalité (2) du Chapitre précédent. Donc, *dans le cas où une masse très grande de liquide et une masse très grande de vapeur sont en contact par une surface très peu courbée, la théorie développée au Chapitre I peut être appliquée en toute rigueur.*

Deuxième Cas. — La masse de vapeur n'est pas très grande; la surface qui la termine n'a pas une courbure très petite; cette surface est convexe du côté du liquide.

Nous continuons à supposer que la masse M_1 du liquide est très grande, et que la surface S_{10} qui la termine est très peu courbée; la première égalité (45) se réduit alors à la première égalité (46); si donc nous continuons à désigner par $\Phi_1 (P, T)$ ce que devient la fonction $[\mathcal{F}_1 (u_1, T) + Pu_1]$, lorsqu'on y remplace u_1 par sa valeur déduite de la première égalité (46), l'égalité (52) deviendra

$$(55) \quad d\Phi = \left[\Phi_1 (P, T) - \mathcal{F}_2 (u_2, T) - Pu_2 + (A_{12} + A_{21}) u_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} \right] dM_1.$$

Mais, d'autre part, les égalités (45) et (48) donnent

$$\frac{\partial \mathcal{F}_2 (u_2, T)}{\partial u_2} + P + \Pi_2 = 0.$$

Si donc nous désignons par $\Phi_2 (p, T)$ ce que devient la quantité $[\mathcal{F}_2 (v_2, T) + pv_2]$, lorsqu'on y remplace v_2 par son expression déduite de l'équation

$$\frac{\partial \mathcal{F}_2 (v_2, T)}{\partial v_2} + p = 0,$$

nous pourrons écrire

$$\mathcal{F}_2 (u_2, T) + (P + \Pi_2) u_2 = \Phi_2 (P + \Pi_2, T).$$

Cette égalité, jointe à l'égalité (48) qui devient, dans le cas actuel

$$(56) \quad \Pi_2 = - (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} + \frac{S_{12}}{M_2} \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u},$$

donne à l'égalité (55) la forme suivante :

$$(57) \quad d\Phi = \left[\Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P + \Pi_2, T) + \frac{S_{12}}{M_2} u_2 \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2} \right] dM_1.$$

Nous allons transformer encore cette égalité (57).

De la définition même de la fonction $\Phi_2 (p, T)$, on déduit immédiatement que l'on a

$$\frac{\partial \Phi_2 (p, T)}{\partial p} = v_2 (p, T),$$

$v_2 (p, T)$ étant le volume spécifique à l'intérieur d'une masse de vapeur qui est très grande, que termine une surface très peu courbée, qui est soumise à la pression p et qui est portée à la température T .

La stabilité de l'équilibre d'une semblable masse exige que $v_2 (p, T)$ soit une fonction constamment décroissante de p (Livre I, Chapitre VIII, § 2)

La première de ces deux remarques nous permet d'écrire

$$\Phi_2 (P + \Pi_2, T) = \Phi_2 (P, T) + \int_P^{P + \Pi_2} v_2 (p, T) dp.$$

La seconde nous donne

$$\int_P^{P + \Pi_2} v_2 (p, T) dp = \Pi_2 U_2,$$

U_2 étant une quantité comprise entre la valeur u_2 de la fonction $v_2 (P + \Pi_2, T)$ et la valeur de $v_2 (P, T)$.

Ces deux égalités, jointes à l'égalité (56), transforment l'égalité (57) en

$$(58) \quad d\Phi = \left[\Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) + (A_{12} + A_{21}) U_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} + \frac{S_{12}}{M_2} (u_2 - U_2) \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2} \right] dM_1.$$

Nous avons vu, en l'inégalité (22), que $A_{12} + A_{21}$ était positif; nous supposons la bulle de vapeur convexe; les centres de courbure principaux sont donc situés du côté 2 de la surface S_{12} , en sorte que les rayons de courbure R, R' sont négatifs; nous avons donc assurément

$$(59) \quad (A_{12} + A_{21}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} < 0.$$

Nous allons prouver que l'on a, en toutes circonstances,

$$(60) \quad (\Lambda_{12} + \Lambda_{21}) U_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{42} + \frac{S_{12}}{M} (u_2 - U_2) \frac{\partial (\Lambda_{12} + \Lambda_{21})}{\partial u_2} < 0.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a

$$\frac{\partial (\Lambda_{12} + \Lambda_{21})}{\partial u_2} > 0.$$

L'égalité (56) et l'inégalité (59) nous donnent alors

$$u_2 > 0.$$

Si l'on remarque que $v_2(p, T)$ est une fonction décroissante de p , on voit que $v_2(P + \Pi_2, T)$, ou u_2 , est inférieur à $v_2(P, T)$; et comme U_2 est compris entre u_2 et $v_2(P, T)$, on a

$$u_2 - U_2 < 0.$$

On a donc

$$(u_2 - U_2) \frac{\partial (\Lambda_{12} + \Lambda_{21})}{\partial u_2} < 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'inégalité (59), entraîne l'inégalité (60);

2° On a

$$\frac{\partial (\Lambda_{12} + \Lambda_{21})}{\partial u_2} < 0$$

et, en même temps,

$$\Pi_2 < 0.$$

Cette dernière égalité entraîne l'inégalité

$$u_2 - U_2 > 0.$$

On a donc encore

$$(u_2 - U_2) \frac{\partial (\Lambda_{12} + \Lambda_{21})}{\partial u_2} < 0.$$

Cette inégalité jointe à l'inégalité (59), entraîne l'inégalité (60);

3° On a

$$\frac{\partial (\Lambda_{12} + \Lambda_{21})}{\partial u_2} < 0,$$

et, en même temps,

$$\Pi_2 > 0.$$

Ces deux inégalités entraînent l'inégalité (60), car le premier membre de celle-ci peut s'écrire, en vertu de l'égalité (36),

$$- \Pi_2 U_2 + \frac{S_{12}}{M_2} u_2 \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2}.$$

Le premier membre de l'inégalité (60) présente un second caractère remarquable ; pour des bulles de vapeur semblables entre elles, il prend des valeurs en raison inverse du rapport de similitude, si toutefois les volumes spécifiques u_1, u_2 ont, pour toutes ces bulles, la même valeur ; plus généralement, ce premier membre a une valeur absolue d'autant plus grande que la bulle de vapeur est plus petite ; cette valeur absolue croît au-delà de toute limite, lorsque les dimensions de la bulle de vapeur tendent vers 0.

Considérons une bulle donnée et posons, pour cette bulle,

$$(61) \quad \Delta^2 = - \left[(A_{12} + A_{21}) U_2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)_{12} + \frac{S_{12}}{M_2} (u_2 - U_2) \frac{\partial (A_{12} + A_{21})}{\partial u_2} \right].$$

L'égalité (38) nous apprend que la bulle de vapeur sera en équilibre avec le liquide, si l'on a l'égalité

$$(62) \quad \Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) = \Delta^2.$$

La bulle se condensera si l'on a

$$(63) \quad \Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) < \Delta^2.$$

Elle s'accroîtra, au contraire, aux dépens du liquide environnant, si l'on a

$$(64) \quad \Phi_1 (P, T) - \Phi_2 (P, T) > \Delta^2.$$

Soit $\varpi (T)$ la tension de vapeur saturée à la température T , définie par l'équation

$$\Phi_1 [\varpi (T), T] - \Phi_2 [\varpi (T), T] = 0.$$

L'équation (62) peut s'écrire

$$\Phi_2 [\varpi (T), T] - \Phi_2 (P, T) - \Phi_1 [\varpi (T), T] + \Phi_1 (P, T) = \Delta^2,$$

ou bien

$$\int_P^{\varpi(T)} \frac{\partial}{\partial p} [\Phi_2 (p, T) - \Phi_1 (p, T)] dp = \Delta^2.$$

Soient $v_1(p, T)$, $v_2(p, T)$, les volumes spécifiques de très grandes masses de liquide et de vapeur sous la pression p , à la température T ; on aura

$$\frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial p} = v_1(p, T), \quad \frac{\partial \Phi_2(p, T)}{\partial p} = v_2(p, T),$$

et la condition d'équilibre qui précède pourra s'écrire

$$(65) \quad \int_P^{\sigma(T)} [v_2(p, T) - v_1(p, T)] dp = \Delta^2.$$

L'inégalité, constamment vérifiée,

$$(66) \quad v_2(p, T) - v_1(p, T) > 0$$

nous montre que la condition d'équilibre (65) ne peut être vérifiée, à moins que la pression P ne soit inférieure à $\sigma(T)$ d'une quantité d'autant plus grande que Δ^2 est plus grand. D'où la proposition suivante :

Une bulle de vapeur entourée de liquide ne peut être en équilibre avec ce liquide que si la pression extérieure appliquée au liquide est inférieure à la tension de vapeur saturée à la température de l'expérience, et cela, d'une quantité d'autant plus grande que la bulle de vapeur est plus petite.

Donnons-nous les valeurs de la pression extérieure P et de la température T ; la différence

$$\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T)$$

aura une valeur donnée; nous pourrions imposer aux dimensions de la bulle de vapeur des limites supérieures telles que Δ^2 , qui est infiniment grand pour une bulle infiniment petite, surpasse cette différence, cas auquel l'inégalité (63) sera vérifiée.

Si donc la température et la pression extérieure sont données, on peut assigner aux dimensions d'une bulle de vapeur des limites supérieures telles que toute bulle dont les dimensions sont inférieures à ces limites se liquéfie nécessairement.

De là cette nouvelle proposition, qui explique les retards d'ébullition :

A aucune température, sous aucune pression, une bulle de vapeur ne peut commencer à se former en une région du liquide, homogène jusque-là.

Cette bulle, en effet, commencerait certainement par avoir des

dimensions plus petites que les limites supérieures dont nous venons de parler.

§ 12. — *Généralité des propositions précédentes.*

La théorie exposée au paragraphe précédent est d'une grande généralité; sauf au moment où nous avons écrit l'inégalité (66), nous n'avons fait aucun appel aux propriétés particulières d'un liquide et de sa vapeur; nos raisonnements supposent simplement que les corps 1 et 2 sont deux fluides susceptibles de se transformer l'un dans l'autre.

Nous pourrions supposer, par exemple, que le fluide 2 est une gouttelette liquide flottant au sein d'une masse de vapeur 1; nous aurions simplement, dans ce cas, à renverser le sens de l'inégalité (66) et nous parviendrions aux propositions suivantes :

Une gouttelette liquide, entourée de vapeur, ne peut être en équilibre avec cette vapeur que si la pression extérieure appliquée à la vapeur surpasse la tension de vapeur saturée à la température de l'expérience, et cela, d'une quantité d'autant plus grande que la gouttelette liquide est plus petite.

Quelles que soient la température et la pression d'une masse de vapeur, une gouttelette liquide ne peut prendre naissance en un point où la vapeur était primitivement homogène.

Ainsi s'expliquent les retards de condensation de la vapeur observés par divers physiciens, notamment par M. Coulier et par MM. Wüllner et Grotrian.

Les phénomènes dont nous venons de donner la théorie s'opposent aux prévisions d'une thermodynamique trop simplifiée, qui ne tient pas compte des actions capillaires, à la façon des phénomènes de faux équilibre; en réalité, ce ne sont que des faux équilibres apparents; pour faire disparaître, dans le cas présent, le désaccord entre les faits d'expérience et les prévisions de la thermodynamique, il n'est pas besoin de modifier les principes de cette dernière science; il suffit, en les appliquant, de tenir compte des actions capillaires.

Certains physiciens, et, en particulier, M. J.-W. Gibbs, ont pensé que tous les phénomènes de faux équilibres devaient s'expliquer d'une manière analogue; nous ne partageons pas cette manière de voir; nous pensons qu'à côté des *faux équilibres apparents*, qui rentrent dans la thermodynamique classique lorsqu'on tient compte des actions capillaires, il y a des *faux équilibres réels*, dont on ne peut rendre compte à moins d'altérer les équations fondamentales de la thermodynamique par l'introduction des termes de viscosité et de frottement.

CHAPITRE III

FUSION ET MODIFICATIONS ALLOTROPIQUES

§ 1. — Généralités.

Au Chapitre I, nous avons étudié la modification par laquelle un liquide, que désignait l'indice 1, se transformait en une vapeur, que désignait l'indice 2; mais les considérations développées sont, pour la plupart, susceptibles d'une généralisation plus grande; ainsi, rien n'empêcherait de supposer que l'indice 1 s'applique à un corps solide, l'indice 2 à la vapeur émise par ce corps solide; les théorèmes développés au Chapitre I constitueraient alors la théorie de la vaporisation des corps solides.

D'une manière générale, pour que la plupart des théorèmes démontrés au Chapitre I soient applicables à la transformation d'un certain corps 1 à un autre corps 2, il faut et il suffit *que les deux corps 1 et 2, incapables de se mélanger, occupent des régions différentes de l'espace; que chacun de ces corps 1 et 2 soit homogène; que chacun d'eux soit entièrement défini lorsqu'on connaît sa masse, sa température et son volume spécifique.* — Lorsque ces conditions seront remplies, nous dirons que le système au sein duquel s'accomplit la modification étudiée est un système *parfaitement hétérogène* formé de deux corps.

Ces conditions seront remplies si le corps 1 est un corps solide et le corps 2 le liquide qui provient de la fusion de ce solide; elles seront encore remplies si les corps 1 et 2 sont deux formes allotropiques d'un même corps, solides toutes deux.

Rappelons brièvement les propriétés d'une transformation accomplie au sein d'un système parfaitement hétérogène.

Soient 1 et 2 les indices qui désignent les deux états d'un même corps qui se peuvent transformer l'un en l'autre; sous la pression constante P,

à la température T , l'unité de masse du corps pris sous la forme 1 admet un potentiel thermodynamique $\Phi_1(P, T)$; l'unité de masse du corps pris sous la forme 2 admet un potentiel thermodynamique $\Phi_2(P, T)$. Comme nous l'avons vu p. 4, la première fonction dépend de deux constantes arbitraires; mais, ces deux constantes une fois choisies, la seconde fonction ne présente plus aucune indétermination.

Pour que l'équilibre soit établi, à la température T , au sein d'un système qui renferme le corps considéré à la fois sous les deux formes 1 et 2, il faut et il suffit que l'on ait l'égalité

$$(1) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) = 0.$$

Si, sur un système d'axes de coordonnées rectangulaires, on porte les températures T en abscisses et les pressions P en ordonnées, l'équation (1) représente une courbe, la *courbe des tensions de transformation*. Résolue par rapport à P , nous conviendrons d'écrire l'équation (1) :

$$(2) \quad P = \varpi(T).$$

Résolue par rapport à T , elle s'écrira :

$$(3) \quad T = \theta(P).$$

Une pression P , liée à la température T par l'équation (2), prendra le nom de *tension de transformation à la température T* ; une température T , liée à la pression P par l'équation (3), prendra le nom de *température* ou de *point de transformation sous la pression P* .

Prenons un point M sur la courbe de transformation. Soient M' , M'' , deux points de même abscisse que le point M ; supposons l'ordonnée du point M' inférieure d'une quantité infiniment petite et l'ordonnée du point M'' supérieure d'une quantité infiniment petite à l'ordonnée du point M .

Dans les conditions de température et de pression que représentent les coordonnées du point M' , le système éprouve une modification qu'accompagne un accroissement de volume; dans les conditions de température et de pression que représentent les coordonnées du point M'' , le système éprouve une modification qu'accompagne une diminution de volume. C'est le *théorème de M. G. Robin* (Livre I, Ch. VIII, § 5).

Soient N' , N'' , deux points de même ordonnée que le point M ; supposons l'abscisse du point N' inférieure d'une quantité infiniment petite et l'abscisse du point N'' supérieure d'une quantité infiniment petite à

l'abscisse du point M ; dans les conditions de température et de pression que représentent les coordonnées du point N', le système éprouve une transformation accompagnée d'un dégagement de chaleur ; dans les conditions de température et de pression que représentent les coordonnées du point N'', le système éprouve une transformation accompagnée d'une absorption de chaleur. C'est le *théorème de J. Moutier* (Livre I, Ch. XI, § 2).

Soit $S_1(P, T)$ l'entropie de l'unité de masse du corps considéré, pris en l'état 1, sous la pression P , à la température T ; soit, dans les mêmes conditions, $S_2(P, T)$ l'entropie de l'unité de masse du corps considéré, pris en l'état 2. Posons

$$(4) \quad L(T) = -T \left\{ S_1[\varpi(T), T] - S_2[\varpi(T), T] \right\}.$$

Si, à la température T , sous la pression $P = \varpi(T)$, une masse dM_1 du corps 1 se forme aux dépens du corps 2, le système est le siège d'un dégagement de chaleur

$$(5) \quad dQ = L(T) dM_1.$$

$L(T)$ est la *chaleur de transformation* à la température T .

Soient $v_1(P, T)$, $v_2(P, T)$, les volumes spécifiques des corps 1 et 2 sous la pression P , à la température T .

Posons

$$(6) \quad \begin{cases} \sigma_1(T) = v_1[\varpi(T), T], \\ \sigma_2(T) = v_2[\varpi(T), T], \end{cases}$$

et nous aurons l'équation de Clapeyron et de Clausius :

$$(7) \quad L(T) = \frac{T}{E} [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\varpi(T)}{dT},$$

qui peut encore s'écrire, en remarquant que

$$(8) \quad \frac{d\varpi(T)}{dT} \frac{d\theta(P)}{dP} = 1,$$

$$\frac{d\theta(P)}{dP} = \frac{T}{E} [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{1}{L(T)}.$$

Nous allons exposer, en suivant à peu près l'ordre historique, les applications les plus intéressantes que l'on ait faites des formules précédentes aux phénomènes de fusion et aux modifications allotropiques.

§ 2. — Fusion

Le premier changement d'état, après la vaporisation, auquel on ait songé à appliquer les formules de la thermodynamique, est la fusion.

Le 2 janvier 1849, M. James Thomson communiquait à la Société Royale de Londres un mémoire ⁽¹⁾ intitulé : *Considérations théoriques sur l'effet de la pression pour abaisser le point de congélation de l'eau*. Dans ce mémoire, il établissait, par des raisonnements analogues à ceux dont Clapeyron avait fait usage, une formule semblable à la formule (8); seulement, le rapport $\frac{T}{E}$ y était remplacé par une fonction inconnue de la température, l'inverse de la fonction de Carnot.

Supposons que, dans cette formule, l'indice 1 se rapporte à la glace et l'indice 2 à l'eau; $L(T)$ sera alors la *chaleur de fusion* de la glace, qui est positive; d'autre part, $[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)]$ est une quantité négative, car, au point de fusion, l'eau est plus dense que la glace; la formule (8) exige donc que $\frac{dh(P)}{dP}$ soit négatif.

Ainsi, des idées émises par M. James Thomson, il résulte que la température de fusion de la glace dépend de la pression à laquelle la glace est soumise et s'abaisse lorsque cette pression croît.

La quantité $[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)]$ étant fort petite par rapport à $L(T)$, il faut évidemment employer de grandes pressions pour obtenir un abaissement perceptible du point de fusion. Par des considérations théoriques que l'indétermination de la fonction de Carnot rendait peu rigoureuses, M. James Thomson avait établi le résultat suivant: lorsqu'on augmente la pression de 1 atmosphère, le point de fusion de la glace s'abaisse de 0°,0075 C.

L'année suivante, en janvier 1850, W. Thomson ⁽²⁾ apportait à la Société royale de Londres la démonstration expérimentale de la loi annoncée par James Thomson. Au moyen d'un piézomètre semblable à celui qui avait servi à Erstedt pour comparer la compressibilité des différents gaz, W. Thomson put manifester l'abaissement du point de fusion de la glace par la pression; il put mesurer la grandeur de cet

⁽¹⁾ JAMES THOMSON, *Philosophical Transactions of the royal Society of Edinburgh*. Vol. XVI, p. 575; 1849.

⁽²⁾ W. THOMSON, *Philosophical Magazine*, t. XLVII; 1850. — *Mathematical and physical papers*, t. I, p. 165.

abaissement ; les résultats obtenus offraient un accord parfait avec les prévisions de James Thomson ; on en peut juger par le tableau suivant, où les pressions sont évaluées en atmosphères et les températures en degrés Fahrenheit :

PRESSIONS OBSERVÉES	ABAISSEMENTS DU POINT DE FUSION	
	observés	calculés
8 ^{atm} ,4	0°,106	0°,109
16 ,8	0°,232	0°,227

En septembre 1850, Clausius ⁽¹⁾ abordait à son tour la question par son côté théorique. Il établissait l'équation (8) et en déduisait la valeur suivante de $\frac{d\theta(P)}{dP}$, les pressions étant évaluées en atmosphères et les températures en degrés centigrades :

$$\frac{d\theta(P)}{dP} = -0,00733.$$

Cette valeur différait peu de la valeur $-0,0075$ indiquée par M. James Thomson.

D'autres expérimentateurs, après W. Thomson, ont cherché à mettre en évidence l'abaissement du point de fusion de la glace par la pression ; en particulier, Mousson ⁽²⁾ a pu observer l'eau à l'état liquide à une température de -18° C., sous une pression qu'il évalue à 1.300 atmosphères.

M. Dewar ⁽³⁾ a trouvé que, pour la glace, $\frac{d\theta(P)}{dP}$ demeurerait sensiblement constant jusqu'à une pression de 700 atmosphères, et égal à $0^{\circ},0072$ en moyenne.

La fusion de la glace, phénomène qui absorbe de la chaleur, est accompagnée d'une diminution de volume ; la courbe de transformation doit donc, d'après les théorèmes de Moutier et de M. G. Robin, rappelés au § 1, ou encore d'après l'équation (8), descendre de gauche à droite ;

⁽¹⁾ R. CLAUSIUS, *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXI, p. 168 ; 1850. — *Théorie mécanique de la chaleur*, 1^{re} édition française, t. I, p. 97.

⁽²⁾ MOUSSON, *Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 161 ; 1859.

⁽³⁾ DEWAR, *Proceedings of the Royal Society*, Vol. XXX, p. 533 ; 1880.

c'est ce que vérifient les expériences que nous venons de rapporter. Au contraire, un grand nombre de corps augmentent de volume en fondant ; si nous continuons à désigner le solide par l'indice 1, le liquide par l'indice 2, pour de tels corps, la différence $[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)]$ sera positive ; $L(T)$ étant toujours positif, il doit en être de même, d'après l'équation (8), de $\frac{d\theta}{dP}$; le point de fusion de ces corps doit s'élever lorsqu'on fait croître la pression qu'ils supportent. C'est cette conséquence de la thermodynamique que Bunsen ⁽¹⁾ s'est proposé de vérifier au moyen d'un appareil très ingénieux.

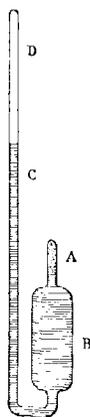


FIG. 9.

La substance à étudier, A (*fig. 9*), surmonte un gros réservoir à mercure B ; le mercure monte aussi dans une branche latérale C, fermée à son extrémité et contenant une petite quantité d'air D. Si l'on plonge la partie inférieure de l'appareil dans l'eau chaude, la dilatation du mercure comprime la substance A et aussi la masse d'air D, dont la diminution de volume permet d'apprécier l'accroissement de la pression.

Bunsen a étudié ainsi le sperma-coeti et la paraffine, deux substances dont la fusion est accompagnée d'une augmentation de volume ; les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

(1) BUNSEN, *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXI, p. 562 ; 1850.

SUBSTANCE ÉTUDIÉE	PRESSIION	POINT DE FUSION
Sperma cœti.....	1 ^{atm}	47°,7, C.
	29	48°,3
	96	49°,7
	141	50°,5
	156	50°,9
Paraffine.....	1 ^{atm}	46°,3
	85	48°,9
	100	49°,9

Pour ces corps, le point de fusion s'élève avec la pression, conformément aux prévisions de la thermodynamique.

M. Hopkins (1) a vérifié de même que les points de fusion du sperma cœti, de la stéarine, de la cire et du soufre s'élèvent avec la pression.

Voici les résultats obtenus par M. Hopkins :

SUBSTANCE ÉTUDIÉE	PRESSIION	POINT DE FUSION
Sperma cœti.....	1 ^{atm}	51°
	519	60°
	792	80°,2
Cire.....	1 ^{atm}	64°,5
	519	74°,6
	792	80°,2
Stéarine.....	1 ^{atm}	72°,5
	519	73°,6
	792	79°,2
Soufre.....	1 ^{atm}	107°,0
	519	135°,2
	792	140°,5

Plus récemment, M. A. Batelli (2) a étudié la variation qu'éprouvait le point de fusion de certaines substances lorsqu'on faisait croître la pression d'un nombre déterminé d'atmosphères, et il a comparé les résultats de ses déterminations aux nombres que l'on peut déduire de la formule (8) ; le tableau suivant permet de comparer les valeurs observées aux valeurs calculées ; l'accroissement de pression ($P' - P$) est exprimé en atmosphères ; l'élévation de la température de fusion, ($\theta' - \theta$), en degrés centigrades.

(1) HOPKINS, *Report of the British Association*, 1834, II, p. 57.

(2) A. BATELLI, *Journal de Physique*, 2^e série, t. VI, p. 90 ; 1887.

NOM DE LA SUBSTANCE	ACCROISSEMENT de la pression (P' — P)	ÉLÉVATION ($\theta' - \theta$) DU POINT DE FUSION	
		observée	calculée
Paraffine	atm. 8	0°,240	0°,2238
	12	0°,360	0°,3337
Spermacœli	8	0°,150	0°,1638
	12	0°,220	0°,2438
Naphthaline	8	0°,280	0°,2821
	12	0°,405	0°,4212
Nitronaphtaline	8	0°,180	0°,1962
	12	0°,300	0°,2943
Paratoluidine	8	0°,100	0°,1018
	12	0°,140	0°,1527
	15	0°,180	0°,1908
Diphénylamine	8	0°,180	0°,1847
	12	0°,260	0°,2767
Naphtylamine	8	0°,105	0°,1301
	12	0°,180	0°,1952
	15	0°,220	0°,2440
Alliage de Lipowitz...	18	0°,083	0°,0707
Alliage de Wood.....	18	0°,053	0°,047

M. de Visser ⁽¹⁾ a fait une étude minutieuse de l'influence que la pression exerce sur le point de fusion de l'acide acétique. La quantité $\frac{d\theta(P)}{dP}$ a été déterminée au moyen d'un appareil analogue à l'appareil de Bunsen que nous venons de décrire; cet appareil est nommé par M. de Visser le *manocryomètre*. On trouve ainsi, pour valeur moyenne de $\frac{d\theta(P)}{dP}$,

entre 1 et 12 atmosphères 0,02425 ;
entre 12 et 26 atmosphères 0,02401.

D'autre part, $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{L(T)}$ est déterminé au moyen d'un calorimètre à

⁽¹⁾ DE VISSER, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. XII, p. 100; 1892 — *Journal de Physique*, 3^e série, t. IV, p. 182; 1893.

acide acétique, semblable au calorimètre à glace de Bunsen ; le résultat obtenu, transporté dans la formule de Clapeyron et Clausius, donne, pour une valeur de P , voisine de 1 atmosphère,

$$\frac{d\theta(P)}{dP} = 0,02421,$$

nombre dont l'accord avec les précédents est remarquablement exact.

M. Ferche ⁽¹⁾ a étudié la variation que subissent, par la pression, le point de fusion et le point de congélation de la benzine ; il a comparé les résultats expérimentaux obtenus aux résultats théoriques fournis par l'équation de Clapeyron et Clausius.

Voici le tableau qui résume cette comparaison :

PRESSION en atmosphères	ÉLÉVATION OBSERVÉE DE POINT		ÉLÉVATION THÉORIQUE
	de fusion	de congélation	
2,975	0°,095	0°,095	0°,088
4,943	0°,141	0°,140	0°,146
4,954	0°,141	0°,145	0°,147

Plus récemment, M. Demerliac ⁽²⁾ a trouvé que, lorsque la pression passait de 1 atmosphère à 2 atmosphères, le point de fusion de la benzine devait, d'après l'équation de Clapeyron et Clausius, s'élever de 0°,02936 ; l'élévation observée est de 0°,0294.

Lorsque l'on veut déduire de la formule (8), qui fait connaître la variation qu'éprouve le point de fusion pour une variation infiniment petite de pression, la variation finie que subit le point de fusion pour un accroissement considérable de pression, on admet, en général, que l'élévation du point de fusion varie proportionnellement à l'accroissement de pression. Tant que la variation de pression ne surpasse pas quelques atmosphères, on peut, sans inconvénient, se contenter de cette approximation, largement justifiée par la petitesse de la variation du point de fusion qu'entraîne un accroissement, même considérable, de la pression.

On peut s'attendre, cependant, à ce que cette approximation, ne soit plus justifiée lorsque l'accroissement de la pression surpasse une cer-

⁽¹⁾ FERCHE, *Wiedemann's Annalen*, t. XLIV, p. 265 ; 1891.

⁽²⁾ DEMERLIAC, *Comptes Rendus*, t. CXXII, p. 1117 ; 1896.

taine limite; prenons, par exemple, le cas, de beaucoup le plus fréquent, où, sous la pression atmosphérique, le liquide est moins dense que le solide; le liquide étant, en général, notablement plus compressible que le solide, on peut s'attendre à ce que, sous une pression suffisamment forte, l'ordre des densités soit renversé; si donc on fait croître constamment la pression à partir de la pression atmosphérique, la température de fusion croîtra d'abord, passera par un maximum, puis décroîtra.

Ces prévisions semblent confirmées par les expériences de M. Damien⁽¹⁾. En observant les points de fusion de divers corps sous des pressions poussées jusqu'au voisinage de 200 atmosphères, M. Damien a reconnu que le point de fusion $\theta(P)$ ne variait pas proportionnellement à la pression P , mais pouvait être relié à la pression P par une formule de la forme suivante :

$$\theta(P) = \theta_0 + a(P - 1) - b(P - 1)^2.$$

Dans cette formule, où la pression P est supposée évaluée en atmosphères, θ_0 est le point de fusion sous la pression atmosphérique.

Pour le blanc de baleine, par exemple, les coefficients de cette formule ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \theta_0 &= 48^{\circ},10 \text{ C,} \\ a &= 0,022034, \\ b &= 0,0000166. \end{aligned}$$

Pour tous les corps étudiés par M. Damien, corps qui augmentent de volume en fondant sous la pression atmosphérique, les coefficients a et b sont positifs; le point de fusion passe donc par un maximum pour une certaine valeur de la pression, marquée au tableau suivant :

	atm.
Blanc de baleine	664,6
Paraffine	285,6
Cire	790,3
Naphtaline	1157
Mononitronaphtaline	175
Paratoluidine	166
Diphénylamine	145
Naphtylamine	83,5

⁽¹⁾ DAMIEN, *Comptes Rendus*, t. CXII, p. 795 ; 1891.

Pour les quatre premiers corps, ces pressions, dont les valeurs ont été obtenues par extrapolation, sont en dehors des limites imposées aux observations de M. Damien; pour les quatre derniers, M. Damien déclare les avoir observées.

Néanmoins, il ne semble pas que l'on puisse regarder ces observations comme exactes; les pressions auxquelles correspond, selon M. Damien, le changement de signe de $\frac{d\theta(P)}{dP}$ semblent trop faibles pour annuler la différence $(\sigma_2 - \sigma_1)$. Selon M. Demerliac ⁽¹⁾, la benzine, la paratoluidine et la naphtylamine α , ces deux dernières étudiées par M. Damien, se comportent tout autrement que ne l'a indiqué cet auteur; $\frac{d\theta(P)}{dP}$ demeure sans cesse positif et tend nettement vers 0 lorsque la pression surpasse 330 atmosphères pour la benzine, 180 atmosphères pour la paratoluidine et 150 atmosphères pour la naphtylamine α . Pour ces deux derniers corps, la formule de Clapeyron se vérifie fort exactement aux pressions voisines de la pression atmosphérique; on a, en effet,

	$\frac{d\theta(P)}{dP}$	
	obs.	calc.
Paratoluidine.....	+ 0°,0187	+ 0°,0188
Naphtylamine α	+ 0°,0170	+ 0°,0170.

§ 3. — *Modifications allotropiques.*

Au lieu que l'indice 1 représente l'état solide d'un corps et l'indice 2, l'état liquide, nous pouvons désigner par ces deux indices deux états solides différents d'une substance susceptible d'éprouver une modification allotropique.

M. Reicher ⁽²⁾ a appliqué l'équation (8) à la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique; cette transformation est accompagnée d'une légère diminution de volume; si l'on réserve l'indice 1 au soufre octaédrique et l'indice 2 au soufre prismatique, on a, à la température de transformation

$$\sigma_2(T) - \sigma_1(T) = 0,0000126,$$

⁽¹⁾ DEMERLIAC, *Comptes Rendus*, t. CXXIV, p. 75; 1897.

⁽²⁾ REICHER, *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, t. VIII, p. 593; 1883.
— *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. II, p. 246.

les volumes spécifiques étant évalués en mètres cubes par kilogramme.

En outre, la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique dégage de la chaleur; la transformation de 1 kilogramme de soufre dégage environ 2,52 grandes calories.

Ces données, introduites dans la formule (8), montrent qu'un accroissement de pression de 1 atmosphère doit élever le point de transformation du soufre octaédrique de 0°,045 environ; l'expérience a manifesté à M. Reicher une élévation du point de transformation de 0°,05 par atmosphère de pression. Cette concordance remarquable perd quelque valeur, si l'on observe que la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique présente de grandes complications, soigneusement étudiées par M. Gernez (1); cette transformation rentre dans la catégorie des transformations affectées de modifications permanentes (2); elle obéit à des lois beaucoup plus compliquées que celles qui sont esquissées ici.

MM. Mallard et H. Le Chatelier (3) ont étudié la modification allotropique de l'iodure d'argent.

A la température ordinaire, l'iodure d'argent se présente sous la forme de beaux cristaux jaunes, biréfringents, appartenant au système hexagonal; lorsqu'on le chauffe à 146° C., il subit un changement d'état, devient cubique et uniréfringent; en même temps, il change de couleur; de jaune, il devient rouge; la transformation de l'iodure jaune en iodure rouge est accompagnée d'une absorption de chaleur de 6,8 grandes calories par kilogramme de substance transformée et d'une diminution de volume; la température de transformation doit donc s'abaisser lorsque la pression croît.

Pour le vérifier, MM. Mallard et H. Le Chatelier placent de l'iodure jaune dans un cylindre d'acier où un piston à vis permet d'exercer d'énormes pressions; l'appareil est maintenu à la température ordinaire; en enfonçant le piston, on comprime l'iodure d'argent; l'avancée du piston continue à faire croître rapidement la pression jusqu'au moment où celle-ci atteint une très grande valeur, voisine de 3,000 atmosphères; à partir de ce moment, on peut continuer à enfoncer le piston d'une quantité notable sans imposer à la pression un nouvel accroissement; on doit en conclure qu'à la température ordinaire et sous la pression de 3.000 atmosphères, l'iodure d'argent jaune se transforme en iodure rouge avec diminution de volume.

(1) D. GERNEZ, *Journal de Physique*, 2^e série, t. III p. 288 (1884), et t. IV, p. 349 (1885).

(2) P. DUHEM, *Mémoires couronnés et Mémoires présentés par divers Savants étrangers à l'Académie de Belgique*, t. LIV; 1896.

(3) MALLARD et H. LE CHATELIER, *Journal de Physique*, 2^e série, t. IV, p. 303; 1885.

MM. Mallard et H. Le Chatelier ont poussé plus loin : ils ont déterminé la grandeur de la contraction qui accompagne la transformation de l'iodure jaune en iodure rouge sous une pression voisine de la pression atmosphérique ; cette donnée, jointe à l'hypothèse que l'abaissement de la température de transformation est proportionnel à l'accroissement de pression, leur a permis de démontrer que le résultat de leur expérience s'accordait numériquement avec la formule (8) ; mais la proportionnalité qu'ils supposent peut fort bien être révoquée en doute.

Récemment, M. S. Lussana (1) a soumis la formule (8) à un contrôle minutieux, en étudiant les modifications du nitrate d'ammoniaque.

Le nitrate d'ammoniaque solide et cristallisé se présente sous quatre formes allotropiques distinctes que nous désignerons par les indices 1, 2, 3, 4.

La forme 1 passe à la forme 2, sous la pression atmosphérique, à la température de 34° environ ; la forme 2 passe à la forme 3 à la température de 86° environ ; la forme 3 passe à la forme 4 à la température de 123° environ.

Chacune de ces transformations est accompagnée d'une absorption de chaleur ; les chaleurs de transformations en petites calories par kilogramme de substance transformée ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} I_{12} &= 5,02, \\ I_{23} &= 5,33, \\ I_{34} &= 11,86. \end{aligned}$$

La première modification est accompagnée d'un accroissement de volume :

$$\sigma_2 - \sigma_1 = 0,01964,$$

les masses étant évaluées en grammes et les volumes en centimètres cubes. La seconde transformation entraîne une contraction :

$$\sigma_3 - \sigma_2 = - 0,00854.$$

La troisième, au contraire, produit une dilatation dont la valeur est mal connue.

Soient θ_0 le point de transformation sous la pression atmosphérique, et $\theta(P)$ le point de transformation sous la pression P ; on peut observer ces points de transformation soit en échauffant la substance, soit en la refroidissant ; d'où deux valeurs différentes, déduites de l'observation,

(1) S. LUSSANA, *Nuovo Cimento*, série IV, vol. I, février 1895.

pour la différence $[\theta(P) - \theta_0]$; nous les désignerons par $(\theta - \theta_0)_{ch.}$ et $(\theta - \theta_0)_{ref.}$; ces valeurs figurent dans le tableau suivant; on y a joint, pour les deux transformations 1,2 et 2,3, sous la rubrique $(\theta - \theta_0)_{calc.}$, les valeurs de $[\theta(P) - \theta_0]$ déduites de la formule (8).

TRANSFORMATIONS	PRESSIION en atmosphères	$(\theta - \theta_0)_{ch.}$	$(\theta - \theta_0)_{ref.}$	$(\theta - \theta_0)_{calc.}$
1-2	50	+ 1°,60	+ 1°,43	+ 1°,67
	100	3°,14	2°,82	2°,94
	150	4°,32	4°,65	4°,41
	200	6°,02	5°,89	5°,88
	250	7°,31	7°,40	7°,35
2-3	50	- 0°,70		- 0°,70
	100	- 1°,47		- 1°,40
	150	- 2°,12		- 2°,10
	200	- 2°,82		- 2°,80
	250	- 3°,56		- 3°,55
3-4	50	+ 0°,58	+ 0°,65	
	100	1°,20	1°,15	
	150	1°,88	1°,74	
	200	2°,31	2°,36	
	250	3°,15	3°,00	

On voit que l'étude des transformations 1,2 et 2,3 fournit de remarquables confirmations de la formule (8); quant à la transformation (3,4), pour laquelle la comparaison quantitative est impossible, elle s'accorde qualitativement avec la formule (8).

M. S. Lussana a étudié également la transformation de l'iode rouge de mercure 1 en iode jaune 2; cette transformation se produit à une température voisine de 137°; on aurait, pour cette transformation, et en faisant usage des unités employées dans le cas du nitrate d'ammoniaque

$$L = 1,15,$$

$$\sigma_2 - \sigma_1 = + 0,0013.$$

Mais ces nombres offrent de médiocres garanties d'exactitude; le point de transformation s'élève avec la pression, comme l'exigent les principes de la thermodynamique, mais les élévations observées sont à peu près dix fois plus grandes que celles que donnerait la formule (8), au moyen des valeurs précédentes de L et de $(\sigma_2 - \sigma_1)$.

§ 4. — *Phénomènes de faux équilibres apparents et réels.*

Les phénomènes de *surfusion* sont des faux équilibres apparents analogues aux retards d'ébullition ; ils cessent lorsqu'on introduit dans le liquide surfondu un fragment du solide à produire ; ils cessent parfois aussi par le choc ou l'agitation ; il n'est pas douteux que ces phénomènes ne deviennent conformes aux équations de la thermodynamique classique par l'introduction des actions capillaires dans l'établissement de celles-ci ; mais il est malaisé, dans le cas où l'on a à considérer des corps solides, de traiter d'une manière satisfaisante le problème de la capillarité.

Le passage d'un corps d'un état solide à un autre donne souvent lieu à des phénomènes analogues ; le soufre orthorhombique ⁽¹⁾ ne peut se transformer en soufre clinorhombique aux températures inférieures à 97°,6 environ ; aux températures comprises entre 97°,6 et le point de fusion, il demeure à l'état orthorhombique, si on le met à l'abri de tout germe clinorhombique ; mais, au contact d'un germe clinorhombique, il se transforme en soufre clinorhombique.

Au contraire, aux températures inférieures à 97°,6, le soufre cristallisé en prismes clinorhombiques demeure dans cet état ⁽²⁾, à moins qu'on ne le touche avec un germe orthorhombique ; la transformation commence alors au point touché et progresse jusqu'à ce que la masse entière ait été modifiée.

Toutefois, certaines transformations sont absolument exemptes de retards de ce genre ⁽³⁾ ; la boracite pseudo-cubique se transforme en boracite cubique aussitôt que la température, en s'élevant, atteint la valeur 261°C. ; si, après avoir dépassé cette valeur, la température se met à baisser, au moment où elle repasse par la valeur 261° C., la boracite redevient biréfringente. La transformation, à la température de 600° C., du sulfate potassique orthorhombique et pseudo-sénaire en sulfate potassique uniaxe donne lieu à une observation analogue.

Au contraire, le nitre, prismatique à la température ordinaire, devient rhomboédrique à la température de 339° C. environ ; refroidi au-dessous de cette température, le nitre rhomboédrique demeure à l'état de faux équilibre, à moins qu'on ne le touche avec un prisme.

⁽¹⁾ D. GERNEZ, *Journal de Physique*, 2^e série, t. III, p. 288 ; 1881.

⁽²⁾ D. GERNEZ, *Journal de Physique*, 2^e série, t. IV, p. 349 ; 1883.

⁽³⁾ MALLARD, *Journal de Physique*, 2^e série, t. II, p. 217 ; 1883.

Les phénomènes de fusion, les modifications allotropiques à l'état solide, offrent-ils des *faux équilibres* réels, dont l'explication exige l'introduction, dans les équations de la thermodynamique, d'un terme relatif au frottement? Examinons qu'elle serait l'influence d'un semblable terme sur le passage de l'état solide à l'état liquide et sur la transformation inverse du liquide en solide.

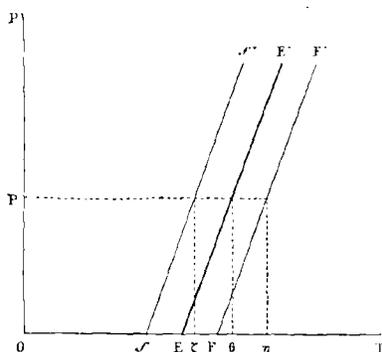


FIG. 10.

A la ligne des équilibres véritables EE' (fig. 10) :

$$(1) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) = 0,$$

il faudrait substituer la ligne $f'f'$:

$$(9) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T) = 0,$$

et la ligne FF' :

$$(9 bis) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) + \Gamma(P, T) = 0,$$

$\Gamma(P, T)$ étant une quantité essentiellement négative.

La ligne EE' laisse à sa gauche la ligne $f'f'$ et à sa droite la ligne FF' .

À gauche de la ligne $f'f'$ le liquide se congèle; le solide est en équilibre; entre $f'f'$ et FF' , le système est en équilibre quelle qu'en soit la constitution; à droite de FF' , le solide fond, le liquide est en équilibre.

Sous une pression donnée P , prenons le corps à l'état solide, à une basse température, et faisons croître graduellement celle-ci; le solide fondra seulement lorsque la température atteindra la valeur η , abscisse

du point d'ordonnée P sur la ligne FF' ; η est le *point de fusion* sous la pression P . Prenons, au contraire, le corps à l'état liquide, à une température élevée et abaissons graduellement celle-ci; le liquide se congèlera seulement lorsque la température atteindra la valeur ζ , abscisse du point d'ordonnée P sur la ligne ff'' ; ζ est le *point de solidification* sous la pression P .

Si le passage de l'état solide à l'état liquide et la transformation inverse sont accompagnés de frottement, *sous une pression donnée, le point de fusion sera supérieur au point de congélation.*

L'étude des points de fusion n'a pas, jusqu'ici, marqué de divergence entre les points de fusion et de solidification; si une telle divergence existe, elle a été masquée par les phénomènes de surfusion.

Il semble que l'on ait plus de chance de mettre en évidence des phénomènes de ce genre en s'adressant aux transformations qui, comme celle de la boracite, ne sont point accompagnées de retards attribuables aux actions capillaires. De ce nombre sont les transformations du nitrate d'ammoniaque étudiées par M. S. Lussana.

Lorsque, sous une pression donnée P , on chauffe du nitrate d'ammoniaque 1 à une température déterminée $\eta(P)$, il se transforme en nitrate 2; inversement, lorsqu'on refroidit du nitrate 2, à une température déterminée $\zeta(P)$, il se transforme en nitrate 1; on doit avoir constamment

$$\eta(P) > \zeta(P).$$

C'est ce que l'on reconnaît à l'inspection du tableau suivant :

Transformation du nitrate d'ammoniaque 1 en nitrate d'ammoniaque 2.

P	η	ζ	$\eta - \zeta$
1 ^{atm}	35°,45	30°,55	4,90
50	37°,05	31°,98	5,07
100	38°,59	33°,37	5,22
150	39°,77	35°,20	4,57
200	41°,47	36°,44	5,03
250	42°,76	37°,95	4,81

On voit que les deux lignes ff' , FF' sont, dans ce cas, bien distinctes; ce sont sensiblement deux droites parallèles; il est présumable que la ligne EE' est sensiblement une droite parallèle à chacune d'elles; on

s'explique aussi que la formule (8), qui donne le coefficient angulaire de la ligne EE' , puisse s'appliquer exactement aux coefficients angulaires des lignes ff' , FF' ; les trois quantités $\frac{d\theta(P)}{dP}$, $\frac{d\eta(P)}{dP}$, $\frac{d\zeta(P)}{dP}$ ont sensiblement la même valeur.

Pour la transformation du nitrate d'ammoniaque 2 en nitrate d'ammoniaque 3, M. Silvio Lussana n'a déterminé que la température $\eta(P)$; mais, pour la transformation du nitrate 3 en nitrate 4, il a déterminé les deux températures $\eta(P)$, $\zeta(P)$; les résultats de cette détermination se trouvent dans le tableau suivant :

Transformation du nitrate d'ammoniaque 3 en nitrate d'ammoniaque 4.

P	η	ζ	$\eta - \zeta$
1 ^{atm}	125°,60	124°,90	0,70
50	126°,18	125°,55	0,63
100	126°,80	126°,05	0,75
150	127°,48	126°,64	0,84
200	127°,91	127°,26	0,65
250	128°,75	127°,90	0,85

On a encore l'inégalité

$$\eta - \zeta > 0.$$

Les deux lignes ff' , FF' , sont encore deux droites sensiblement parallèles; elles sont beaucoup plus voisines l'une de l'autre que dans le cas précédent.

§ 5. — *Vitesse de solidification et de transformation.*

Soient encore 1 l'indice qui désigne un solide et 2 l'indice qui désigne le liquide obtenu par fusion de ce solide; supposons les conditions de température et de pression choisies de telle sorte que l'on ait l'inégalité

$$(10) \quad \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T) < 0.$$

Le point figuratif du système se trouve à gauche de la ligne ff' (fig. 10); le liquide est à l'état de surfusion: si nous le supposons en contact avec

le solide et séparé du solide par une surface très grande et très peu courbée, il se congèle sur cette surface; la quantité $\frac{dM_1}{dt}$ est positive.

Pour déterminer cette quantité, nous ferons, en premier lieu, les hypothèses suivantes, conformément à la théorie générale de la vitesse des réactions (Livre II, Chapitre III) :

1° Le terme de frottement ne dépend pas de $\frac{dM_1}{dt}$;

2° Le terme de viscosité est proportionnel à $\frac{dM_1}{dt}$;

3° Le terme d'inertie est négligeable.

Nous aurons alors :

$$\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T) - \psi \frac{dM_1}{dt} = 0,$$

ψ étant une quantité essentiellement négative indépendante de $\frac{dM_1}{dt}$; nous aurons, par conséquent,

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T)}{\psi}$$

D'autre part, nous pouvons admettre que chaque élément dS de la surface de contact reçoit, dans le temps dt , une masse de solide proportionnelle à l'aire de l'élément dS et au temps dt , le coefficient de proportionnalité dépendant de la pression P et de la température T .

De cette hypothèse découle cette première conséquence que $\frac{dM_1}{dt}$ doit être le produit de S par une fonction de P et de T , et, par conséquent, que

$$\psi = \frac{\Psi(P, T)}{S}.$$

$\Psi(P, T)$ étant une quantité essentiellement négative, en sorte que l'on a

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T)}{\Psi(P, T)} S.$$

De la même hypothèse découle cette seconde conséquence que le solide qui s'est congelé pendant le temps dt forme sur le solide primitif une couche uniforme d'épaisseur dl et de masse

$$dM_1 = \frac{S}{v_1(P, T)} dl.$$

Des deux dernières égalités, on déduit

$$(11) \quad \frac{dl}{dt} = \frac{[\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T)] v_1(P, T)}{\Psi(P, T)}.$$

La quantité $\frac{dl}{dt}$, donnée par cette égalité, ne dépend donc que de la pression P et de la température T; cette quantité est ce que M. Gernez nomme la *vitesse de solidification* du corps considéré sous la pression P, à la température T. Sous une pression donnée P, la pression atmosphérique, par exemple, elle est égale à 0 à la température pour laquelle

$$\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) - \Gamma(P, T) = 0,$$

c'est-à-dire au *point de congélation*; aux températures plus basses, elle est positive; elle dépend uniquement de la température.

M. Gernez (1) a déterminé, avec beaucoup de précision, la vitesse de congélation du phosphore blanc surfondu en fonction de la température. Pour le soufre, la vitesse de solidification ne dépend pas seulement de la température, mais encore des opérations antérieures que le soufre a subies, indice certain de modifications permanentes produites par ces opérations; M. Gernez s'est servi des variations de la vitesse de solidification pour suivre ces modifications, qui ne peuvent être étudiées ici.

La vitesse de transformation dans les modifications allotropiques donne lieu à des observations analogues à la vitesse de congélation; M. Gernez a étudié la vitesse de transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique (2) aux températures supérieures à 97°, et du soufre prismatique en soufre octaédrique (3) aux températures inférieures à 97°. Ces vitesses de transformations présentent, d'ailleurs, des anomalies analogues à celles que présente la vitesse de solidification du soufre surfondu; ces anomalies sont dues aux modifications permanentes du soufre.

Nous avons vu (Livre II, Chapitre III, § 1) que le coefficient de viscosité est, pour toutes les réactions chimiques étudiées, une fonction décroissante de la température, de telle sorte que ces réactions deviennent très lentes aux très basses températures; en est-il de même de la vitesse de solidification d'un liquide surfondu? Cette vitesse, nulle au

(1) D. GERNEZ, *Comptes Rendus*, t. XCV, p. 4278; 1882.

(2) D. GERNEZ, *Journal de Physique*, 2^e série, t. III, p. 288; 1884.

(3) D. GERNEZ, *Journal de Physique*, 2^e série, t. IV, p. 349; 1885.

point de congélation, croîtrait d'abord au fur et à mesure que la température s'abaisserait au-dessous de ce point, passerait par un maximum et décroîtrait ensuite avec la température.

Les liquides surfondus n'ont pas été étudiés à des températures assez éloignées du point de congélation pour qu'on ait pu reconnaître un tel maximum de la vitesse de solidification; mais M. Gernez a reconnu l'existence d'un semblable maximum pour la vitesse de transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique, vitesse qu'il a suivie depuis la température $- 23^{\circ}$ C. jusqu'à la température $+ 95^{\circ}$ C. Voici, en minutes et en secondes, le temps mis par la colonne de cristaux octaédriques pour croître de 1 centimètre :

TEMPÉRATURES	DURÉE de la TRANSFORMATION		TEMPÉRATURES	DURÉE de la TRANSFORMATION	
	min.	sec.		min.	sec.
$- 23^{\circ}$	500		$+ 51^{\circ},0$	11	25
$- 10^{\circ}$	347		$54^{\circ},7$	11	54
0°	130		$55^{\circ},1$	12	30
$+ 12^{\circ},9$	88	13	$59^{\circ},1$	14	43
$14^{\circ},6$	78	37	$62^{\circ},7$	15	0
$29^{\circ},8$	23	20	$71^{\circ},4$	18	11
$30^{\circ},5$	21	0	$87^{\circ},6$	47	3
$32^{\circ},4$	19	11	$88^{\circ},0$	50	46
$37^{\circ},8$	16	29	$89^{\circ},0$	63	10
$40^{\circ},0$	15	32	$91^{\circ},0$	137	0
$42^{\circ},7$	13	20	$94^{\circ},0$	243	45
$44^{\circ},0$	12	5	$94^{\circ},6$	570	0
$44^{\circ},7$	11	37	$95^{\circ},1$	1,680	0

La vitesse maxima de transformation correspond à une température voisine de 51° C.; M. Reicher ⁽¹⁾, qui avait découvert cette vitesse maxima peu de temps avant M. Gernez, la plaçait vers 43° C.

(1) REICHER, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. II, p. 251; 1883.

CHAPITRE IV

DISSOCIATION

§ 1. — Généralités.

Imaginons qu'un composant solide 1 et un composant gazeux 2 donnent naissance, en se combinant, à un composé solide 3 qui pourra, inversement, redonner par sa dissociation les corps 1 et 2; les trois corps 1, 2 et 3 ne se mélangent pas entre eux, chacun d'eux occupe une région distincte de l'espace; c'est à l'étude de ce cas de dissociation que nous nous bornerons pour le moment; au Livre V, nous étudierons d'autres cas plus compliqués.

Un certain nombre d'exemples classiques de dissociation rentrent dans la catégorie que nous venons de définir; tels sont les suivants :

CORPS 1	CORPS 2	CORPS 3	OBSERVATEURS
Chaux	Acide carbonique	Carbonate calcaïque	H. Debray.
Sel anhydre	Vapeur d'eau	Sel hydraté	G. Wiedemann et H. Debray.
Chlorure métallique	Gaz ammoniac	Chlorure ammoniacal	Isambert.
Palladium	Hydrogène	Palladium hydrogéné	Troost et Hautefeuille.
Oxydule de cuivre	Oxygène	Peroxyde de cuivre	H. Debray et Joannis.
Potassium ou sodium	Gaz ammoniac	Potassammonium ou sodammonium	Joannis.

Imaginons un système qui, sous la pression constante P , à la température constante T , renferme des masses M_1, M_2, M_3 , des corps 1, 2 et 3. Si l'on néglige les actions capillaires, son potentiel thermodynamique,

sous pression constante, pourra s'écrire

$$(1) \quad H = M_1\Phi_1(P, T) + M_2\Phi_2(P, T) + M_3\Phi_3(P, T),$$

$\Phi_1(P, T)$, $\Phi_2(P, T)$, $\Phi_3(P, T)$ étant sous la pression constante P , à la température T , les potentiels thermodynamiques respectifs de l'unité de masse des corps 1, 2, 3.

Imaginons que, sous la pression constante P , à la température constante T , le système éprouve une modification infiniment petite; les trois masses M_1 , M_2 , M_3 , éprouvent des variations dM_1 , dM_2 , dM_3 ; ces trois variations ne seront pas entièrement arbitraires.

Soient ϖ_1 le poids moléculaire du corps 1 et ϖ_2 le poids moléculaire du corps 2. Supposons qu'une molécule du corps 3 (c'est-à-dire la masse de ce corps représentée par sa formule chimique) renferme n_1 molécules du corps 1 et n_2 molécule du corps 2, n_1 et n_2 étant des nombres entiers ou fractionnaires; le poids moléculaire du corps 3 aura alors pour valeur $(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)$, et on aura évidemment les relations

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} dM_1 = -\frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} dM_3, \\ dM_2 = -\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} dM_3, \end{array} \right.$$

qui détermineront dM_1 , dM_2 , lorsqu'on connaîtra dM_3 .

Moyennant ces relations, l'égalité (1) donnera

$$(3) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) dH = [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Phi_3(P, T) - n_1\varpi_1\Phi_1(P, T) - n_2\varpi_2\Phi_2(P, T)] dM_3.$$

$\Phi_1(P, T)$, $\Phi_2(P, T)$ renferment deux expressions $(a_1 + b_1T)$, $(a_2 + b_2T)$, où a_1 , a_2 , b_1 , b_2 sont des constantes arbitraires; mais ces quatre constantes une fois choisies, $\Phi_3(P, T)$ est déterminé sans ambiguïté, car le travail non compensé dH , qui accompagne la dissociation, réelle ou virtuelle, de l'unité de masse du corps 3 sous la pression P , à la température T , n'offre aucune indétermination.

Posons

$$(4) \quad \Delta(P, T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Phi_3(P, T) - n_1\varpi_1\Phi_1(P, T) - n_2\varpi_2\Phi_2(P, T).$$

1° Si la quantité $\Delta(P, T)$ est positive, la seule modification possible est celle pour laquelle dM_3 est négatif, c'est-à-dire la *dissociation du corps composé*;

2° Si la quantité $\Delta(P, T)$ est négative, la seule modification possible

est celle pour laquelle dM_3 est positif, c'est-à-dire la *combinaison des éléments* ;

3° Si la quantité $\Delta (P, T)$ est égale à 0, une dissociation ou une combinaison est réversible ; le système est en *équilibre*.

Ainsi, pour que le système soit en équilibre à une température donnée T , il faut et il suffit que la pression ait une valeur $P = \Pi(T)$, fonction de la température seule, obtenue en résolvant l'équation

$$(5) \quad \Delta (P, T) = 0.$$

Cette pression se nomme *tension de dissociation à la température T*.

Si l'on prend les températures T pour abscisses et les pressions P pour ordonnées, l'équation (5) représente une courbe, la *courbe des tensions de dissociation*.

Soit $[\tau, \bar{\Pi}(\tau)]$ un point de cette courbe ; soit (T, P) un point quelconque, infiniment voisin du précédent ; nous aurons

$$\Delta [\Pi(\tau), \tau] = 0,$$

et, par conséquent,

$$\Delta (P, T) = \frac{\partial \Delta (\Pi, \tau)}{\partial \Pi} (P - \Pi) + \frac{\partial \Delta (\Pi, \tau)}{\partial \tau} (T - \tau),$$

ou bien, en vertu de l'égalité (4),

$$(6) \Delta(P, T) = \left[(n_1\omega_1 + n_2\omega_2) \frac{\partial \Phi_3(\Pi, \tau)}{\partial \Pi} - n_1\omega_1 \frac{\partial \Phi_1(\Pi, \tau)}{\partial \Pi} - n_2\omega_2 \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \tau)}{\partial \Pi} \right] (P - \Pi) \\ + \left[(n_1\omega_1 + n_2\omega_2) \frac{\partial \Phi_3(\Pi, \tau)}{\partial \tau} - n_1\omega_1 \frac{\partial \Phi_1(\Pi, \tau)}{\partial \tau} - n_2\omega_2 \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \tau)}{\partial \tau} \right] (T - \tau).$$

Mais nous avons, selon les notations employées aux Chapitres I et III,

$$\frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial P} = v_1(P, T),$$

$$\frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial P} = v_2(P, T),$$

$$\frac{\partial \Phi_3(P, T)}{\partial P} = v_3(P, T).$$

Si donc nous posons :

$$\sigma_1(T) = v_1[\Pi(T), T],$$

$$\sigma_2(T) = v_2[\Pi(T), T],$$

$$\sigma_3(T) = v_3[\Pi(T), T],$$

nous aurons pour valeur du coefficient de $(P - \Pi)$ dans l'équation (6)

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \sigma_3(\tau) - n_1\varpi_1\sigma_1(\tau) - n_2\varpi_2\sigma_2(\tau).$$

D'autre part, nous avons, suivant les mêmes notations,

$$\frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial T} = -ES_1(P, T),$$

$$\frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T} = -ES_2(P, T),$$

$$\frac{\partial \Phi_3(P, T)}{\partial T} = -ES_3(P, T).$$

Le coefficient de $(T - \tau)$ au second membre de l'équation (6), a donc pour valeur

$$-E \{ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) S_3(\Pi, \tau) - n_1\varpi_1 S_1(\Pi, \tau) - n_2\varpi_2 S_2(\Pi, \tau) \}.$$

Si, à la température T , sous la pression $P = \Pi(T)$, qui est la tension de dissociation à cette température, une masse dM_3 du composé prend naissance, une quantité de chaleur dQ est dégagée et l'on a

$$dQ = -T \{ S_3[\Pi(T), T] dM_3 + S_1[\Pi(T), T] dM_1 + S_2[\Pi(T), T] dM_2 \},$$

ou bien, en vertu des relations (2),

$$(7) \quad dQ = \mathcal{L}(T) dM_3$$

avec

$$(8) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \mathcal{L}(T) = -T \{ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) S_3[\Pi(T), T] \\ - n_1\varpi_1 S_1[\Pi(T), T] \\ - n_2\varpi_2 S_2[\Pi(T), T] \}.$$

$\mathcal{L}(T)$ est la *chaleur de formation* du composé à la température T .

On voit alors que le coefficient de $(T - \tau)$, au second membre de l'égalité (6), devient

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{E \mathcal{L}(\tau)}{\tau},$$

et cette égalité (6) elle-même devient

$$(9) \quad \Delta(P, T) = [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \sigma_3(\tau) - n_1\varpi_1\sigma_1(\tau) - n_2\varpi_2\sigma_2(\tau)] (P - \Pi) \\ + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{E \mathcal{L}(\tau)}{\tau} (T - \tau).$$

Cette égalité conduit à d'importantes conséquences.

Considérons tout d'abord le cas où les deux points (τ, Π) et (T, P) sont sur une même parallèle à l'axe des pressions, c'est-à-dire où l'on a

$$T - \tau = 0.$$

L'expression de $\Delta(P, T)$ se réduit à son premier terme. Si l'on observe que les corps gazeux ont des volumes spécifiques incomparablement plus grands que les corps solides, on voit que l'on a assurément

$$(10) (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \sigma_3(\tau) - n_1\varpi_1\sigma_1(\tau) - n_2\varpi_2\sigma_2(\tau) < 0,$$

en sorte que $\Delta(P, T)$ est de signe contraire à $(P - \Pi)$, d'où les propositions suivantes :

Si le point figuratif est au-dessus de la courbe des tensions de dissociation, le seul phénomène possible est la combinaison des éléments; si le point figuratif est au-dessous de la courbe des tensions de dissociation, le seul phénomène possible est la dissociation du composé.

Ces propositions sont des conséquences du théorème général de M. G. Robin (Livre I, Chapitre VIII, § 5).

Considérons maintenant le cas où les deux points (τ, Π) et (T, P) sont sur une même parallèle à l'axe des températures et où l'on a, par conséquent,

$$P - \Pi = 0.$$

L'équation (9) se réduit alors à

$$\Delta(P, T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{E_{\tau}^{\rho}(\tau)}{\tau} (T - \tau).$$

Deux circonstances différentes peuvent, ici, se présenter :

1° *Le composé considéré est exothermique* : $\rho_{\tau}(\tau)$ est positif; dans ce cas, $\Delta(P, T)$ a le signe de $(T - \tau)$, et l'on peut énoncer les propositions suivantes :

Si le point figuratif est à gauche de la courbe des tensions de dissociation, le seul phénomène possible est la combinaison des éléments; s'il est à droite, le seul phénomène possible est la dissociation;

2° *Le composé considéré est endothermique* : $\rho_{\tau}(\tau)$ est négatif; dans ce cas, $\Delta(P, T)$ est de signe contraire à $(T - \tau)$, et l'on peut énoncer les propositions suivantes :

Si le point figuratif est à gauche de la courbe des tensions de dissociation, le seul phénomène possible est la dissociation; s'il est à droite, le seul phénomène possible est la combinaison des éléments.

Ces propositions sont des conséquences du théorème général de J. Moutier (Livre I, Chapitre XI, § 2).

Si l'on compare les conséquences du théorème de M. G. Robin aux conséquences du théorème de J. Moutier, on obtient sans peine les propositions suivantes :

La courbe des tensions de dissociation d'un composé exothermique monte sans cesse de gauche à droite.

La courbe des tensions de dissociation d'un composé endothermique descend sans cesse de gauche à droite.

Ces propositions sont évidentes à la simple inspection de l'égalité que nous allons maintenant établir.

Supposons que le point (T, P) soit, comme le point (τ , Π), un point de la courbe des tensions de dissociation ; nous aurons

$$\Delta (P, T) = 0$$

et, de plus,

$$P - \Pi = \frac{d\Pi(\tau)}{d\tau} (T - \tau).$$

L'égalité (9) devient alors, après suppression du facteur (T - τ) et remplacement de la lettre τ par la lettre T,

$$(11) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \mathcal{L}(T) = -\frac{T}{E} [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \sigma_3(T) - n_1\varpi_1\sigma_4(T) - n_2\varpi_2\sigma_2(T)] \frac{d\Pi(T)}{dT}.$$

L'inégalité (10) nous montre alors que $\mathcal{L}(T)$ et $\frac{d\Pi(T)}{dT}$ sont toujours de même signe, conformément aux propositions précédentes. Cette égalité (11) constitue l'extension, au cas de la dissociation, de l'égalité de Clapeyron et de Clausius.

L'existence des tensions de dissociation a été mise pour la première fois en évidence par H. Debray (1), en 1867. En étudiant la décomposition du carbonate de chaux en vase clos, il trouva qu'à une température fixe, la décomposition s'arrêtait lorsque l'acide carbonique avait acquis une pression fixe ; voici, en millimètres de mercure, quelques valeurs de cette tension de dissociation :

Températures	Tensions de dissociation
Ébullition du mercure.....	nulle
» du soufre.....	à peine sensible
» du cadmium.....	85 ^{mm}
» du zinc.....	520 ^{mm}

(1) H. DEBRAY, *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 603 ; 1867.

Cette tension est fonction de la température seule; elle ne dépend pas des proportions des divers corps que renferme le système; ainsi, dans le système, on peut introduire de notables proportions de chaux sans altérer la tension de dissociation.

Au-dessous de la courbe des tensions de dissociation, le seul phénomène possible est la dissociation; si donc, au moyen d'une machine pneumatique, on diminue la pression de l'acide carbonique dans le système, une nouvelle décomposition se produit aux dépens du spath d'Islande restant; cette décomposition ne s'arrête que lorsque l'acide carbonique a repris sa pression primitive.

Au-dessus de la courbe des tensions de dissociation, le seul phénomène possible est la combinaison; si donc, dans le système renfermant un excès de chaux vive, on refoule de l'acide carbonique, la chaux devra absorber l'acide carbonique jusqu'à ce que la tension de ce gaz soit devenue égale à la tension de dissociation à la température de l'expérience.

En fait, il n'en est pas toujours ainsi; si l'on dissocie du carbonate de chaux à la température T_0 , la tension de dissociation prend une valeur Π_0 ; si l'on élève ensuite la température à la valeur T_1 , la tension de dissociation prend la nouvelle valeur Π_1 , supérieure à Π_0 ; si l'on abaisse de nouveau la température jusqu'à la valeur T_0 , la pression de l'acide carbonique ne reprend pas la valeur Π_0 , mais lui demeure supérieure; la chaux, qui a été portée à une température élevée, a subi un changement d'état à la suite duquel elle demeure à l'état de faux équilibre en présence de l'acide carbonique, sans se combiner avec lui.

Cette particularité rend la dissociation du carbonate de chaux impropre à servir d'exemple parfaitement net et concluant aux lois de la dissociation telles que nous les avons formulées; un exemple irréprochable est fourni par la dissociation de l'oxyde de cuivre en oxyde de cuivre et oxygène ⁽¹⁾. Cette dissociation ne devient sensible qu'à la température de fusion de l'argent; elle continue régulièrement jusqu'à la température de fusion de l'or; à cette température, l'oxyde fond et dissout l'oxyde; le système n'est plus formé de trois corps non miscibles, occupant des parties distinctes de l'espace; les conditions dans lesquelles se produit la dissociation ne sont plus celles que suppose la présente théorie.

Le théorème de M. G. Robin donne lieu à une conséquence intéressante pour l'étude des sels hydratés ⁽²⁾. H. Debray a montré que la dis-

⁽¹⁾ H. DEBRAY et JOANNIS, *Comptes Rendus*, t. XCIX, p. 383 et p. 688; 1884.

⁽²⁾ H. DEBRAY, *Comptes Rendus*, t. LXVI, p. 494; 1868.

sociation d'un sel hydraté en eau et sel anhydre était limitée par une tension de dissociation; aux pressions de la vapeur d'eau inférieures à la tension de dissociation, correspond un seul phénomène possible, la dissociation de l'hydrate; cet hydrate *s'effleurit*; aux pressions de la vapeur d'eau supérieures à la tension de dissociation, correspond un seul phénomène possible, l'absorption de l'eau par le sel anhydre.

H. Debray a montré également que l'étude des tensions de dissociation permettait de démontrer l'existence de deux hydrates différents d'un même sel; cette remarque fut mise à profit par Isambert ⁽¹⁾ pour distinguer les divers composés que le gaz ammoniac forme avec certains chlorures métalliques; le beau travail d'Isambert sur la dissociation des chlorures ammoniacaux acheva de préciser la notion de dissociation.

Tous les corps dont la dissociation, soumise aux conditions supposées par la présente théorie, a fait l'objet de recherches, sont des corps formés avec dégagement de chaleur; leur tension de dissociation croît avec la température, comme l'indique la théorie.

Il est cependant des corps dont la décomposition, soumise aux restrictions indiquées, est accompagnée d'un dégagement de chaleur; ainsi la décomposition de l'oxyde d'argent en argent et oxygène dégage de la chaleur; la tension de dissociation de l'oxyde d'argent doit s'abaisser lorsque la température s'élève.

A la température ordinaire, l'oxyde d'argent demeure à l'état de faux équilibre; aux températures supérieures à 100°, l'oxyde d'argent se décompose; la décomposition semble illimitée, la tension de dissociation étant sans doute très grande à ces températures.

§ 2. — Formule d'Athanase Dupré.

Les propositions rappelées au paragraphe précédent ne supposent aucune hypothèse approximative touchant les propriétés des corps 1, 2 et 3. Dans le présent paragraphe, nous admettrons les approximations suivantes :

1° Les volumes spécifiques des corps solides 1 et 3 sont négligeables par rapport au volume spécifique du gaz;

2° Les chaleurs spécifiques sous pression constante C_1 , C_3 des corps 1 et 3 sont sensiblement indépendantes de la température;

(1) ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. LXVI, p. 1259; 1868. — *Annales de l'École normale supérieure*, t. V, p. 129; 1868.

3° Le gaz 2 est voisin de l'état parfait.

Les deux premières hypothèses permettent d'écrire [Chapitre I, égalité (19)].

$$\begin{aligned}\Phi_1(P, T) &= -EC_1T \log T + \alpha_1T + \beta_1, \\ \Phi_3(P, T) &= -EC_3T \log T + \alpha_3T + \beta_3.\end{aligned}$$

La troisième hypothèse donne [Livre I, Chapitre VII, égalité (27)]

$$\Phi_2(P, T) = R\Sigma_2T \log P - EC_2T \log T + \alpha_2T + \beta_2.$$

$C_1, C_2, C_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ sont des constantes.

Les équations (4) et (5), qui définissent la tension de dissociation

$$P = \Pi(T),$$

donnent alors

$$(12) \quad \log \Pi(T) = \frac{M}{T} + N \log T + Z,$$

formule où M, N et Z sont trois constantes définies par les égalités

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} M &= -\frac{n_1\varpi_1\beta_1 + n_2\varpi_2\beta_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\beta_3}{n_2\varpi_2R\Sigma_2}, \\ N &= \frac{E}{n_2\varpi_2R\Sigma_2} [n_1\varpi_1C_1 + n_2\varpi_2C_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)C_3], \\ Z &= -\frac{n_1\varpi_1\alpha_1 + n_2\varpi_2\alpha_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\alpha_3}{n_2\varpi_2R\Sigma_2}. \end{aligned} \right.$$

Dans la formule (12), *log.* désigne un logarithme népérien; on peut écrire également

$$(12 \text{ bis}) \quad \log. \text{ vulg. } \Pi(T) = \frac{M'}{T} + N' \log. \text{ vulg. } T + Z',$$

la constante N' étant égale à la constante N , tandis que les constantes M' et Z' s'obtiennent en multipliant les constantes M et Z par le module de passage des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires.

M. J. Bertrand a montré (1) que des formules du type (12 bis) pouvaient représenter d'une manière satisfaisante les tensions de dissociation :

Du chlorure de calcium ammoniacal,

(1) BERTRAND, *Thermodynamique*, p. 101.

Du chlorure de zinc ammoniacal,

De l'iodure d'argent ammoniacal,

Du chlorure d'argent ammoniacal,

Tensions déterminées par Isambert. Toutefois, les déterminations d'Isambert étant peu précises, cette concordance n'avait qu'une valeur douteuse. MM. Joannis et Croizier ⁽¹⁾ ont repris l'étude de la dissociation des sels d'argent ammoniacaux; ils ont trouvé que les lois de cette dissociation s'exprimaient fort exactement par la formule (12 bis), avec les valeurs suivantes des constantes M', N', Z'; les pressions II (T) sont évaluées en centimètres de mercure.

SEL ÉTUDIÉ	M'	N'	Z'	LIMITES de TEMPÉRATURE C.
AgBr, 3AzH ³	— 4787,4294	+ 1,075	+ 5,7148	0° à + 21°
AgBr, $\frac{3}{2}$ AzH ³	— 6630,6086	— 35,239	+ 111,4904	+ 30° à + 55°
AgBr, AzH ³	— 4033,0512	— 13,2489	+ 47,5847	+ 18° à + 64°
AgI, AzH ³	même formule que pour AgBr, 3AzH ³ .			
AgI, $\frac{1}{2}$ AzH ³	— 3438,3604	— 8,8803	+ 34,0799	+ 26° à + 100°
AgCAz, AzH ³	— 12497,4255	— 58,7176	+ 186,3546	+ 81° à + 117°
AgAzO ³ , 3AzH ³	— 5864,6826	— 26,4384	+ 85,3665	+ 15° à + 83°

M. Joannis ⁽²⁾ a également étudié avec beaucoup de soin la dissociation du sodammonium et du potassammonium.

Il a trouvé que les tensions de dissociation du sodammonium, exprimées en centimètres de mercure, étaient très exactement représentées entre les températures. — 78° C. et + 26°,21 C. par la formule (12 bis), où les constantes M', N', Z', ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} M' &= - 619,9625, \\ N' &= 5,053364, \\ Z' &= - 7,814314. \end{aligned}$$

Entre les températures — 20° C. et + 35°,13, les tensions de dissocia-

⁽¹⁾ JOANNIS et CROIZIER, *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 4^e série, t. V, p. XLI; 1895.

⁽²⁾ JOANNIS, *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 4^e série, t. V, p. 218; 1895.

tion du potassammonium, mesurées au moyen de la même unité, sont très exactement représentées par la formule (12 bis), où les constantes M' , N' , Z' , ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} M' &= 243,06, \\ N' &= 41,773, \\ Z' &= -27,7003. \end{aligned}$$

Au sujet de cette concordance très satisfaisante entre la formule (12 bis) et les données de l'expérience, on peut répéter ici ce qui a été dit à la fin du Chapitre 1.

§ 3. — *Calcul approché de la chaleur de formation.*

Admettons ici encore la première hypothèse invoquée au paragraphe précédent; $\sigma_1(T)$, $\sigma_3(T)$ seront négligeables par rapport à $\sigma_2(T)$ et l'égalité (11) deviendra :

$$\mathcal{L}(T) = \frac{T}{E} \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \sigma_2(T) \frac{d\Pi(T)}{dT},$$

ou

$$(13) \quad \mathcal{L}(T) = \frac{T}{E} \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} v_2 [T, \Pi(T)] \frac{d\Pi(T)}{dT}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques du composé et du composant solide devant le volume spécifique du composant gazeux et si l'on connaît :

1° La loi qui lie la tension de dissociation du composé à la température ;

2° La loi de compressibilité et de dilatation du composant gazeux.

On peut calculer, à chaque température, la chaleur de formation du composé.

Supposons, en particulier, que le composant gazeux se comprime et se dilate comme un gaz parfait; nous aurons alors

$$\Pi(T) v_2 [\Pi(T), T] = R \Sigma_2 T,$$

Σ_2 étant le volume spécifique du gaz 2 dans les conditions normales de température et de pression; l'égalité (13) deviendra

$$(14) \quad \mathcal{L}(T) = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \frac{R \Sigma_2}{E} T^2 \frac{d}{dT} \log \Pi(T),$$

\log désignant un logarithme népérien.

Ainsi, moyennant les hypothèses approximatives que nous avons indiquées, on peut calculer la chaleur de formation du composé à chaque température lorsque l'on connaît la loi qui lie la tension de dissociation à la température.

A l'inverse des formules (12) et (12 bis), la formule (14) ne suppose rien touchant l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques.

Si nous admettons les hypothèses qui ont servi à établir l'égalité (12) et si nous rapprochons cette égalité de l'égalité (14), nous trouvons

$$(15) \quad \zeta(T) = \frac{n_2 \omega_2}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{R \Sigma_2}{E} (NT - M).$$

M. Peslin (1), qui a donné le premier la formule (14), s'est proposé de la soumettre au contrôle de l'expérience en faisant usage des tensions de dissociation du carbonate de chaux déterminées par H. Debray; les expériences de H. Debray ne faisaient pas connaître la loi qui relie la tension de dissociation à la température, mais seulement les valeurs de la tension de dissociation à la température T_1 d'ébullition du cadmium et à la température T_2 d'ébullition du zinc; d'où la nécessité d'employer un mode de calcul approché.

La valeur moyenne de la chaleur de formation du carbonate de chaux entre les températures T_1 et T_2 a pour expression

$$\lambda = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \zeta(T) dT$$

ou bien, par la formule (14),

$$\lambda = \frac{n_2 \omega_2}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{R \Sigma_2}{E} \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} T^2 \frac{d}{dT} \log \Pi(T) dT.$$

On posera, approximativement, en remplaçant le facteur T^2 par sa valeur moyenne $\frac{T_1^2 + T_2^2}{2}$,

$$\int_{T_1}^{T_2} T^2 \frac{d}{dT} \log \Pi(T) dT = \frac{T_1^2 + T_2^2}{2} \log \frac{\Pi(T_2)}{\Pi(T_1)},$$

et l'on aura

$$\lambda = \frac{n_2 \omega_2}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{R \Sigma_2}{2E} \frac{T_1^2 + T_2^2}{T_2 - T_1} \log \frac{\Pi(T_2)}{\Pi(T_1)}.$$

(1) PESLIN, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 208; 1871.

En employant cette dernière formule, M. Peslin trouve que la chaleur moyenne de formation de 1 gramme de carbonate de chaux entre la température d'ébullition du cadmium et la température d'ébullition du zinc a pour valeur, en petites calories,

$$\lambda = 293,3.$$

Favre et Silbermann ont déterminé la chaleur de formation du carbonate de chaux à une température qu'ils n'ont pas indiquée, mais qui était probablement située dans l'intervalle de températures auquel s'applique le calcul de M. Peslin.

Ils ont trouvé

$$\lambda = 308,1.$$

J. Moutier ⁽¹⁾ a fait usage de la formule (14) pour calculer la chaleur de formation du palladium hydrogéné, du sodium hydrogéné, du potassium hydrogéné, corps dont les tensions de dissociation ont été mesurées par MM. Troost et Hautefeuille ⁽²⁾.

J. Moutier a trouvé que la formation de 1 gramme de palladium hydrogéné, à la température de + 20° C., dégage une quantité de chaleur qui, mesurée en petites calories, a pour valeur

$$\mathcal{L}(T) = 4,147.$$

Favre a déterminé expérimentalement cette chaleur de formation en faisant fonctionner successivement, dans son calorimètre, deux couples zinc-platine et zinc-palladium. Il a trouvé, à une température qui devait peu différer de + 20° C.,

$$\mathcal{L}(T) = 4,154.$$

J. Moutier a trouvé, pour chaleur de formation de l'hydrure de potassium, à + 330° C.,

$$\mathcal{L}(T) = 9,300,$$

et pour chaleur de formation de l'hydrure de sodium, à la même température,

$$\mathcal{L}(T) = 13.$$

Mais on peut révoquer en doute la légitimité de l'application de la for-

⁽¹⁾ J. MOUTIER, *Comptes Rendus*, t. LXXIX, p. 1242; 1874.

⁽²⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXXVIII, p. 686, p. 807 et p. 968; 1874. — T. LXXX, p. 788; 1875.

mule (14), et même de toutes les considérations exposées dans le présent Chapitre, à la dissociation des hydrures de potassium et de sodium ; ces hydrures, comme les métaux dont ils proviennent, sont liquides à la température de 330° C. ; ils se mélangent à l'excès de métal, et les conditions prescrites au début du § 1 ne sont plus remplies.

§ 4. — *Formule de M. Hortsman.*

Imaginons que, sous des pressions et à des températures voisines de celles où l'on observe la dissociation, le corps 2 puisse exister également à l'état solide ou liquide ; supposons, par exemple, que le corps 3, dont nous étudions la dissociation, soit un sel hydraté ; le gaz 2 est de la vapeur d'eau ; l'eau peut également être observée à l'état liquide dans les conditions de température et de pression où nous opérons.

Nous allons nous proposer de déterminer la *chaleur de formation du sel hydraté aux dépens du sel anhydre et de l'eau LIQUIDE*.

Soit $\Psi_2(P, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse d'eau liquide à la température T , sous la pression constante P .

Considérons un système porté à la température T , soumis à la pression uniforme P , et composé de trois masses distinctes :

- 1° Une masse M_1 de sel anhydre ;
- 2° Une masse μ_2 d'eau liquide ;
- 3° Une masse M_3 de sel hydraté.

Le potentiel thermodynamique sous pression constante de ce système aura pour valeur

$$(16) \quad H = M_1\phi_1(P, T) + \mu_2\Psi_2(P, T) + M_3\phi_3(P, T).$$

C'est une fonction des variables P, T, M_1, μ_2, M_3 ; mais les variables M_1, μ_2, M_3 ne sont pas indépendantes ; leurs variations sont liées par les relations

$$(17) \quad \begin{cases} dM_1 = -\frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} dM_3, \\ d\mu_2 = -\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} dM_3, \end{cases}$$

en vertu desquelles H peut être regardée comme une fonction de P, T, M_3 .

Laissons constantes les variables P et T , et supposons que M_3 varie

de dM_3 ; le système dégage une quantité de chaleur

$$dQ = \lambda(P, T) dM_3,$$

$\lambda(P, T)$ étant la chaleur de formation de l'hydrate sous la pression P , à la température T , aux dépens du sel anhydre et de l'eau *liquide*.

On a, en premier lieu [Livres I, Chapitre IV, équations (43)],

$$\lambda(P, T) = \frac{1}{E} \left(T \frac{\partial^2 H}{\partial M_3 \partial T} - \frac{\partial H}{\partial M_3} \right).$$

D'ailleurs, les égalités (16) et (17) donnent

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial H}{\partial M_3} = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Phi_3(P, T) - n_1 \varpi_1 \Phi_1(P, T) - n_2 \varpi_2 \Psi_2(P, T).$$

On a donc

$$(18) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda(P, T) = \frac{1}{E} \left\{ (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \left[T \frac{\partial \Phi_3(P, T)}{\partial T} - \Phi_3(P, T) \right] \right. \\ \left. - n_1 \varpi_1 \left[T \frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial T} - \Phi_1(P, T) \right] \right. \\ \left. - n_2 \varpi_2 \left[T \frac{\partial \Psi_2(P, T)}{\partial T} - \Psi_2(P, T) \right] \right\}.$$

Cette égalité (18) est générale.

Nous allons maintenant faire l'hypothèse suivante :

Dans les conditions de température et de pression où le système est placé, les volumes spécifiques du sel anhydre, du sel hydraté et de l'eau liquide sont négligeables.

Soit $u_2(P, T)$, le volume spécifique de l'eau liquide sous la pression P , à la température T ; nous aurons

$$\frac{\partial \Psi_2(P, T)}{\partial P} = u_2(P, T),$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[T \frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial T} - \Phi_1(P, T) \right] = T \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T} - v_1(P, T), \\ \frac{\partial}{\partial P} \left[T \frac{\partial \Psi_2(P, T)}{\partial T} - \Psi_2(P, T) \right] = T \frac{\partial u_2(P, T)}{\partial T} - u_2(P, T), \\ \frac{\partial}{\partial P} \left[T \frac{\partial \Phi_3(P, T)}{\partial T} - \Phi_3(P, T) \right] = T \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial T} - v_3(P, T).$$

En vertu de l'hypothèse précédente et de ces égalités, les trois quan-

tités

$$\begin{aligned} T \frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial T} - \Phi_1(P, T), \\ T \frac{\partial \Psi_2(P, T)}{\partial T} - \Psi_2(P, T), \\ T \frac{\partial \Phi_3(P, T)}{\partial T} - \Phi_3(P, T), \end{aligned}$$

sont sensiblement indépendantes de la pression P .

Il en résulte cette première conséquence :

La chaleur de formation $\lambda(P, T)$ de l'hydrate aux dépens du sel anhydre et de l'eau liquide est sensiblement indépendante de la pression sous laquelle la réaction se produit.

Il en résulte, en second lieu, que l'on peut écrire l'égalité (18) sous la forme suivante

$$(19) \quad E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda(T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left[T \frac{\partial \Phi_3(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_3(\Pi, T) \right] \\ - n_1\varpi_1 \left[T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\Pi, T) \right] \\ - n_2\varpi_2 \left[T \frac{\partial \Psi_2(\varpi, T)}{\partial T} - \Psi_2(\varpi, T) \right],$$

$\varpi = \varpi(T)$ étant la tension de vapeur saturée de l'eau pure et $\Pi = \Pi(T)$ la tension de dissociation de l'hydrate, à la température T .

L'égalité (5) du Chapitre I et l'égalité (5) du présent Chapitre donnent respectivement les égalités

$$\begin{aligned} \Psi_2(\varpi, T) - \Phi_2(\varpi, T) = 0, \\ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Phi_3(\Pi, T) - n_1\varpi_1\Phi_1(\Pi, T) - n_2\varpi_2\Phi_2(\Pi, T) = 0. \end{aligned}$$

Si l'on désigne par $L(T)$ la chaleur de vaporisation de l'eau à la température T , on a [Chapitre I, égalité (13)]

$$EL(T) = T \left[\frac{\partial \Psi_2(\varpi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(\varpi, T)}{\partial T} \right],$$

tandis qu'en désignant par $\mathcal{L}(T)$ la chaleur de formation de l'hydrate aux dépens du sel anhydre et de la vapeur d'eau, à la température T , on a, comme nous l'avons vu au § 1 du présent Chapitre,

$$E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\mathcal{L}(T) = T \left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial \Phi_3(\Pi, T)}{\partial T} \right. \\ \left. - n_1\varpi_1 \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

L'égalité (19) peut donc s'écrire de la manière suivante

$$(20) \quad \lambda(T) = \mathcal{L}(T) - \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} L(T) \\ + \frac{n_2 \sigma_2}{E(n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2)} \left[T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_2(\Pi, T) - T \frac{\partial \Phi_2(\sigma, T)}{\partial T} + \Phi_2(\sigma, T) \right].$$

La chaleur de formation $\lambda(T)$ de l'unité de masse de l'hydrate aux dépens du sel anhydre et de l'eau liquide, à une température déterminée T , n'est pas égale, en général, à l'excès de la chaleur de formation $\mathcal{L}(T)$ de l'hydrate, à la température T , aux dépens du sel anhydre et de l'eau en vapeur, sur la chaleur $\frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} L(T)$ qu'absorberait, à la même température, la vaporisation de l'eau contenue dans l'unité de masse de l'hydrate. Nous verrons plus loin dans quel cas particulier on peut faire usage de cette égalité, inexacte en général.

Les égalités

$$\left[T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_2(\Pi, T) \right] \\ - \left[T \frac{\partial \Phi_2(\sigma, T)}{\partial T} - \Phi_2(\sigma, T) \right] = \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \left[T \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T} - \Phi_2(P, T) \right] dP, \\ \frac{\partial}{\partial P} \left[T \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T} - \Phi_2(P, T) \right] = T \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T} - v_2(P, T)$$

transforment l'égalité (20) en l'égalité

$$(21) \quad \lambda(T) = \mathcal{L}(T) - \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} L(T) \\ + \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} \frac{T}{E} \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \left[\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T} - \frac{v_2(P, T)}{T} \right] dP.$$

D'ailleurs, moyennant l'hypothèse approximative indiquée, on a

$$L(T) = \frac{T}{E} v_2[\sigma(T), T] \frac{d\sigma(T)}{dT}, \\ \mathcal{L}(T) = \frac{T}{E} \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} v_2[\Pi(T), T] \frac{d\Pi(T)}{dT}.$$

On a donc

$$\lambda(T) = \frac{T}{E} \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} \left\{ \begin{aligned} & v_2 [\Pi(T), T] \frac{d\Pi(T)}{dT} \\ & - v_2 [\sigma(T), T] \frac{d\sigma(T)}{dT} \\ & + \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \left[\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T} - \frac{v_2(P, T)}{T} \right] dP \end{aligned} \right\}.$$

On a d'ailleurs, d'après la règle de différentiation d'une intégrale,

$$\begin{aligned} \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \left[\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T} - \frac{v_2(P, T)}{T} \right] dP &= T \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{v_2(P, T)}{T} \right] dP \\ &= T \frac{d}{dT} \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \frac{v_2(P, T)}{T} dP \\ &= \frac{v_2[\Pi(T), T]}{T} \frac{d\Pi(T)}{dT} + \frac{v_2[\sigma(T), T]}{T} \frac{d\sigma(T)}{dT}. \end{aligned}$$

On a donc

$$(22) \quad \lambda(T) = \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \int_{\sigma(T)}^{\Pi(T)} \frac{v_2(P, T)}{T} dP.$$

Ainsi, moyennant l'hypothèse indiquée, on peut calculer la chaleur de formation d'un hydrate aux dépens du sel anhydre et de l'eau liquide, lorsque l'on connaît :

- 1° La courbe des tensions de la vapeur d'eau saturée;
- 2° La courbe des tensions de dissociation de l'hydrate;
- 3° La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur d'eau.

Supposons maintenant, ce qui est une approximation plus grossière que la précédente, que la vapeur d'eau se comprime et se dilate comme un gaz parfait.

Nous aurons alors

$$v_2(P, T) = \frac{R \Sigma_2 T}{P}.$$

L'égalité (22) deviendra

$$(23) \quad \lambda(T) = \xi(T) - \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} L(T).$$

A une température déterminée, la chaleur de formation de l'hydrate aux dépens du sel anhydre et de l'eau liquide est égale à l'excès de la chaleur de formation de l'hydrate aux dépens de la vapeur d'eau sur la chaleur de vaporisation de l'eau contenue dans l'unité de masse de l'hydrate.

Nous avons, en outre,

$$\int_{\varpi(T)}^{\Pi(T)} \frac{v_2(P, T)}{T} dP = R\Sigma_2 \int_{\varpi(T)}^{\Pi(T)} \frac{dP}{P} = R\Sigma_2 \log \frac{\Pi(T)}{\varpi(T)}.$$

L'égalité (22) devient donc

$$(24) \quad \lambda(T) = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \frac{R\Sigma_2}{E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{\Pi(T)}{\varpi(T)}.$$

Cette formule (24) a été donnée, en 1872, par M. Hortsmann⁽¹⁾ à l'imitation d'une formule concernant la dissolution des sels, donnée dès 1858 par G. Kirchhoff.

M. Frowein⁽²⁾, qui s'est occupé de déterminer avec précision les tensions de dissociation de divers hydrates, s'est proposé de soumettre la formule (24) au contrôle de l'expérience. De cette formule et des déterminations expérimentales par lui obtenues, il a déduit, en petites calories, la valeur de $(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda(T)$ pour un certain nombre d'hydrates et a comparé cette valeur à la valeur déterminée directement par M. Thomsen. Voici le tableau qui résume cette comparaison :

HYDRATE	$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda$	$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda$
	observé	calculé
CuSO ₄ , 5H ₂ O	3410	3340
BaCl ₂ , 2H ₂ O	3830	3815
SrCl ₂ , 6H ₂ O	2336	3190
MgSO ₄ , 7H ₂ O	3700	3990
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	3417	3440
ZnSO ₄ , 6H ₂ O	2178	2280

Sauf pour l'hydrate de chlorure de strontium, la concordance est très satisfaisante.

(1) HORTSMANN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*. Supplément VIII, p. 412 ; 1872.

(2) FROWEIN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 5 ; 1887.

L'emploi de la formule (24) est particulièrement commode lorsque la tension de la vapeur d'eau et la tension de dissociation de l'hydrate sont toutes deux représentées par la formule d'Athanase Dupré. On a, en effet, dans ce cas :

$$\log \varpi (T) = \frac{m}{T} + n \log T + z,$$

$$\log \Pi (T) = \frac{M}{T} + N \log T + Z,$$

et l'égalité (24) devient

$$(25) \quad \lambda (T) = \frac{n_2 \bar{v}_2}{n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2} \frac{R \Sigma_2}{E} [N - n] T - M + m].$$

CHAPITRE V

VAPORISATION D'UN MÊME CORPS PRIS SOUS DEUX ÉTATS DIFFÉRENTS

§ 1. — *Inégalité de tension des vapeurs émises par un même corps sous deux états différents. — Triple point.*

Nous avons étudié, dans ce qui précède, les propriétés d'un système formé de deux états différents d'un même corps ou d'un même groupe de corps ; mais il peut arriver qu'un même corps, à une même température, sous une même pression, soit observable en trois états différents ; par exemple, l'état solide, l'état liquide, l'état de vapeur ; ou bien deux états allotropiques solides et un état liquide (soufre octaédrique, soufre prismatique, soufre liquide) ; ou bien encore deux états allotropiques solides et un état de vapeur. Ces trois états, pris deux à deux, forment trois systèmes auxquels sont applicables les considérations développées dans les Chapitres I et IV.

Les propriétés de ces trois systèmes ne sont pas entièrement indépendantes ; elles présentent entre elles des relations que nous allons étudier.

Désignons les trois états sous lesquels le corps peut se présenter par les indices 1, 2, 3. Soient $\Phi_1(P, T)$, $\Phi_2(P, T)$, $\Phi_3(P, T)$, les potentiels thermodynamiques à la température T , sous la pression constante P , de l'unité de masse du corps considéré, prise respectivement sous les formes 1, 2 et 3.

La courbe des tensions de transformation relative au passage de l'état 2 à l'état 3 est définie par l'équation [Chapitre III, équation (1)]

$$\Phi_2(P, T) - \Phi_3(P, T) = 0.$$

La courbe des tensions de transformation relative au passage de l'état 3

à l'état 1 est définie par l'équation

$$\Phi_3(P, T) - \Phi_1(P, T) = 0.$$

La courbe des tensions de transformation relative au passage de l'état 1 à l'état 2 est définie par l'équation

$$\Phi_4(P, T) - \Phi_2(P, T) = 0.$$

Ces trois équations

$$(1) \quad \begin{cases} \Phi_2(P, T) - \Phi_3(P, T) = 0, \\ \Phi_3(P, T) - \Phi_4(P, T) = 0, \\ \Phi_4(P, T) - \Phi_2(P, T) = 0 \end{cases}$$

possèdent une propriété remarquable; si on les ajoute membre à membre, on trouve une *identité*; elles représentent donc ce qu'on nomme, en géométrie analytique, *trois courbes en faisceau*; on peut énoncer les propositions suivantes, dont la démonstration, à partir des équations (1), est d'ailleurs immédiate:

Si deux des courbes de transformation ont un point commun, la troisième passe par ce point;

Si deux de ces courbes ont, en un point, un contact d'un certain ordre, la troisième a, au même point, avec chacune des deux premières, un contact du même ordre;

Si deux de ces courbes ont un arc commun, la troisième se confond avec chacune des deux premières le long de cet arc.

Appliquons immédiatement ces théorèmes à un cas particulier intéressant: celui où les trois états considérés sont l'état solide, l'état liquide et l'état de vapeur.

Regnault a publié ⁽¹⁾ une série de *Recherches entreprises afin de décider si l'état solide ou liquide des corps exerce une influence sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent, dans le vide, à la même température*; l'étude de l'eau, de l'acide acétique, de l'hydrocarbure de brome, de la benzine, le conduit à la conclusion suivante: « En résumé, mes expériences prouvent que le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide ne produit aucun changement appréciable de la courbe des forces élastiques de sa vapeur; cette courbe conserve une parfaite régularité avant et après la transformation. »

(1) REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XVI, p. 751; 1847.

La thermodynamique oblige à rejeter cette conclusion, ainsi que G. Kirchhoff ⁽¹⁾ l'a démontré le premier.

Prenons, par exemple, les courbes des tensions de vapeur saturée de l'eau liquide et de la glace ; ces deux courbes ne peuvent se confondre, car elles se confondraient également avec la courbe de fusion ; or, à 0°, la pression sous laquelle a lieu la fusion de la glace est la pression atmosphérique, tandis que la tension de la vapeur d'eau saturée n'est égale à la pression atmosphérique qu'à la température de 100° C.

Les deux courbes de tensions de vapeur saturée de l'eau liquide et de la glace sont donc forcément distinctes ; elles ne peuvent se couper qu'en un point situé sur la ligne de fusion ; l'existence de ce *triple point*, où passent à la fois la courbe de fusion, la courbe des tensions de vapeur saturée du liquide et la courbe des tensions de vapeur saturée du solide, a été entrevue par Regnault, annoncée par J. Thomson ⁽²⁾ et démontrée théoriquement par J. Moutier ⁽³⁾.

De plus, les courbes des tensions de vapeur saturée du solide et du liquide ne peuvent se raccorder en admettant une tangente commune ; elles se coupent forcément sous un angle fini ; car, si elles étaient tangentes entre elles au triple point, elles seraient tangentes en ce point à la ligne de fusion ; or la ligne de fusion de la glace, qui diminue de volume en fondant, descend de gauche à droite (Chapitre III, § 2), tandis que les courbes de tensions de vapeur saturée montent de gauche à droite ; pour l'acide acétique et les autres corps qui augmentent de volume en fondant, la courbe de fusion monte de gauche à droite, mais beaucoup plus rapidement que les courbes de tensions de vapeur saturée ; celles-ci ne peuvent donc, en aucun cas, être tangentes à la courbe de fusion.

L'inégalité très faible, mais certaine, qui existe à une même température, entre la tension de vapeur saturée d'un corps à l'état solide et la tension de vapeur saturée du même corps à l'état liquide, a été mise en évidence par une expérience de M. Gernez ⁽⁴⁾.

Un tube en Π , dont les extrémités sont scellées à la lampe (*fig. 11*) renferme, dans la branche A, de l'acide acétique liquide et, dans la branche B, de l'acide acétique solide cristallisé ; le tout est maintenu à une température voisine de la température ordinaire et peu variable, dans une grande masse de sciure de bois ; dans ces condi-

(1) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 206; 1858.

(2) J. THOMSON, *Philosophical Magazine*, 4^e série, t. XLVII, p. 447; 1874.

(3) J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomatique*, 6^e série, t. XIII, p. 60, et 7^e série, t. I, p. 7; 1876.

(4) D. GERNEZ, *Bulletin de la Société française de Physique*, Séance du 20 avril 1888.

tions, l'acide acétique liquide est à l'état de surfusion; ainsi que nous le verrons au § 2, la tension de vapeur saturée de l'acide acétique liquide est supérieure à la tension de vapeur saturée de l'acide acétique solide;



FIG. 11.

aussi, peu à peu, une distillation s'établit-elle de la branche A vers la branche B; au bout de quelques mois, la masse liquide a notablement diminué dans la branche A, tandis que, dans la branche B, les parois du tube sont tapissées de cristaux.

§ 2. — *Disposition des courbes de transformation au voisinage du triple point. — Règle de J. Moutier.*

Nous allons nous proposer de déterminer comment sont distribuées dans le plan, au voisinage du triple point, les trois courbes de transformation.

Soit Θ la température du triple point; soit Π l'ordonnée commune des trois courbes à cette température. Considérons une température T , infiniment voisine de la température Θ ; à cette température T , la tension de transformation de l'état 2 à l'état 3 a une certaine valeur ϖ_{23} ; la tension de transformation de l'état 3 à l'état 1 a une certaine valeur ϖ_{31} ; la tension de transformation de l'état 1 à l'état 2 a une certaine valeur ϖ_{12} ; ces trois valeurs ϖ_{23} , ϖ_{31} , ϖ_{12} , sont données par les équations suivantes :

$$(1 \text{ bis}) \quad \begin{cases} \Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T) = 0, \\ \Phi_3(\varpi_{31}, T) - \Phi_1(\varpi_{31}, T) = 0, \\ \Phi_1(\varpi_{12}, T) - \Phi_2(\varpi_{12}, T) = 0. \end{cases}$$

Si la température T était la température même du triple point, les valeurs de ϖ_{23} , ϖ_{31} , ϖ_{12} , déduites de ces équations, seraient identiques

entre elles; comme T diffère infiniment peu de la température Θ du triple point, ces trois tensions ϖ_{23} , ϖ_{31} , ϖ_{12} sont infiniment peu différentes; aux trois équations précédentes, on peut, dès lors, substituer les suivantes:

$$\begin{aligned} \Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T) &= 0, \\ \Phi_3(\varpi_{23}, T) + (\varpi_{31} - \varpi_{23}) \frac{\partial \Phi_3(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} - \Phi_4(\varpi_{23}, T) - (\varpi_{31} - \varpi_{23}) \frac{\partial \Phi_4(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} &= 0, \\ \Phi_4(\varpi_{23}, T) + (\varpi_{12} - \varpi_{23}) \frac{\partial \Phi_4(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} - \Phi_2(\varpi_{23}, T) - (\varpi_{12} - \varpi_{23}) \frac{\partial \Phi_2(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} &= 0. \end{aligned}$$

En ajoutant membre à membre ces équations, on trouve

$$\begin{aligned} &(\varpi_{31} - \varpi_{23}) \left[\frac{\partial \Phi_3(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} - \frac{\partial \Phi_4(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} \right] \\ &= (\varpi_{12} - \varpi_{23}) \left[\frac{\partial \Phi_3(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} - \frac{\partial \Phi_4(\varpi_{23}, T)}{\partial \varpi_{23}} \right]. \end{aligned}$$

Si l'on remarque que T, ϖ_{23} diffèrent infiniment peu des coordonnées Θ, Π , du triple point, on peut écrire l'égalité précédente

$$\begin{aligned} (2) \quad &(\varpi_{31} - \varpi_{23}) \left[\frac{\partial \Phi_3(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_4(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} \right] \\ &= (\varpi_{12} - \varpi_{23}) \left[\frac{\partial \Phi_3(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_4(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} \right]. \end{aligned}$$

Soient $v_1(P, T)$, $v_2(P, T)$, $v_3(P, T)$, les volumes spécifiques des formes 1, 2, 3 du corps considéré, sous la pression P, à la température T. Nous aurons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} &= v_1(\Pi, \Theta) = v_1, \\ \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} &= v_2(\Pi, \Theta) = v_2, \\ \frac{\partial \Phi_3(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} &= v_3(\Pi, \Theta) = v_3, \end{aligned}$$

et l'égalité (2) deviendra la première des égalités

$$(3) \quad \begin{cases} (\varpi_{31} - \varpi_{23})(v_3 - v_1) = (\varpi_{12} - \varpi_{23})(v_2 - v_1), \\ (\varpi_{12} - \varpi_{31})(v_1 - v_2) = (\varpi_{23} - \varpi_{31})(v_3 - v_2), \\ (\varpi_{23} - \varpi_{12})(v_2 - v_3) = (\varpi_{31} - \varpi_{12})(v_4 - v_3). \end{cases}$$

Les deux autres s'établissent d'une manière analogue.

Ces relations permettent de placer les trois courbes de transformation du corps dont il s'agit.

Supposons, pour un instant, v_1, v_2, v_3 , rangés par ordre de grandeur croissante ou décroissante; parmi les trois transformations que nous pouvons considérer, celle qui entraîne la plus grande variation de volume, au voisinage du triple point, est le passage de l'état 1 à l'état 3. D'autre part, $(v_1 - v_2), (v_3 - v_2)$ étant alors de signes contraires, il résulte de la seconde égalité (3) que $(\varpi_{12} - \varpi_{31}), (\varpi_{23} - \varpi_{31})$ sont de signes contraires, ou que ϖ_{31} est compris entre ϖ_{12} et ϖ_{23} . On peut donc énoncer la proposition suivante:

En s'élevant parallèlement à l'axe des pressions, on rencontre successivement les trois courbes des tensions de transformation; celle que l'on rencontre en second lieu est relative à la transformation qui, au voisinage du triple point, entraîne la plus grande variation de volume spécifique.

Faisons l'application de cette règle si simple aux tensions de vapeur saturée d'un même corps à l'état solide et à l'état liquide.

Les courbes des tensions de vapeur saturée du solide et du liquide s'élèvent toutes deux de gauche à droite; en ce qui concerne la courbe de fusion, deux cas sont à distinguer:

1° *Le corps diminue de volume en fondant; c'est ce qui arrive dans le cas de la glace.*

Dans ce cas, la transformation qui correspond au plus grand changement de volume est la vaporisation du liquide; un point mobile qui s'élève parallèlement à l'axe des pressions rencontre en second lieu la

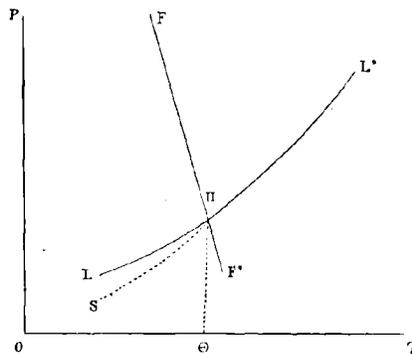


FIG. 12.

courbe LL' des tensions de vapeur saturée du liquide; d'autre part, la courbe de fusion FF' descend de gauche à droite; les trois courbes de transformation ont donc forcément la disposition indiquée en la

figure 12 ; aux températures inférieures à la température Θ du triple point, la courbe des tensions de vapeur saturée $L\Pi$ du liquide à l'état de surfusion est plus élevée que la courbe des tensions de vapeur saturée $S\Pi$ du solide.

2° *Le corps augmente de volume en fondant* ; c'est le cas présenté par l'acide acétique, étudié par Regnault.

Dans ce cas, la transformation qui correspond au plus grand changement de volume est la vaporisation du solide ; un point mobile qui s'élève parallèlement à OP doit rencontrer en second lieu la courbe des tensions de vapeur du solide. D'autre part, la courbe de fusion FF' s'élève de gauche à droite beaucoup plus rapidement que les courbes de tensions de vapeur saturée. La disposition des trois courbes de trans-

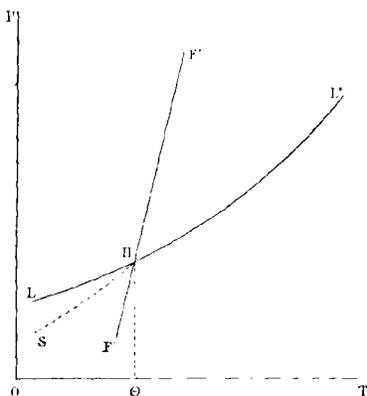


FIG. 13.

formation est donc forcément celle qu'indique la figure 13. Aux températures inférieures à la température Θ du triple point, la courbe $L\Pi$ des tensions de vapeur saturée du liquide, qui est à l'état de surfusion, est encore plus élevée que la courbe $S\Pi$ des tensions de vapeur saturée du solide.

Ainsi, dans tous les cas, *un liquide surfondu émet des vapeurs dont la tension surpasse celle des vapeurs qu'émet le solide provenant de sa congélation*. Nous avons vu, au paragraphe précédent, comment M. Gernez avait expérimentalement vérifié cette proposition.

Les expériences minutieuses de Regnault n'ont pu déceler aucune différence entre la tension de la vapeur d'eau saturée et la tension de vapeur de glace saturée aux températures voisines de 0° C. On en peut conclure que cette température doit être voisine du triple point. Il est alors permis, au voisinage de 0° , de faire usage des égalités (3).

Supposons que l'indice 1 désigne la vapeur d'eau, l'indice 2 l'eau liquide, et l'indice 3 la glace ; soient, à la température considérée, f la tension de la vapeur d'eau, f' la tension de la vapeur de glace, F la pression sous laquelle a lieu la fusion ; on a alors

$$\sigma_{12} = f, \quad \sigma_{31} = f', \quad \sigma_{23} = F,$$

et la troisième relation (3) devient

$$(4) \quad f - f' = \frac{v_2 - v_3}{v_1 - v_3} (F - f).$$

Avant de montrer l'usage que l'on peut faire de cette égalité, rappelons l'élégante démonstration géométrique qui en a été donnée par J. Moutier ⁽¹⁾.

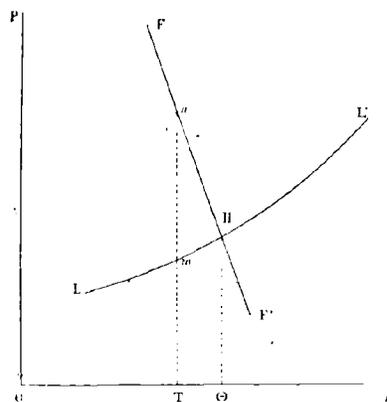


FIG. 14.

Considérons l'eau liquide, la glace et la vapeur d'eau ; soient FF' (fig. 14) la courbe de fusion et LL' la courbe des tensions de la vapeur émise par l'eau liquide. Ces deux lignes, dont l'une descend de gauche à droite, tandis que l'autre monte de gauche à droite, se coupent en un certain point II. Soit Θ l'abscisse du point II. Prenons une température T , inférieure à Θ .

Une ordonnée, élevée par le point T , rencontre la courbe LL' en m et la courbe FF' en n ; on a

$$Tm = f(T), \quad Tn = F(T).$$

(1) J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomathique*, 7^e série, t. II, p. 127 (1874) ; t. III, p. 233 (1879) ; t. V, p. 31 (1880).

Nous ignorons si, à la température T , la tension $f'(T)$ de la vapeur émise par la glace est inférieure, égale ou supérieure à $f(T)$; pour décider ce point, nous raisonnons de la manière suivante :

Prenons (fig. 13) pour abscisses les volumes spécifiques, pour ordonnées les pressions; imaginons que l'on impose à l'unité de masse d'eau le cycle d'opérations suivant :

L'eau est prise à l'état de glace à la température T , sous la pression $F(T)$; le point figuratif est en S .

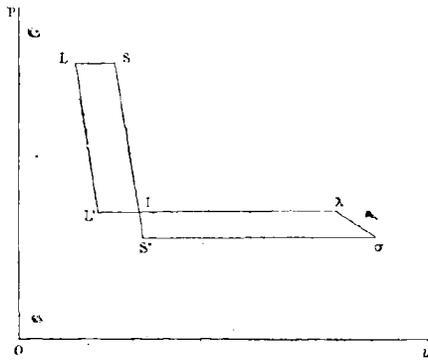


FIG. 13.

1° Sous la pression constante $F(T)$, à la température constante T , la glace fond; le volume, qui était $v_3(F, T)$, prend la valeur moindre $v_2(F, T)$; le point figuratif décrit de droite à gauche une parallèle à l'axe des volumes, dont la longueur est.

$$SL = v_3(F, T) - v_2(F, T);$$

2° On maintient constante la température du liquide, mais on fait passer la pression qu'il supporte de la valeur $F(T)$ à la valeur moindre $f(T)$; le point figuratif décrit un trajet LL' qui, à cause de la faible compressibilité du liquide, diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions ;

3° A la température constante T , sous la pression constante $f(T)$, on réduit le liquide en vapeur saturée; le point figuratif décrit, de gauche à droite, un segment $L'\lambda$, parallèle à l'axe Ov et qui a pour longueur

$$L'\lambda = v_1(f, T) - v_2(f, T);$$

4° On fait passer la vapeur de la pression $f'(T)$ à la pression $f(T)$

en maintenant constante sa température ; le point figuratif décrit un chemin $\lambda\sigma$ au sujet duquel nous ne faisons aucune hypothèse ;

5° A la température constante T, sous la pression constante $f'(T)$, on condense la vapeur à l'état solide ; le point figuratif décrit de droite à gauche une parallèle $\sigma S'$ à l'axe des volumes, dont la longueur est

$$\sigma S' = v_4(f', T) - v_3(f', T) ;$$

6° Enfin, à la température constante T, on fait passer le solide de la pression $f'(T)$ à la pression F(T) ; le point figuratif décrit un chemin S'S presque parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est réversible ; il est isothermique ; ce cycle doit donc (Livre I, Chapitre IV, § 3) embrasser deux aires, de telle sorte que le contour de l'une soit décrit de gauche à droite, lorsque le contour de l'autre est décrit de droite à gauche ; ces deux aires doivent être égales entre elles. Il est aisé de voir que la première condition ne peut être remplie ni dans le cas où la ligne $\sigma S'$ se superposerait à la ligne $\lambda L'$, ni dans le cas où la ligne $\sigma S'$ serait située au-dessus de la ligne $\lambda L'$; la ligne $\sigma S'$ est donc située au-dessous de la ligne $\lambda L'$; SS' et $\lambda L'$ se coupent en un point I. Toutefois, dans le cas où le point I' coïncide avec le point L, l'aire $LL'S$ étant égale à 0, il en doit être de même de l'aire $\lambda\sigma S'$ et les deux lignes λ et $\sigma S'$ se superposent. D'où la conclusion suivante :

Aux températures inférieures à celle où la courbe des tensions de vapeur saturée de l'eau liquide coupe la courbe de fusion, la tension des vapeurs émises par la glace est inférieure à la tension des vapeurs émises par l'eau liquide. La courbe des tensions de vapeur saturée de la glace et la courbe des tensions de vapeur saturée de l'eau liquide se coupent en un point situé sur la courbe de fusion.

Supposons la température T infiniment voisine de la température Θ ; d'après le théorème précédent, les trois pressions F(T), $f'(T)$, $f''(T)$ seront infiniment peu différentes ; les trois lignes, parallèles à Or , LS , $L'\lambda$, $S'\sigma$, seront infiniment peu distantes ; en exprimant que les deux aires $L'SL'I$, $\lambda S'\sigma$ sont égales entre elle, nous trouverons l'égalité

$$\overline{LS} \times [F(T) - f'(T)] = \overline{\sigma S'} \times [f'(T) - f''(T)],$$

qui peut s'écrire

$$(4 \text{ bis}) \quad [v_3(F, T) - v_2(F, T)][F(T) - f'(T)] = [v_4(f', T) - v_3(f', T)][f'(T) - f''(T)],$$

ou bien encore, puisque la température T diffère infiniment peu de Θ et

que les trois pressions $f(T)$, $f'(T)$, $F(T)$ sont infiniment voisines de la valeur commune Π qu'elles prennent à la température Θ ,

$$[v_3(\Pi, \Theta) - v_2(\Pi, \Theta)] [F(T) - f(T)] = [v_4(\Pi, \Theta) - v_3(\Pi, \Theta)] [f'(T) - f(T)].$$

Cette égalité n'est autre chose que l'égalité (4).

La démonstration précédente, et la formule (4 bis) qui en résulte, n'exigent pas nécessairement que la température T soit infiniment voisine du triple point; on voit sans peine qu'elles demeurent valables aux deux conditions suivantes :

- 1° Les deux lignes LL' , SS' , sont presque verticales ;
- 2° Les deux tensions f et f' sont très voisines.

Ces conditions sont réalisées dans l'application suivante de la formule (4 bis).

Robert von Helmholtz ⁽¹⁾ s'est proposé de soumettre l'égalité (4 bis) au contrôle de l'expérience. Dans cette égalité, où v_2 et v_3 sont connus avec précision, il remplace $F(T)$ par les résultats d'expériences très précises dues à M. Dewar et $f(T)$ par les résultats que donnent les formules de Broch calculées au moyen des tables de Regnault; il calcule $v_4(f', T)$, ou plutôt $v_4(f, T)$, qui en diffère très peu, en faisant usage de la loi de Mariotte qui peut, avec une grande approximation, s'appliquer à la vapeur d'eau saturée aux températures inférieures à 0° C.; la formule (4) lui fait alors connaître les valeurs de $[f'(T) - f(T)]$ pour diverses valeurs de la température comprises entre 0° C. et -10° C.; les valeurs de cette même quantité ont été déterminées expérimentalement, d'une part, par MM. Ramsay et Young ⁽²⁾, d'autre part, par M. W. Fischer ⁽³⁾. Voici un tableau qui rapproche les nombres observés des nombres calculés :

(1) ROBERT VON HELMHOLTZ, *Wiedemann's Annalen*, t. XXX, p. 401; 1887.

(2) RAMSAY et YOUNG, *Philosophical Transactions*, t. CLXXV, II, p. 37; 1884.

(3) W. FISCHER, *Wiedemann's Annalen*, t. XXVIII, p. 409; 1883.

TEMPÉRATURES	VALEURS DE $[f(T) - f'(T)]$		
	observées		calculées par R. von Helmholtz
	par Ramsay et Young	par W. Fischer	
0° C.	— 0 ^{mm} ,004	— 0 ^{mm} ,01	0 ^{mm} ,000
— 1° C.	+ 0 ,045	+ 0 ,03	+ 0 ,040
— 2	0 ,087	0 ,07	0 ,075
— 3	0 ,119	0 ,11	0 ,104
— 4	0 ,142	0 ,14	0 ,128
— 5	0 ,155	0 ,16	0 ,148
— 6		0 ,18	0 ,164
— 7		0 ,20	0 ,173
— 8		0 ,21	0 ,186
— 9		0 ,21	0 ,193
— 10		0 ,22	0 ,197

On voit que l'accord entre la formule de J. Mouffier et l'expérience est aussi satisfaisant que possible.

A 0° C., d'après les calculs de Robert von Helmholtz, $[f(T) - f'(T)]$ aurait pour valeur :

$$0^{\text{mm}},000332.$$

Une aussi faible différence de pression échappe à toute constatation expérimentale.

§ 3. — Formule de G. Kirchhoff.

Soient $Q_{23}(T)$ la quantité de chaleur dégagée par l'unité de masse du corps considéré passant de l'état 2 à l'état 3, à la température T , sous la pression $\varpi_{23}(T)$; $Q_{31}(T)$ la quantité de chaleur dégagée par l'unité de masse du corps passant de l'état 3 à l'état 1, à la température T , sous la pression $\varpi_{31}(T)$; $Q_{12}(T)$ la quantité de chaleur dégagée par l'unité de masse du corps passant de l'état 1 à l'état 2, à la température T , sous la pression $\varpi_{12}(T)$. Nous aurons [Chapitre III, égalité (4)]

$$\begin{aligned} Q_{23}(T) &= -T [S_3(\varpi_{23}, T) - S_2(\varpi_{23}, T)], \\ Q_{31}(T) &= -T [S_4(\varpi_{31}, T) - S_3(\varpi_{31}, T)], \\ Q_{12}(T) &= -T [S_2(\varpi_{12}, T) - S_1(\varpi_{12}, T)]. \end{aligned}$$

Si la température T est égale à la température Θ du triple point, les

trois pressions ϖ_{23} , ϖ_{31} , ϖ_{12} deviennent égales entre elles et à la pression Π ; les trois égalités précédentes donnent alors la relation :

$$(5) \quad Q_{23}(\Theta) + Q_{31}(\Theta) + Q_{12}(\Theta) = 0.$$

Cette relation, il faut bien le remarquer, n'est exacte qu'à la température Θ du triple point.

Mais on a aussi [Chapitre III, égalité (7)]

$$\begin{aligned} Q_{23}(T) &= \frac{T}{E} [v_2(\varpi_{23}, T) - v_3(\varpi_{23}, T)] \frac{d\varpi_{23}(T)}{dT}, \\ Q_{31}(T) &= \frac{T}{E} [v_3(\varpi_{31}, T) - v_1(\varpi_{31}, T)] \frac{d\varpi_{31}(T)}{dT}, \\ Q_{12}(T) &= \frac{T}{E} [v_1(\varpi_{12}, T) - v_2(\varpi_{12}, T)] \frac{d\varpi_{12}(T)}{dT}. \end{aligned}$$

La relation (5) devient alors

$$(6) \quad \left[(v_2 - v_3) \frac{d\varpi_{23}(T)}{dT} + (v_3 - v_1) \frac{d\varpi_{31}(T)}{dT} + (v_1 - v_2) \frac{d\varpi_{12}(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = 0.$$

Cette relation permet, comme l'a montré G. Kirchhoff⁽¹⁾, de calculer la valeur prise au triple point par l'une des trois quantités $\frac{d\varpi_{23}}{dT}$, $\frac{d\varpi_{31}}{dT}$, $\frac{d\varpi_{12}}{dT}$, lorsque l'on connaît les valeurs des deux autres.

Appliquons cette formule au système formé par l'eau liquide, la glace et la vapeur d'eau.

En conservant les notations du paragraphe précédent, nous aurons :

$$\varpi_{23} = F, \quad \varpi_{12} = f, \quad \varpi_{31} = f'.$$

Les volumes spécifiques v_2 , v_3 de l'eau liquide et de la glace étant négligeables en comparaison du volume spécifique v_1 de la vapeur d'eau, la relation (6) peut s'écrire

$$\left[\frac{df(T)}{dT} - \frac{df'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = \frac{v_3 - v_2}{v_1} \left[\frac{dF(T)}{dT} \right]_{T=\Theta}$$

Mais, d'autre part, si nous désignons par $L(\Theta)$ la chaleur de fusion à

(1) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 206; 1858.

la température du triple point, nous avons

$$L(\Theta) = Q_{23}(\Theta) = \frac{\Theta}{E} (v_2 - v_3) \left[\frac{dF(T)}{dT} \right]_{T=\Theta}.$$

L'égalité précédente devient donc

$$(7) \quad \left[\frac{df'(T)}{dT} - \frac{df(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = \frac{EL(\Theta)}{v_1\Theta}.$$

On est assuré que la température Θ du triple point diffère très peu de la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique; les calculs de Robert von Helmholtz donnent, pour température du triple point, $+ 0^{\circ},0076$ C.; on peut donc, au second membre de l'égalité (7), remplacer les diverses grandeurs qui se rapportent au triple point par les valeurs que prennent ces mêmes grandeurs à la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique; v_1 est alors le volume spécifique de la vapeur d'eau saturée à 0° C.; le second membre a, dans ces conditions, une valeur connue. D'après les calculs de G. Kirchhoff, on a

$$(8) \quad \left[\frac{df'(T)}{dT} - \frac{df(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = 0^{\text{mm}},044.$$

M. Dieterici⁽¹⁾, reprenant la détermination expérimentale des éléments qui figurent au second membre de l'équation de G. Kirchhoff, a trouvé, pour valeur de ce second membre, $0^{\text{mm}},0435$.

On voit que la courbe des tensions de vapeur saturée de l'eau liquide et la courbe des tensions de vapeur saturée de la glace ne sont pas tangentes entre elles au triple point; les coefficients angulaires de leurs tangentes sont différents; « mais, dit G. Kirchhoff, cette différence est trop petite pour pouvoir être mise en évidence avec quelque certitude par les recherches de Regnault; toutefois, il est intéressant de remarquer que les nombres donnés par Regnault, comme résultats de ses recherches, sont de même sens et du même ordre de grandeur que ceux que donne la théorie ». G. Kirchhoff a montré, en effet, que les résultats obtenus par Regnault s'accorderaient avec l'égalité

$$\left[\frac{df(T)}{dT} - \frac{df'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = 0^{\text{mm}},012.$$

(1) DIETERICI, *Wiedemann's Annalen*, t. XXVIII, p. 1; 1889.

Une discussion analogue appliquée aux nombres de M. W. Fischer, donne

$$\left[\frac{df(T)}{dT} - \frac{df'(T)}{dT} \right]_{T=\theta} = 0^{\text{mm}}, 01655.$$

Appliquée aux nombres de MM. Ramsay et Young, elle donne

$$\left[\frac{df(T)}{dT} - \frac{df'(T)}{dT} \right]_{T=\theta} = 0^{\text{mm}}, 043.$$

Ces deux égalités, qui résultent de l'expérience, s'accordent d'une manière remarquable avec l'égalité (8), déduite par G. Kirchhoff de la théorie.

M. Ferche ⁽¹⁾ a comparé, dans le cas de la benzine, la valeur de $\left[\frac{df(T)}{dT} - \frac{df'(T)}{dT} \right]$, fournie par la formule de Kirchhoff à celle qui est fournie par l'expérience; il a trouvé, pour valeur moyenne de celle-ci, 0^{mm},524, et pour valeur moyenne de celle-là, 0^{mm},541.

§ 4. — *Corps pris à une température très éloignée du triple point.*
— *Phosphore blanc et phosphore rouge.*

Nous avons étudié, jusqu'ici, des corps pris à des températures voisines du triple point; la vaporisation du phosphore blanc liquide et du phosphore rouge solide va nous fournir un exemple de vaporisation d'un corps pris, sous deux états différents, à des températures très éloignées du triple point.

Quelle règle nous permettra, dans ces conditions, de placer les deux courbes de tensions de vapeur saturée?

La région que nous étudions est fort éloignée de la courbe des tensions de transformation de l'état 2 en l'état 3; elle est tout entière à droite, ou tout entière à gauche de cette ligne, qui est presque parallèle à l'axe des pressions; l'un des deux états 2 ou 3 peut se transformer en l'autre, dans les conditions de température et de pression que nous considérons, tandis que la transformation inverse est impossible;

(1) FERCHE, *Wiedemann's Annalen*, t. XLIV, p. 265; 1891.

supposons que la transformation qui fait passer le corps de l'état 2 à l'état 3 soit seule possible; nous aurons alors, pour tous les systèmes de valeurs de P et de T que nous réaliserons dans nos expériences,

$$(9) \quad \Phi_2 (P, T) > \Phi_3 (P, T).$$

Posons encore

$$\varpi_{12} = f (T), \quad \varpi_{13} = f' (T).$$

Nous aurons [égalités 1 (bis)]

$$\begin{aligned} \Phi_1 (f, T) &= \Phi_2 (f, T), \\ \Phi_1 (f', T) &= \Phi_3 (f', T). \end{aligned}$$

La dernière de ces égalités peut s'écrire

$$\Phi_1 (f', T) = \Phi_3 (f, T) + \Phi_3 (f', T) - \Phi_3 (f, T).$$

Avec la première, elle donne :

$$\Phi_1 (f, T) - \Phi_1 (f', T) = \Phi_3 (f, T) + \Phi_3 (f', T) - \Phi_3 (f, T).$$

En vertu de l'inégalité (9), le second membre de cette dernière égalité est positif; on peut donc écrire l'inégalité

$$\int_f^{f'} \left[\frac{\partial \Phi_1 (P, T)}{\partial P} - \frac{\partial \Phi_3 (P, T)}{\partial P} \right] dP > 0$$

ou

$$\int_f^{f'} [v_1 (P, T) - v_3 (P, T)] dP > 0.$$

Or, on a constamment

$$v_1 (P, T) - v_3 (P, T) > 0.$$

L'inégalité précédente exige donc que l'on ait

$$f - f' > 0.$$

D'où la règle suivante:

Un corps peut se présenter, à la température T, sous deux états, dont l'un est solide et l'autre est liquide, ou qui sont tous deux solides; à la

température T, et sous toutes les pressions comprises entre les deux tensions de vapeur saturée, le passage de l'état 2 à l'état 3 est possible et non réversible; à cette température, la tension de vapeur saturée du corps 2 est supérieure à la tension de vapeur saturée du corps 3.

Cette règle, on le voit sans peine, donne des résultats concordants avec ceux que nous avons trouvés au § 2 : au-dessous du point de fusion d'un corps, le liquide surfondu a une plus grande tension de vapeur saturée que le solide.

Le phosphore blanc solide, à la température ordinaire, le phosphore blanc liquide, à partir de son point de fusion, se transforment lentement en phosphore rouge solide sous l'action de la lumière; aux températures plus élevées, la transformation devient de plus en plus rapide et se produit même dans l'obscurité; la transformation inverse du phosphore rouge en phosphore blanc ne s'observe à aucune des températures que nous réalisons dans les laboratoires; la courbe de transformation du phosphore rouge en phosphore blanc, si elle existe, est rejetée en dehors du champ des températures observables.

La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge a lieu avec dégagement de chaleur; ainsi, d'après Hittorf, lorsque à 280° le phosphore blanc liquide se transforme rapidement en phosphore rouge solide, la chaleur dégagée est assez considérable pour élever brusquement la température de 280° C. à 370° C.

La transformation du phosphore blanc liquide en phosphore rouge a lieu également avec diminution de volume.

Aux températures réalisables dans nos laboratoires, on peut observer, nous l'avons dit, la transformation exothermique du phosphore blanc liquide en phosphore rouge, mais point la transformation inverse; la région où sont faites les observations est donc, d'après le théorème général de J. Moutier (Livre I, Chapitre XI, § 2), à gauche de la courbe de transformation du phosphore; si la transformation du phosphore rouge en phosphore blanc est observable, c'est à des températures beaucoup plus élevées que celles auxquelles se rapportent les observations.

Si donc il existe un triple point, où se coupent la ligne de transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, la courbe des tensions de vapeur saturée du phosphore blanc et la courbe des tensions de vapeur saturée du phosphore rouge, ce triple point doit se trouver à une température beaucoup plus élevée que celles que nous observons; le phosphore blanc liquide et le phosphore rouge solide nous offrent l'exemple d'un corps que l'on peut observer sous deux états non gazeux à des températures très éloignées du triple point.

La règle démontrée au commencement de ce paragraphe nous apprend qu'à une température donnée la tension de vapeur saturée du phosphore blanc liquide est supérieure à la tension de vapeur saturée du phosphore rouge; c'est en effet ce qu'ont trouvé MM. Troost et Hautefeuille (1). Voici les résultats de leurs déterminations expérimentales :

TEMPÉRATURES	TENSION DE VAPEUR SATURÉE	
	du phosphore blanc	du phosphore rouge
360° C.	3 ^{atm} ,20	0 ^{atm} ,12
440°	7 ,75	1 ,75
487°		6 ,80
494°	18 ,00	
503°	21 ,9	
510°		10 ,8
511°	26 ,2	
531°		16 ,0
550°		31 ,0
577°		56 ,0

Les courbes des tensions $f(T)$ de la vapeur saturée du phosphore blanc liquide et des tensions $f'(T)$ de la vapeur saturée du phosphore rouge solide, peuvent être représentées par la formule d'Ath. Dupré :

$$\log. \text{ vulg. } f(T) = \frac{M}{T} + N \log. \text{ vulg. } T + Z,$$

$$\log. \text{ vulg. } f'(T) = \frac{M'}{T} + N' \log. \text{ vulg. } T + Z'.$$

M. Ed. Riecke (2) a trouvé les valeurs suivantes pour les constantes de ces formules :

$$\begin{aligned} M &= - 4530, \\ N &= \quad 2,064, \\ Z &= - \quad 2,450, \\ M' &= - \quad 832, \\ N' &= \quad 16,28, \\ Z' &= - \quad 45,01. \end{aligned}$$

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. II, p. 253; 1873.

(2) ED. RIECKE, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. VII, p. 115; 1891.

Lorsqu'on refroidit brusquement de la vapeur de phosphore jusqu'à la température ordinaire, elle se condense à l'état de phosphore blanc. Ce fait peut servir à expliquer les expériences de M. G. Lemoine (1).

Si nous enfermons dans un ballon un poids quelconque soit de phosphore blanc, soit de phosphore rouge, et si nous maintenons ce ballon à une température fixe T pendant un temps assez long pour que l'équilibre s'établisse, nous aurons, à la fin de l'expérience, le volume du ballon rempli de vapeur de phosphore, dont la tension égale la tension de vapeur saturée du phosphore rouge à la température de l'expérience, et la masse du phosphore en excès sera à l'état de phosphore rouge. Si, par exemple, la température est de 440° C., nous aurons, à la fin de l'expérience une masse de vapeur de phosphore égale à autant de fois $3^{\text{e}},6$ qu'il y a de litres dans la capacité du ballon; le reste sera à l'état de phosphore rouge. En refroidissant brusquement le ballon, nous y trouverons une masse de phosphore soluble dans le sulfure de carbone égale à $3^{\text{e}},6$ par litre; le reste sera insoluble dans le sulfure de carbone.

M. G. Lemoine ne s'est pas contenté d'étudier l'état d'équilibre qui s'établit dans un tel ballon au bout d'un temps de chauffe prolongé; en soumettant le système à des refroidissements brusques au bout de temps variables, il a étudié la manière dont cet équilibre s'établit soit lorsqu'on part du phosphore blanc, soit lorsqu'on part du phosphore rouge.

Dans le premier cas, la masse de phosphore blanc que le ballon renferme doit aller sans cesse en diminuant, jusqu'à la valeur limite de $3^{\text{e}},6$ par litre; dans le second cas, cette masse doit aller sans cesse en augmentant pour atteindre, sans jamais la dépasser, la même limite.

Les résultats des observations de M. Lemoine concordent toujours avec ces prévisions dans le premier cas, mais point toujours dans le second; si l'on chauffe en vase clos une quantité notable de phosphore rouge, on observe que la proportion de phosphore blanc, provenant de la condensation de la vapeur de phosphore, croît d'abord de manière à surpasser $3^{\text{e}},6$ par litre, passe par un maximum, puis rétrograde jusqu'à $3^{\text{e}},6$.

Voici, par exemple, des expériences où M. Lemoine a chauffé 30 grammes de phosphore rouge, à 440° C., dans un ballon de 1 litre; les masses de phosphore blanc obtenues au bout de temps de chauffe variables sont les suivantes :

(1) G. LEMOINE. *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIV, p. 129; 1871.

Temps en heures	Poids de phosphore blanc
0 ^h 30 ^m	4 ^{gr} ,54
2	4 75
8	4 40
23	3 90
32	3 74
47	3 72

L'explication de cette anomalie a été donnée par MM. Troost et Hautefeuille (1).

Il existe non pas un seul phosphore rouge, mais un grand nombre de variétés de phosphore rouge. Les propriétés du phosphore rouge dépendent de la température à laquelle il a été produit; préparé à 263°, le phosphore rouge se présente en masses d'un rouge magnifique à cassure vitreuse rappelant, par son éclat, celle du réalgar; le phosphore rouge obtenu à 440° est orangé; sa cassure est terne et grenue; obtenu au-dessus de 500°, il est compact, a une couleur violacée très vive, une cassure conchoïde et, dans les cavités qu'il renferme, on trouve des géodes de cristaux de phosphore rouge.

Ces diverses variétés ont des densités différentes et des chaleurs de combustion différentes.

On doit s'attendre, par ce qui précède, à ce que ces diverses variétés aient, à une même température, des tensions de vapeur saturée différentes; c'est, en effet, ce qui a lieu; la tension de vapeur saturée du phosphore rouge est d'autant plus élevée qu'il s'agit d'une variété obtenue à une température plus basse; cette observation, jointe à la règle énoncée au début de ce paragraphe, nous montre que les variétés de phosphore obtenues à basse température sont à l'état de faux équilibre et peuvent se transformer en corps semblables à ceux que l'on obtient à température plus élevée; ainsi, le phosphore préparé à 263° doit se comporter à 440°, par rapport au phosphore obtenu à cette dernière température, comme le phosphore blanc se comporte par rapport au phosphore rouge; c'est ce qu'ont constaté MM. Troost et Hautefeuille.

M. Lemoine ayant expérimenté à 440° sur du phosphore rouge du commerce préparé entre 250 et 300°, la vapeur émise a dû, comme dans les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, monter rapidement jusqu'à la tension de vapeur saturée du phosphore rouge du commerce, puis décroître jusqu'à la tension de vapeur saturée du phosphore rouge préparé à 440°.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. II, p. 153 : 1874.

§ 5. — *Formule de M. Hortsman.*

Les phénomènes qui nous occupent donnent lieu à l'établissement d'une formule analogue à celle qui a été démontrée au Chapitre iv, § 4. Prenons, pour fixer les idées, la transformation du phosphore.

Soit un système renfermant une masse M_2 de phosphore blanc liquide et une masse M_3 de phosphore rouge ; sous la pression constante P , à la température T , le système admet pour potentiel thermodynamique total la fonction

$$H = M_2\phi_2(P, T) + M_3\phi_3(P, T).$$

Si, sous la pression constante P , à la température constante T , une masse dM_3 de phosphore passe de l'état de phosphore blanc à l'état de phosphore rouge, le système dégage une quantité de chaleur

$$dQ = \lambda(P, T) dM_3,$$

$\lambda(P, T)$ étant la *chaleur de formation du phosphore rouge*, sous la pression constante P , à la température T . On a d'ailleurs [Livre I, Chapitre vi, équations (13)]

$$\lambda(P, T) = \frac{1}{E} \left(T \frac{\partial^2 H}{\partial M_3 \partial T} - \frac{\partial H}{\partial M_3} \right),$$

ou bien, puisque

$$(10) \quad \begin{aligned} M_2 + M_3 &= C^{te}, \\ \lambda(P, T) &= \frac{1}{E} \left[T \frac{\partial \phi_3(P, T)}{\partial T} - \phi_3(P, T) \right] \\ &\quad - \frac{1}{E} \left[T \frac{\partial \phi_2(P, T)}{\partial T} - \phi_2(P, T) \right]. \end{aligned}$$

On a, d'ailleurs,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_2(P, T)}{\partial P} &= v_2(P, T), \\ \frac{\partial \phi_3(P, T)}{\partial P} &= v_3(P, T). \end{aligned}$$

Si donc on convient de négliger les volumes spécifiques $v_2(P, T)$, $v_3(P, T)$ du phosphore blanc liquide et du phosphore rouge, on voit que $\phi_2(P, T)$, $\phi_3(P, T)$ deviennent indépendants de P ; il en est alors de même de $\lambda(P, T)$:

Si les volumes spécifiques du phosphore blanc liquide et du phosphore rouge sont négligeables, la chaleur de formation du phosphore rouge

aux dépens du phosphore blanc liquide est indépendante de la pression ; c'est une simple fonction de la température : $\lambda(T)$.

$\Phi_2(P, T)$, $\Phi_3(P, T)$ étant sensiblement indépendants de la pression P , on peut les remplacer respectivement par $\Phi_2(f, T)$, $\Phi_3(f', T)$ et écrire l'égalité (10) sous la forme

$$(11) \quad \lambda(T) = \frac{1}{E} \left[T \frac{\partial \Phi_3(f', T)}{\partial T} - \Phi_3(f', T) \right] - \frac{1}{E} \left[T \frac{\partial \Phi_2(f, T)}{\partial T} - \Phi_2(f, T) \right].$$

En vertu des égalités (1 bis), qui donnent

$$\begin{aligned} \Phi_2(f, T) &= \Phi_1(f, T), \\ \Phi_3(f', T) &= \Phi_1(f', T), \end{aligned}$$

cette égalité (11) peut s'écrire

$$(12) \quad \lambda(T) = \frac{T}{E} \left[\frac{\partial \Phi_3(f', T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(f', T)}{\partial T} \right] - \frac{T}{E} \left[\frac{\partial \Phi_2(f, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(f, T)}{\partial T} \right] + \frac{1}{E} \left[\Phi_1(f, T) - T \frac{\partial \Phi_1(f, T)}{\partial T} \right] - \frac{1}{E} \left[\Phi_1(f', T) - T \frac{\partial \Phi_1(f', T)}{\partial T} \right].$$

Soit $L_2(T)$ la chaleur de vaporisation du phosphore blanc liquide, à la température T ; soit, à la même température, $L_3(T)$ la chaleur de vaporisation du phosphore rouge ; nous aurons [Chapitre 1, égalité (13)]

$$\begin{aligned} L_2(T) &= \frac{T}{E} \left[\frac{\partial \Phi_2(f, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(f, T)}{\partial T} \right], \\ L_3(T) &= \frac{T}{E} \left[\frac{\partial \Phi_3(f', T)}{\partial P} - \frac{\partial \Phi_1(f', T)}{\partial T} \right]. \end{aligned}$$

En outre, on peut écrire

$$\begin{aligned} & \frac{\Phi_1(f, T)}{T} - \frac{\partial \Phi_1(f, T)}{\partial T} - \frac{\Phi_1(f', T)}{T} + \frac{\partial \Phi_1(f', T)}{\partial T} \\ &= \int_{f'}^f \left[\frac{1}{T} \frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial P} - \frac{\partial^2 \Phi_1(P, T)}{\partial P \partial T} \right] dP \\ &= \int_{f'}^f \left[\frac{v_1(P, T)}{T} - \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T} \right] dP. \end{aligned}$$

L'égalité (12) devient donc

$$(13) \quad \lambda(T) = L_3(T) - L_2(T) + \frac{T}{E} \int_f^f \left[\frac{v_1(P, T)}{T} - \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T} \right] dP.$$

Ainsi, en général, la chaleur de formation du phosphore rouge à la température T n'est pas égale à l'excès de la chaleur de vaporisation du phosphore rouge à la température T sur la chaleur de vaporisation du phosphore blanc à la même température.

Nous savons [égalité (5)] que cette relation, qui serait inexacte en général, est rigoureusement vraie à la température du triple point.

L'égalité de Clapeyron et de Clausius [Chapitre I, égalité (15)] donne, lorsqu'on néglige les volumes spécifiques du phosphore blanc et du phosphore rouge devant le volume spécifique de la vapeur de phosphore.

$$L_2(T) = \frac{T}{E} v_1(f, T) \frac{df(T)}{dT},$$

$$L_3(T) = \frac{T}{E} v_1(f', T) \frac{df'(T)}{dT},$$

en sorte que l'égalité (13) devient :

$$\lambda(T) = -\frac{T^2}{E} \left\{ \frac{v_1(f, T)}{T} \frac{df(T)}{dT} - \frac{v_1(f', T)}{T} \frac{df'(T)}{dT} + \int_f^f \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{v_1(P, T)}{T} \right] dP \right\},$$

ou bien

$$(14) \quad \lambda(T) = -\frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \int_{f'(T)}^{f(T)} \frac{v_1(P, T)}{T} dP.$$

Ainsi, à condition de négliger les volumes spécifiques du phosphore blanc et du phosphore rouge, on peut calculer la chaleur de formation du phosphore rouge à une température donnée lorsque l'on connaît, au voisinage de cette température :

- 1° La courbe des tensions de vapeur saturée du phosphore blanc ;
 - 2° La courbe des tensions de vapeur saturée du phosphore rouge ;
 - 3° La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur de phosphore.
- Que deviennent les propositions précédentes si l'on applique à la

vapeur de phosphore les lois de Mariotte et de Gay-Lussac? On a alors

$$v_1(P, T) = \frac{R\Sigma_1 T}{P},$$

R étant une constante et Σ_1 le volume spécifique de la vapeur de phosphore dans les conditions normales de température et de pression. L'égalité (13) devient alors

$$(15) \quad \lambda(T) = L_3(T) - L_2(T).$$

SI L'ON APPLIQUE A LA VAPEUR DE PHOSPHORE LES LOIS DE MARIOTTE ET DE GAY-LUSSAC, la chaleur de formation du phosphore rouge à une température donnée est l'excès de la chaleur de vaporisation du phosphore rouge sur la chaleur de vaporisation du phosphore blanc.

On a, dans les mêmes circonstances,

$$\int_f^f \frac{v_1(P, T)}{T} dP = R\Sigma_1 \int_f^f \frac{dP}{P} = R\Sigma_1 \log \frac{f}{f'},$$

en sorte que l'égalité (14) devient :

$$(16) \quad \lambda(T) = -\frac{R\Sigma_1 T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{f(T)}{f'(T)}.$$

On peut calculer la chaleur de formation du phosphore rouge à une température donnée lorsque l'on connaît, au voisinage de cette température, les courbes de tensions de vapeur saturée du phosphore blanc et du phosphore rouge.

J. Moutier ⁽¹⁾ a fait usage de la formule (16) pour calculer la chaleur de formation de 1^{er} de phosphore rouge à 360° C. Il a trouvé en petites calories :

$$\lambda(T) = 17,5.$$

En introduisant ce nombre dans le calcul de la chaleur spécifique du phosphore rouge, au moyen de l'expérience de M. Hittorf mentionnée au paragraphe précédent, il a trouvé pour valeur de cette chaleur spécifique : 0,49, nombre peu différent de celui que Regnault avait trouvé directement.

(1) J. MOUTIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. I, p. 343; 1874.

La formule (16) ne suppose rien touchant les chaleurs spécifiques ; si l'on admet que ces dernières sont indépendantes de la température, on peut représenter $f(T)$ et $f'(T)$ par la formule d'Ath. Dupré :

$$\begin{aligned}\log f(T) &= \frac{M}{T} + N \log T + Z, \\ \log f'(T) &= \frac{M'}{T} + N' \log T + Z',\end{aligned}$$

et l'on a alors, en place de la formule (16),

$$(17) \quad \lambda(T) = \frac{R\Sigma_1}{E} \left[(M - M') - (N - N') T \right].$$

La chaleur de formation du phosphore rouge est alors fonction linéaire de la température.

§ 6. — *Du triple point considéré comme point de transition.*

Nous allons maintenant considérer les propriétés du triple point à un nouveau point de vue.

Une même substance peut se présenter, à une même température T , sous trois états différents que désignent les indices 1, 2 et 3. Supposons que des masses M_1, M_2, M_3 , de ces trois corps se trouvent à la température T , dans un récipient de volume invariable V . Les grandeurs de ces masses peuvent varier, mais leurs variations sont liées par la condition

$$(18) \quad dM_1 + dM_2 + dM_3 = 0.$$

Soit P la pression dans le récipient ; soient $v_1(P, T), v_2(P, T), v_3(P, T)$ les volumes spécifiques des trois corps 1, 2, 3, sous la pression P , à la température T ; nous aurons

$$V = M_1 v_1(P, T) + M_2 v_2(P, T) + M_3 v_3(P, T).$$

Si, à une température invariable, dans un récipient de volume invariable, le système éprouve une modification infiniment petite quelconque, on aura

$$(19) \quad v_1(P, T) dM_1 + v_2(P, T) dM_2 + v_3(P, T) dM_3 \\ + \left[M_1 \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P} + M_2 \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P} + M_3 \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P} \right] dP = 0.$$

Soient $F_1(v_1, T)$, $F_2(v_2, T)$, $F_3(v_3, T)$ les potentiels thermodynamiques internes de l'unité de masse du corps considéré, pris sous chacun des trois états 1, 2, 3. Le potentiel thermodynamique du système sous le volume constant V aura pour valeur

$$F = M_1 F_1(v_1, T) + M_2 F_2(v_2, T) + M_3 F_3(v_3, T).$$

Si le système éprouve une modification à température constante, F éprouve une variation

$$dF = F_1(v_1, T) dM_1 + F_2(v_2, T) dM_2 + F_3(v_3, T) dM_3 \\ + \left[M_1 \frac{\partial F_1}{\partial v_1} \frac{\partial v_1}{\partial P} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial v_2} \frac{\partial v_2}{\partial P} + M_3 \frac{\partial F_3}{\partial v_3} \frac{\partial v_3}{\partial P} \right] dP.$$

On a d'ailleurs [Livre I, Chapitre I, égalité (22.)]

$$\frac{\partial F_1}{\partial v_1} = \frac{\partial F_2}{\partial v_2} = \frac{\partial F_3}{\partial v_3} = -P.$$

On a donc

$$dF = F_1(v_1, T) dM_1 + F_2(v_2, T) dM_2 + F_3(v_3, T) dM_3 \\ - P \left[M_1 \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P} + M_2 \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P} + M_3 \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P} \right] dP.$$

Si la modification a lieu sous volume constant, l'égalité (19) est vérifiée et la relation précédente devient

$$dF = [F_1(v_1, T) + Pv_1(P, T)] dM_1 \\ + [F_2(v_2, T) + Pv_2(P, T)] dM_2 \\ + [F_3(v_3, T) + Pv_3(P, T)] dM_3.$$

Mais on a

$$F_1(v_1, T) + Pv_1(P, T) = \Phi_1(P, T), \\ F_2(v_2, T) + Pv_2(P, T) = \Phi_2(P, T), \\ F_3(v_3, T) + Pv_3(P, T) = \Phi_3(P, T),$$

et l'égalité précédente peut s'écrire

$$dF = \Phi_1(P, T) dM_1 + \Phi_2(P, T) dM_2 + \Phi_3(P, T) dM_3.$$

Pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que toute modification infiniment petite, accomplie en laissant invariables la pression et la température, remplisse la condition

$$dF \cong 0.$$

Par conséquent, pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait

$$(20) \quad \Phi_1(P, T) dM_1 + \Phi_2(P, T) dM_2 + \Phi_3(P, T) dM_3 \cong 0,$$

toutes les fois que l'égalité (18) est vérifiée.

Deux cas sont à distinguer

Premier cas. — Aucune des trois masses M_1, M_2, M_3 , n'est égale à 0. Dans ce cas, toute modification virtuelle du système est renversable; la condition (20) doit être remplacée par la condition

$$\Phi_1(P, T) dM_1 + \Phi_2(P, T) dM_2 + \Phi_3(P, T) dM_3 = 0.$$

Pour que cette condition soit vérifiée toutes les fois que l'égalité (8) est vérifiée, il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{aligned} \Phi_2(P, T) - \Phi_3(P, T) &= 0, \\ \Phi_3(P, T) - \Phi_1(P, T) &= 0, \\ \Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T) &= 0. \end{aligned}$$

Ces conditions sont les conditions (1), qui ne sont simultanément vérifiées qu'au triple point; donc un système qui renferme, sous un volume donné, un même corps sous trois états différents ne peut être en équilibre que si la température et la pression qui règnent en ce volume sont la température et la pression du triple point.

Deuxième cas. — L'une des trois masses M_1, M_2, M_3 , est égale à 0.

Supposons, pour fixer les idées, que l'on ait

$$M_1 = 0.$$

On aura alors nécessairement

$$(21) \quad dM_1 \cong 0.$$

Une modification virtuelle du système ne sera plus renversable si elle correspond à une valeur positive de dM_1 ; le système étant susceptible de modifications non renversables, on doit conserver à la condition d'équilibre la forme générale (20).

En vertu de l'égalité (18), la condition (20) peut s'écrire

$$(22) \quad [\Phi_1(P, T) - \Phi_2(P, T)] dM_2 + [\Phi_1(P, T) - \Phi_3(P, T)] dM_3 \cong 0,$$

tandis que la condition (21) devient

$$dM_2 + dM_3 \leq 0.$$

En exprimant que la condition (22) est vérifiée lorsque l'on a

$$dM_2 + dM_3 = 0,$$

nous trouvons la condition

$$(24) \quad \Phi_2(P, T) - \Phi_3(P, T) = 0.$$

Cette condition est la première des égalités (1 bis); elle définit la tension de transformation $\varpi_{23}(T)$; donc, pour que le système soit en équilibre, il faut que la pression qu'il supporte soit égale à la tension $\varpi_{23}(T)$ sous laquelle le passage de l'état 2 à l'état 3 est réversible.

Supposons cette condition remplie et exprimons que la condition (22) est également remplie dans le cas où l'on a

$$dM_2 + dM_3 < 0.$$

Cette condition (22) peut s'écrire, moyennant l'égalité 24, en vertu de laquelle $P = \varpi_{23}$,

$$[2\Phi_1(\varpi_{23}, T) - \Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T)] dM_2 + dM_3 \leq 0$$

et se transforme par conséquent en celle-ci

$$(25) \quad 2\Phi_1(\varpi_{23}, T) - \Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T) \geq 0.$$

On peut, dans cette condition (25), effacer le signe d'égalité; car l'égalité

$$2\Phi_1(\varpi_{23}, T) - \Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T) = 0,$$

jointe à l'identité

$$\Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T) = 0,$$

entraînerait les égalités

$$\Phi_3(\varpi_{23}, T) - \Phi_1(\varpi_{23}, T) = 0,$$

$$\Phi_1(\varpi_{23}, T) - \Phi_2(\varpi_{23}, T) = 0,$$

qui ne peuvent être vérifiées que si la température T est égale à la

température Θ du triple point. Si donc nous excluons ce cas particulier, nous pouvons réduire la condition (23) à l'inégalité

$$(26) \quad 2\Phi_1(\varpi_{23}, T) - \Phi_2(\varpi_{23}, T) - \Phi_3(\varpi_{23}, T) > 0.$$

C'est la condition qui doit être jointe à la première $P = \varpi_{23}$, pour assurer, à une température différente du triple point, l'équilibre d'un système dont le corps 1 est exclu.

Discutons cette condition (26).

Nous venons de voir que le premier membre de l'inégalité (26) ne pouvait s'annuler que lorsque la température T devenait égale à la température Θ du triple point; il nous suffit donc, pour connaître le signe de ce premier membre pour toute valeur de T , de connaître ce signe lorsque la température T est infiniment voisine de Θ , cas auquel la pression ϖ_{23} est infiniment voisine de l'ordonnée Π du triple point.

Dans ces conditions, l'inégalité (26), dont le premier membre est égal à 0 pour

$$T = \Theta, \quad \varpi_{23} = \Pi,$$

peut s'écrire

$$\begin{aligned} & \left[2 \frac{\partial \Phi_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_3(\Pi, \Theta)}{\partial \Pi} \right] (\varpi_{23} - \Pi) \\ + & \left[2 \frac{\partial \Phi_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Phi_3(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta) > 0, \end{aligned}$$

ou bien

$$(27) \quad (2v_1 - v_2 - v_3)(\varpi_{23} - \Pi) - E [2S_1(\Pi, \Theta) - S_2(\Pi, \Theta) - S_3(\Pi, \Theta)](T - \Theta) > 0.$$

Nous avons, d'ailleurs,

$$\varpi_{23} - \Pi = \left[\frac{d\varpi_{23}(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} (T - \Theta),$$

$$\frac{Q_{31}(\Theta)}{\Theta} = S_3(\Pi, \Theta) - S_1(\Pi, \Theta),$$

$$\frac{Q_{12}(\Theta)}{\Theta} = S_1(\Pi, \Theta) - S_2(\Pi, \Theta),$$

$$Q_{31}(\Theta) = \frac{\Theta}{E} (v_3 - v_1) \left[\frac{d\varpi_{31}(T)}{dT} \right]_{T=\Theta},$$

$$Q_{12}(\Theta) = \frac{\Theta}{E} (v_1 - v_2) \left[\frac{d\varpi_{12}(T)}{dT} \right]_{T=\Theta},$$

égalités moyennant lesquelles la condition (27) devient

$$(28) \quad \left[(2v_1 - v_2 - v_3) \frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} + (v_2 - v_1) \frac{d\sigma_{31}(\Gamma)}{d\Gamma} + (v_2 - v_1) \frac{d\sigma_{12}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} > 0.$$

D'ailleurs, au triple point, on a l'égalité

$$(6) \quad \left[(v_2 - v_3) \frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} + (v_3 - v_1) \frac{d\sigma_{31}(\Gamma)}{d\Gamma} + (v_1 - v_2) \frac{d\sigma_{12}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} = 0.$$

La condition (28) prend donc les deux formes équivalentes

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} (v_1 - v_3) \left[\frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} - \frac{d\sigma_{31}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} > 0, \\ (v_1 - v_2) \left[\frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} - \frac{d\sigma_{12}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} > 0. \end{array} \right.$$

Nous arrivons ainsi à la conséquence suivante :

Si on a les inégalités

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} (v_1 - v_3) \left[\frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} - \frac{d\sigma_{31}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} > 0, \\ (v_1 - v_2) \left[\frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} - \frac{d\sigma_{12}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} > 0, \end{array} \right.$$

un système d'où le corps 1 est exclu ne peut être en équilibre qu'à une température supérieure au triple point ; si, au contraire, on a les inégalités

$$(30 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} (v_1 - v_3) \left[\frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} - \frac{d\sigma_{31}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} < 0, \\ (v_1 - v_2) \left[\frac{d\sigma_{23}(\Gamma)}{d\Gamma} - \frac{d\sigma_{12}(\Gamma)}{d\Gamma} \right]_{\Gamma = \Theta} < 0, \end{array} \right.$$

un système dont le corps 1 est exclu ne peut être en équilibre qu'à une température inférieure au triple point.

Cela posé, considérons les trois quantités

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 = (v_1 - v_2) \left(\frac{d\sigma_{23}}{dT} - \frac{d\sigma_{12}}{dT} \right)_{T=\theta}, \\ K_2 = (v_2 - v_3) \left(\frac{d\sigma_{31}}{dT} - \frac{d\sigma_{23}}{dT} \right)_{T=\theta}, \\ K_3 = (v_3 - v_1) \left(\frac{d\sigma_{12}}{dT} - \frac{d\sigma_{31}}{dT} \right)_{T=\theta}, \end{array} \right.$$

que l'égalité (6) permet aussi d'écrire

$$(32 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 = (v_1 - v_3) \left(\frac{d\sigma_{23}}{dT} - \frac{d\sigma_{31}}{dT} \right)_{T=\theta}, \\ K_2 = (v_2 - v_1) \left(\frac{d\sigma_{31}}{dT} - \frac{d\sigma_{12}}{dT} \right)_{T=\theta}, \\ K_3 = (v_3 - v_2) \left(\frac{d\sigma_{12}}{dT} - \frac{d\sigma_{23}}{dT} \right)_{T=\theta}. \end{array} \right.$$

Les quantités K_1, K_2, K_3 , ne peuvent pas avoir toutes trois le même signe.

Supposons, en effet, pour un instant, que l'on ait rangé les volumes spécifiques v_1, v_2, v_3 , par ordre de grandeur décroissante :

$$(32) \quad v_1 > v_2 > v_3.$$

Nous savons alors, par la règle démontrée au § 2, que $\left(\frac{d\sigma_{31}}{dT} \right)_{T=\theta}$ est compris entre $\left(\frac{d\sigma_{23}}{dT} \right)_{T=\theta}$ et $\left(\frac{d\sigma_{12}}{dT} \right)_{T=\theta}$.

Les deux dernières égalités (31) nous enseignent que K_2 et K_3 sont des quantités de signes contraires ; les deux premières égalités (31 bis) nous enseignent que K_1 et K_2 sont deux quantités de signes contraires. Donc, moyennant les inégalités (32), les deux quantités K_1 et K_3 sont des quantités de même signe ; la quantité K_2 est de signe contraire aux précédentes.

D'où deux cas à distinguer :

Premier cas. — La quantité K_2 est positive ; les quantités K_1 et K_3 sont alors négatives.

Aux températures supérieures au triple point, le système ne peut être en équilibre que s'il ne renferme plus trace du corps 2 ; pour qu'il soit en équilibre, il faut et il suffit que la pression qu'il supporte soit égale à σ_{13} .

Aux températures inférieures au triple point, le système peut être en équilibre de deux manières :

A. — S'il ne renferme plus trace du corps 1 ; il faut et il suffit, dans ce cas, que la pression soit égale à π_{23} .

B. — S'il ne renferme plus trace du corps 3 ; il faut et il suffit, dans ce cas, que la pression soit égale à π_{12} .

Deuxième cas. — La quantité K_2 est négative ; les quantités K_1 et K_3 sont alors positives.

Il suffit de permuter, dans l'énoncé précédent, les mots : températures inférieures au triple point et températures supérieures au triple point.

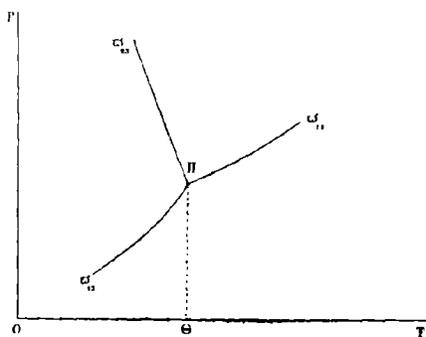


FIG. 16.

Si, dans le plan des (T, P), on marque les points qui figurent les états de véritable équilibre du système, on voit que ces points se distribuent

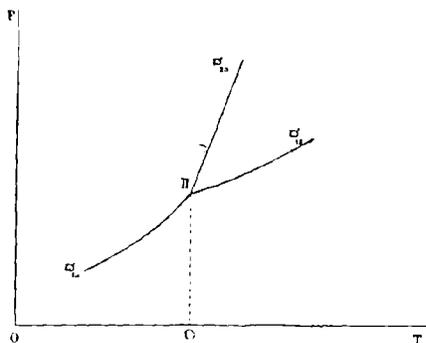


FIG. 17.

(fig. 16 et 17) sur trois courbes $\Pi\pi_{23}$, $\Pi\pi_{12}$, $\Pi\pi_{31}$, issues du point triple (Θ, Π) . Deux de ces lignes se prolongent exclusivement d'un côté du triple point, la troisième exclusivement de l'autre côté ; cette dernière est

toujours la courbe $\Pi\omega_{34}$ qui correspond à la modification accompagnée du plus grand changement de volume; c'est en même temps (§ 2) celle dont la tangente a , au triple point, un coefficient angulaire intermédiaire aux coefficients angulaires des deux autres. Si K_2 est positif, ces lignes ont la disposition que représente la figure 16; si K_2 est négatif, ces lignes ont la disposition que représente la figure 17.

Appliquons les considérations précédentes à un corps qui peut se présenter, à la même température, sous les trois états solide, liquide et gazeux; ne supposons plus, comme en les inégalités (32), que v_1, v_2, v_3 soient rangés par ordre de grandeur; attribuons, comme nous l'avons toujours fait dans ce Chapitre, l'indice 1 à la vapeur, l'indice 2 au liquide, l'indice 3 au solide. Nous aurons alors

$$\omega_{23} = F, \quad \omega_{34} = f', \quad \omega_{12} = f.$$

Nous avons vu que l'on avait sensiblement

$$(7) \quad \left[\frac{df'}{dT} - \frac{df}{dT} \right]_{T=\Theta} = \frac{EL(\Theta)}{v_1\Theta},$$

$L(\Theta)$ étant la chaleur de fusion au triple point; les égalités (31) nous donnent donc

$$\begin{aligned} K_1 &= (v_1 - v_2) \left(\frac{dF}{dT} - \frac{df}{dT} \right)_{T=\Theta}, \\ K_2 &= (v_2 - v_3) \left(\frac{df'}{dT} - \frac{dF}{dT} \right)_{T=\Theta}, \\ K_3 &= \frac{v_1 - v_3}{v_1} \frac{EL(\Theta)}{\Theta}. \end{aligned}$$

v_1 surpasse de beaucoup v_2 et v_3 ; K_3 est donc assurément positif; $(v_1 - v_2)$ est positif; $\frac{dF}{dT}$ est supérieur en valeur absolue à $\frac{df}{dT}$ et à $\frac{df'}{dT}$; d'ailleurs, l'égalité de Clapeyron et Clausius

$$L(\Theta) = \frac{\Theta}{E} (v_2 - v_3) \left(\frac{dF}{dT} \right)_{T=\Theta}$$

montre que $\left(\frac{dF}{dT} \right)_{T=\Theta}$ a le signe de $(v_2 - v_3)$; K_2 est donc assurément négatif, tandis que K_1 a le signe de $(v_2 - v_3)$; nous obtenons ainsi les inégalités suivantes

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 (v_2 - v_3) > 0, \\ K_2 < 0, \\ K_3 > 0. \end{array} \right.$$

Deux cas sont à distinguer :

Premier cas. — *Le corps diminue de volume en fondant :*

$$v_2 - v_3 < 0.$$

C'est le cas de la glace. Les inégalités (33) deviennent alors

$$K_1 < 0, \quad K_2 < 0, \quad K_3 > 0.$$

Au-dessous du triple point, on peut observer deux sortes d'équilibres véritables :

A. — Le système ne renferme que de la glace et de la vapeur ; la pression a la valeur f .

B. — Le système ne renferme que de l'eau et de la glace ; la pression a la valeur F .

Au-dessus du triple point, on ne peut observer qu'une seule espèce d'équilibres véritables ; le système ne renferme que de l'eau liquide et de la vapeur ; la pression a la valeur f .

Deuxième cas. — *Le corps augmente de volume en fondant :*

$$v_2 - v_3 > 0.$$

C'est le cas de la plupart des corps autres que la glace.

Les inégalités (33) deviennent alors

$$K_1 > 0, \quad K_2 < 0, \quad K_3 > 0.$$

Au-dessous du triple point, on ne peut observer qu'une seule espèce d'équilibres véritables : le système ne renferme que du solide et de la vapeur ; la pression a la valeur f .

Au-dessus du triple point, on peut observer deux espèces d'équilibres véritables :

A. — Le système ne renferme que du liquide et de la vapeur ; la pression a la valeur f .

B. — Le système ne renferme que du solide et du liquide ; la pression a la valeur F .

J. Moutier ⁽¹⁾ a considéré le premier le triple point comme jouant le rôle de *point de transition* entre les diverses sortes d'équilibres véritables que le système peut présenter ; il a émis cette idée à propos des recherches de MM. Troost et Hautefeuille sur les transformations de

(1) J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomathique*, 7^e série, t. I, p. 39 ; 1876.

l'acide cyanique (1). L'acide cyanurique cristallisé et la cyamélide amorphe émettent, aux températures comprises entre 100° et 200°, des vapeurs d'acide cyanique; les déterminations expérimentales faites par MM. Troost et Hautefeuille n'ont pu déceler de différence entre les tensions de vapeur saturée de l'acide cyanurique et les tensions de vapeur saturée de la cyamélide, bien que la théorie exige, comme pour l'eau liquide et la glace, l'existence d'une semblable différence.

MM. Troost et Hautefeuille ont observé que les vapeurs d'acide cyanique se condensent au-dessus de 150° en acide cyanurique cristallisé, et au-dessous de 150° en cyamélide amorphe. J. Moutier interprète ce fait en admettant que la température de 150° est celle du triple point où se coupent la courbe des tensions de vapeur saturée de l'acide cyanurique, la courbe des tensions de vapeur saturée de la cyamélide, enfin la courbe des tensions de transformation de l'acide cyanurique en cyamélide. Effectivement, MM. Troost et Hautefeuille ont observé qu'aux températures supérieures à 150° la cyamélide se transforme lentement en acide cyanurique cristallisé.

La notion de point de transition a reçu une grande extension par les travaux de M. Bakhuis Roozboom (2).

(1) TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. II, p. 253; 1873.

(2) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI, p. 304; 1887. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. II, p. 449; 1888.

LIVRE IV

LA CONTINUITÉ ENTRE L'ÉTAT LIQUIDE ET L'ÉTAT GAZEUX

CHAPITRE PREMIER

LE POINT CRITIQUE

§ 1. — *Préliminaires. — Notions relatives aux fonctions de deux variables réelles* ⁽¹⁾.

Avant de reprendre l'étude du passage de l'état liquide à l'état de vapeur au moyen de principes nouveaux et féconds, il nous faut indiquer brièvement quelques notions et quelques théorèmes relatifs aux fonctions de deux variables réelles, notions et théorèmes dont nous ferons, par la suite, un fréquent usage.

Soit $f(x, y) = z$ une fonction réelle de deux variables réelles, x, y ; nous pourrions prendre x, y , pour coordonnées rectangulaires d'un point M dans un plan; lorsque nous énoncerons quelque propriété de la fonction z , relative au point M, il s'agira d'une propriété relative aux valeurs x, y , des variables qui servent de coordonnées au point M.

Il peut arriver que la fonction $z = f(x, y)$ puisse prendre, pour un même ensemble de x et de y , plusieurs valeurs, ou même une infinité de valeurs; ainsi, pour un ensemble donné de valeurs de x et de y , la fonction $z = \sqrt{x^2 + y^2}$ admet, en général, deux valeurs distinctes, égales et de signes contraires; la fonction $z = \text{arc tang. } \frac{y}{x}$ admet une infinité de valeurs qui diffèrent les unes des autres par un multiple

(1) Les indications contenues dans ce paragraphe ont pour but de faciliter au lecteur peu familier avec l'analyse mathématique la lecture du Livre IV; elles n'ont aucune prétention à la rigueur mathématique.

quelconque de π . En général, chacune des dérivées partielles $\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}, \dots$ prendra, pour un ensemble donné de valeurs de x et de y , autant de valeurs distinctes que la fonction elle-même.

Considérons un point $M(x, y)$ du plan ; en ce point, fixons une détermination de la fonction et de ses dérivées partielles ; prenons ensuite un point $M'(x', y')$, infiniment voisin du point M ; on pourra, en général, d'une et d'une seule manière, fixer pour la fonction et pour ses dérivées partielles, au point M' , des déterminations infiniment peu différentes de celles qu'on leur avait attribuées au point M ; lorsqu'on passe des premières déterminations aux secondes, on dit que l'on suit, par *cheminement* le long de MM' , la fonction z et ses dérivées partielles.

Supposons que deux points quelconques du plan, $M_0(x_0, y_0)$ et $M(x, y)$ soient reliés par un chemin bien déterminé M_0M ; si l'on se donne en M_0 la valeur de la fonction et de ses dérivées partielles, par cheminement le long de M_0M on obtiendra, en général, au point M , des valeurs bien déterminées pour la fonction et ses dérivées partielles.

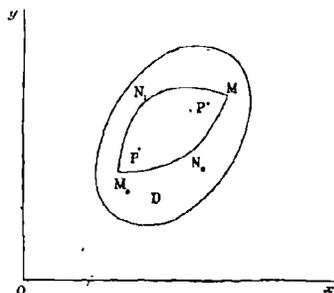


FIG. 18.

Prenons un certain domaine D (fig. 18) entourant le point M_0 et supposons donnée la valeur z_0 de la fonction $f(x, y)$ en ce point. Deux cas peuvent se présenter : ou bien la valeur prise par la fonction en un point M du domaine D ne dépend pas du chemin suivi par le point considéré pour aller du point M_0 au point M , ou bien cette valeur peut changer avec la forme de ce chemin.

Dans le premier cas, la détermination considérée de la fonction $f(x, y)$ constitue une fonction *uniforme* ou *monodrome* dans le domaine D .

Supposons que l'on n'ait pas affaire à ce cas ; partons du point M_0 avec une certaine valeur z_0 de la fonction $f(x, y)$ et admettons que deux chemins différents, M_0N_1M , M_0N_2M , nous amènent au point M avec des valeurs différentes. Cette circonstance ne se présentera, en général,

que si les deux chemins M_0N_1M , M_0N_2M , délimitent un aire contenant à son intérieur certains points singuliers P, P', \dots , dépendant de la nature de la fonction $f(x, y)$. Ces points portent le nom de *points critiques* de la fonction $f(x, y)$.

Considérons, par exemple, une fonction $f(x, y)$ qui, dans un certain domaine D (fig. 19), est susceptible de deux déterminations et présente un seul point critique P . Partons du point M_0 avec une valeur déterminée z_0 de la fonction $f(x, y)$; tous les chemins M_0N_1M , $M_0N'_1M$, $M_0N''_1M$, qui laissent le point P à gauche, nous amèneront au point M avec une même valeur z de la fonction $f(x, y)$; au contraire, le chemin M_0N_2M , qui laisse le point P à droite, nous amènera en M avec une valeur différente z' de la fonction $f(x, y)$.

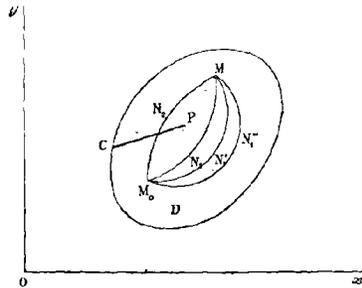


FIG. 19.

Si, partant du point M_0 avec la valeur z_0 de la fonction $f(x, y)$, nous y revenons en suivant le chemin fermé $M_0N_1MN_2M_0$, qui entoure le point P , nous reviendrons en M_0 avec une valeur z'_0 , différente de z_0 , de la fonction $f(x, y)$.

En effet, lorsque nous suivons le chemin M_0N_1M , nous faisons passer la fonction de la valeur z_0 à la valeur z ; supposons qu'en suivant le chemin MN_2M_0 , nous la ramenions de la valeur z à la valeur initiale z_0 ; inversement, en suivant le chemin M_0N_2M , nous devrions faire passer la fonction de la valeur z_0 à la valeur z , tandis que nous savons qu'elle passe de la valeur z_0 à la valeur z' .

Ainsi, en suivant le chemin fermé qui entoure le point critique P , on permute les deux déterminations de la fonction $f(x, y)$.

On démontrerait de même que, lorsqu'on suit un chemin fermé qui n'entoure pas le point critique P , on ramène la fonction $f(x, y)$ à sa valeur initiale.

Donnons un exemple de fonction présentant un point critique.

Considérons la fonction

$$z = \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}.$$

Si l'on accepte les divers points de l'axe des x négatifs, cette fonction a, en chaque point (x, y) du plan, deux valeurs et deux seulement; ces deux valeurs sont égales et de signes contraires; ces deux valeurs ont d'ailleurs un sens très simple; soit φ l'angle xOM , compté entre 0 et 2π , selon les règles de la trigonométrie; on a $\cos \varphi = \frac{x}{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}$;

l'une des déterminations de la fonction z sera $\cos \frac{\varphi}{2}$ et l'autre $\cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}$; à la première correspondront les dérivées partielles

$$(\alpha) \quad \begin{cases} \frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{1}{2} \sin \frac{\varphi}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{1}{2} \sin \frac{\varphi}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial y}; \end{cases}$$

à la seconde, correspondent les dérivées partielles

$$(\beta) \quad \begin{cases} \frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{1}{2} \sin \frac{\varphi + 2\pi}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{1}{2} \sin \frac{\varphi + 2\pi}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial y}. \end{cases}$$

Prenons un point initial $M_0(x_0, y_0)$ situé au-dessus de Ox ; soit $\varphi_0 = xOM_0$; en ce point M_0 , faisons choix de la détermination $z_0 = \cos \frac{\varphi_0}{2}$, qui est la valeur positive de z ; à cette détermination correspondent, pour les dérivées partielles, des valeurs obtenues en faisant $\varphi = \varphi_0$ dans les équations (α) .

Suivons la fonction par cheminement le long d'un chemin décrit de gauche à droite autour du point O .

Tant que nous ne rencontrons pas la portion négative Ox' de l'axe des x , φ demeure inférieur à π ; $\cos \frac{\varphi}{2}$ est donc positif, tandis que $\cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}$ est négatif; le cheminement conserve donc nécessairement à la fonction la détermination $z = \cos \frac{\varphi}{2}$.

Au moment où le point mobile traverse Ox' , les deux déterminations de la fonction z deviennent égales entre elles et à 0; on peut donc se demander si, après avoir traversé l'axe Ox' , on doit conserver la détermination $z = \cos \frac{\varphi}{2}$, ou prendre la détermination $z = \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}$; mais les formules (α) nous montrent qu'au moment où nous avons atteint l'axe Ox' , nous avons

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{1}{2}.$$

Si, après avoir traversé Ox' , nous prenions la détermination $z = \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}$, les formules (β) nous donneraient, au moment où nous nous éloignons de Ox' ,

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial y}.$$

La dérivée $\frac{\partial z}{\partial y}$ aurait donc changé brusquement de valeur à la traversée de l'axe Ox' , contrairement à la convention posée; le cheminement nous conduit donc à garder, après avoir traversé Ox' , la détermination $z = \cos \frac{\varphi}{2}$.

Nous gardons évidemment cette détermination, qui correspond maintenant à la valeur négative de z , tant que le point mobile n'atteint pas la direction positive Ox de l'axe des x . Au moment où ce point arrive en un point M , infiniment voisin de Ox et situé au-dessous de Ox , φ diffère infiniment peu de 2π , et la détermination $\cos \frac{\varphi}{2}$ de la fonction z diffère infiniment peu de -1 .

Supposons que, quittant la position M , le point mobile vienne occuper une position M' infiniment voisine de Ox et située au-dessus de Ox ; φ passe brusquement d'une valeur infiniment voisine de 2π à une valeur infiniment voisine de 0; au point M' , la détermination $z = \cos \frac{\varphi}{2}$ diffère infiniment peu de 1, tandis que la détermination $z = \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}$ diffère infiniment peu de -1 ; c'est donc cette dernière détermination que le cheminement continu nous oblige à prendre au point M' et à conserver jusqu'au moment où nous arrivons au point M_0 ; partis de ce dernier point avec la détermination $z_0 = \cos \frac{\varphi_0}{2}$, nous y

revenons, après avoir décrit un chemin qui entoure le point O , avec la détermination $z_0 = \cos \frac{\varphi_0 + 2\pi}{2}$.

Si, partant du point M_0 avec une détermination de la fonction z , nous avons suivi cette fonction par cheminement le long d'un trajet, n'entourant pas l'origine des coordonnées, nous serions revenus au point M_0 avec la même détermination de la fonction z .

La fonction

$$z = \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}$$

admet donc un et un seul point critique : l'origine des coordonnées.

Revenons au cas général d'une fonction admettant un point critique P .

Imaginons que nous joignons le point P à un point C de la ligne qui limite le domaine D par une ligne PC (*fig. 19*), et que nous interdisions à tout chemin, suivi par le point figuratif, de franchir la ligne PC ; un chemin tel que M_0N_2M sera désormais exclu.

Du point M_0 au point M , on ne pourra plus passer que par des chemins laissant à gauche le point P ; de sorte que, partant du point M_0 avec une valeur déterminée de la fonction $f(x, y)$, on arrivera au point M avec une valeur de la fonction déterminée sans aucune ambiguïté.

Si, partant du point M_0 , on y revient par un chemin fermé, on ramènera la fonction à sa valeur initiale, car ce chemin ne pourra plus entourer le point P .

Ainsi, avant l'introduction de la *coupe artificielle* PC , nous avons affaire à *une fonction non uniforme* susceptible de présenter, pour chaque valeur de x et de y , deux déterminations qui se permutaient lorsqu'on décrivait un chemin fermé entourant le point critique P ; après l'introduction de cette coupe artificielle, nous avons affaire à *deux fonctions distinctes dont chacune est uniforme* dans le domaine D .

La fonction

$$z = \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}},$$

que nous avons prise, tout à l'heure, comme exemple de fonction non uniforme admettant un point critique O , se transforme en un ensemble de deux fonctions uniformes, si l'on prend pour coupe artificielle une ligne quelconque partant du point O et s'éloignant à l'infini, par exemple la direction positive Ox de l'axe des x .

Comment se comporte une fonction $f(x, y)$ lorsque le point $M(x, y)$ tend vers le point critique P ? Les diverses fonctions présentent, à cet égard, les propriétés les plus différentes; donnons-en quelques exemples.

Considérons, en premier lieu, la fonction

$$z = \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}$$

et supposons que le point $M(x, y)$ tende vers l'origine des coordonnées suivant un chemin bien déterminé MO ; soit OT la tangente en O à la ligne OM ; lorsque M tend vers O , la fonction z tend vers une limite qui dépend de sa détermination initiale; si, au point M , on a pris $z = \cos \frac{\varphi}{2}$, lorsque M tend vers O , z tend vers $\cos \frac{TOx}{2}$, si, au point M , on a pris $z = \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}$, lorsque M tend vers O , z tend vers $\cos \frac{TOx + 2\pi}{2}$.

La valeur vers laquelle tend z , lorsque le point $M(x, y)$ tend vers le point critique O , dépend donc non seulement de la détermination initiale de z , mais encore du chemin suivi par le point M pour s'approcher du point O .

Il n'en est pas toujours ainsi.

Considérons, par exemple, la fonction

$$z = A + (x^2 + y^2) \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}$$

où A est une constante. Cette fonction admet, en général, pour chaque ensemble de valeurs de x et de y , deux déterminations qui sont, en conservant les notations précédentes,

$$z = A + \overline{OM}^2 \cos \frac{\varphi}{2},$$

$$z = A + \overline{OM}^2 \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}.$$

Elle admet pour point critique l'origine O des coordonnées; lorsque le point $M(x, y)$ tend vers le point O , cette fonction tend vers la limite finie et bien déterminée A .

Considérons maintenant la fonction

$$z = \frac{1}{x^2 + y^2} + \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}$$

qui admet, en général, les deux déterminations :

$$z = \frac{1}{OM^2} + \cos \frac{\varphi}{2},$$

$$z = \frac{1}{OM^2} + \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}.$$

Elle a pour point critique le point O ; lorsque le point M (x, y) tend vers le point O, elle croît au-delà de toutes limites par valeurs positives.

Enfin la fonction

$$z = \frac{1}{x^2 + y^2} \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}$$

admet, en général, les deux déterminations :

$$z = \frac{1}{OM^2} \cos \frac{\varphi}{2},$$

$$z = \frac{1}{OM^2} \cos \frac{\varphi + 2\pi}{2}.$$

Elle est infinie au point critique O ; mais, selon la détermination initiale attribuée à la fonction z , et selon le chemin suivi par le point M (x, y) pour s'approcher du point O, on doit attribuer à la fonction z , en ce point, soit la valeur $+\infty$, soit la valeur $-\infty$.

Imaginons une fonction $f(x, y)$ uniforme dans un certain domaine D ; soient $M_0(x_0, y_0)$ un point fixe du domaine D et M (x, y) un point variable du même domaine ; supposons qu'en tout point M du domaine D, la fonction $f(x, y)$ soit développable, par la formule de Taylor, en série ordonnée suivant les puissances croissantes de $(x - x_0)$ et de $(y - y_0)$; la fonction $f(x, y)$ est dite *analytique dans le domaine D*.

Soient deux domaines, D et D' (fig. 20), ayant une partie commune Δ ; soit ACB la partie de la ligne limite du domaine D qui se trouve à l'intérieur du domaine D' ; soient $f(x, y)$ une fonction analytique dans le

domaine D et $g(x, y)$ une fonction analytique dans le domaine D' ; supposons qu'en tout point du domaine Δ on ait

$$f(x, y) = g(x, y).$$

On dit alors que la fonction $g(x, y)$ *prolonge analytiquement* la fonction $f(x, y)$ dans la partie du domaine D' qui est située au-delà de ACB ; on dit encore que les deux fonctions $f(x, y), g(x, y)$ forment *une fonction analytique unique* dans l'ensemble des domaines D et D' .

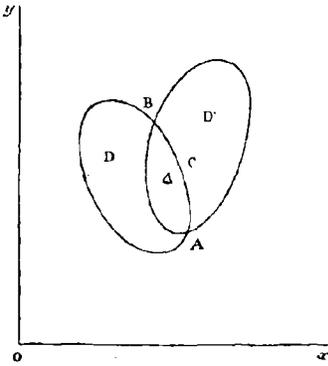


FIG. 20.

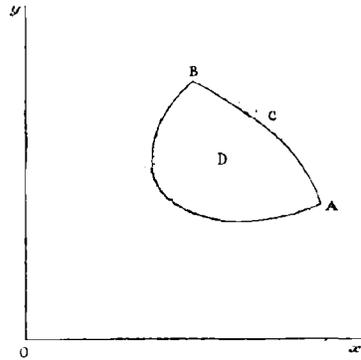


FIG. 21.

Une fonction $f(x, y)$, analytique dans un domaine donné, ne peut se prolonger analytiquement de deux ou de plusieurs manières différentes dans un même domaine, limitrophe du précédent.

Si une fonction $f(x, y)$, analytique dans un domaine D (fig. 21), ne peut se prolonger analytiquement dans la partie du plan qui confine à une partie ACB du contour du domaine D , on dit que la ligne ACB constitue, pour la fonction $f(x, y)$, une *coupure essentielle*.

Considérons (fig. 22) une suite de domaines D_1, D_2, D_3, D_4 , dont chacun confine au précédent, et tels que le dernier D_4 ait une portion Δ commune avec le premier D_1 . Supposons que la fonction $f_1(x, y)$, analytique dans le domaine D_1 , se prolonge analytiquement, dans le domaine D_2 , par la fonction $f_2(x, y)$; que celle-ci se prolonge analytiquement, dans le domaine D_3 , par la fonction $f_3(x, y)$ et cette dernière, dans le domaine D_4 , par la fonction $f_4(x, y)$. Il peut se faire qu'en chaque point M du domaine Δ , commun à D_1 et à D_4 , les deux fonctions $f_1(x, y), f_4(x, y)$ n'aient pas la même valeur; l'ensemble des fonctions $f_1(x, y), f_2(x, y), f_3(x, y), f_4(x, y)$ formera alors *une fonction analytique non uniforme* dans l'ensemble des domaines D_1, D_2, D_3, D_4 .

Lorsqu'il en sera ainsi, la suite des domaines D_1, D_2, D_3, D_4 , formera une sorte de bande D (fig. 23), entourant une aire δ ; aucune des fonctions f_1, f_2, f_3, f_4 , ne sera susceptible de se prolonger analytiquement dans l'aire δ tout entière; mais on pourra, dans un grand nombre de cas, prolonger analytiquement ces fonctions d'une et d'une seule manière dans ce qui reste de l'aire δ lorsque l'on en retranche des domaines a, a', \dots , si petits soient ils, qui renferment certains points singuliers P, P', \dots . Ces points sont les *points critiques* de la fonction analytique non uniforme que l'on considère.

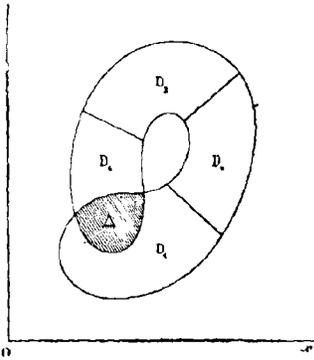


FIG. 22.

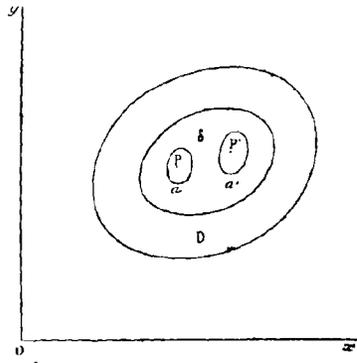


FIG. 23.

Par des *coupures artificielles*, issues des points critiques, on peut transformer *une fonction analytique non uniforme en plusieurs fonctions analytiques uniformes*.

Terminons ces aperçus par le théorème suivant, qui justifiera l'emploi, en Physique, des fonctions analytiques : *une fonction continue et uniforme dans un domaine donné peut toujours être représentée, avec telle approximation que l'on voudra, par une fonction analytique, uniforme dans le même domaine*.

§ 2. — *Notion du point critique. — Premier principe de la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux ou principe d'Andréwe.*

Nous allons, dans ce Chapitre, étudier un corps sur lequel nous supposerons que l'on ait constaté expérimentalement l'exactitude des propositions suivantes :

1° Pour toute température absolue T , supérieure à une certaine température θ_0 , au-dessous de laquelle les expériences seront censées ne jamais descendre, et inférieure à une certaine limite θ , la courbe des tensions de vapeur saturée existe; c'est-à-dire qu'en tout point (T, P) infiniment voisin de la courbe, on peut observer le corps à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Nous désignerons par $\varpi(T)$ la tension de vapeur saturée à la température T ;

2° Au-dessus de la courbe des tensions de vapeur saturée, sous toute pression, et à toute température comprise entre θ_0 et θ , on peut observer le corps à l'état liquide ;

3° Au-dessous de la courbe des tensions de vapeur saturée, sous toute pression et à toute température comprise entre θ_0 et θ , on peut observer le corps à l'état de vapeur ;

4° A toute température comprise entre θ_0 et θ , depuis la pression $\varpi(T)$, jusqu'à la pression $p(T)$, inférieure à $\varpi(T)$, le liquide peut être observé à l'état de faux équilibre, réel ou apparent ;

5° A toute température comprise entre θ_0 et θ , depuis la pression $\varpi(T)$ jusqu'à la pression $\Pi(T)$, supérieure à $\varpi(T)$, la vapeur peut être observée à l'état de faux équilibre, réel ou apparent.

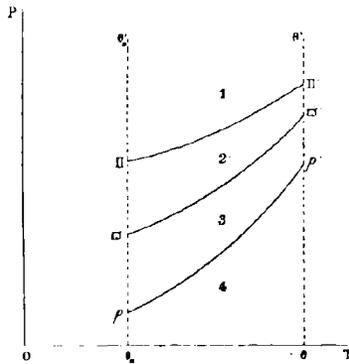


FIG. 24.

Dans le plan des (T, P) , traçons (Fig. 24) les trois courbes $\varpi\varpi'$, pp' , $\Pi\Pi'$, déterminées respectivement par les équations

$$P = \varpi(T),$$

$$P = p(T),$$

$$P = \Pi(T).$$

Dans la région comprise entre l'ordonnée $\theta_0\theta'_0$, qui correspond à la température θ_0 , et l'ordonnée $\theta\theta'$, qui correspond à la température θ , nous trouvons quatre régions secondaires :

Dans la région 1, située au-dessus de la ligne $\Pi\Pi'$, le corps est observable seulement à l'état liquide ; cet état est un état de véritable équilibre.

Dans la région 2, comprise entre les lignes $\Pi\Pi'$ et $\varpi\varpi'$, le corps est observable à la fois à l'état liquide et à l'état de vapeur ; le premier état est un état de véritable équilibre, le second un état de faux équilibre, réel ou apparent.

Dans la région 3, comprise entre les lignes $\varpi\varpi'$ et pp' , le corps est observable à la fois à l'état liquide et à l'état de vapeur ; le premier état est un état de faux équilibre, réel ou apparent ; le second état est un état de véritable équilibre.

Dans la région 4, située au-dessous de la ligne pp' , le corps n'est observable qu'à l'état de vapeur ; cet état est un état de véritable équilibre.

- Considérons le domaine formé par les régions 1, 2, 3. Dans ce domaine, on peut observer le corps à l'état liquide ; sous cette forme, le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse du corps est une fonction continue et uniforme des variables P et T ; on peut donc, au degré d'approximation que l'on veut, représenter cette fonction par une fonction de P et de T, analytique dans le domaine considéré ; ou, CE QUI REVIENT AU MÊME EN PHYSIQUE, identifier cette fonction avec une fonction analytique de P et de T, et énoncer la proposition suivante :

Dans le domaine formé par l'ensemble des régions 1, 2 et 3, le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse du liquide, $\Phi_1(P, T)$, est une fonction analytique uniforme des variables P, T.

De même, on peut énoncer la proposition suivante :

Dans le domaine formé par l'ensemble des régions 2, 3 et 4, le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse de la vapeur, $\Phi_2(P, T)$, est une fonction analytique uniforme des variables P, T.

Lorsqu'on élève de plus en plus la température θ , il peut arriver que les propriétés précédemment admises comme faits d'expérience cessent d'appartenir au corps à partir d'une certaine valeur Θ de θ ; voici, d'après les observations faites, pour la première fois, par Th. Andrews⁽¹⁾, de quelles propriétés jouit cette température Θ , limite supérieure des températures θ .

(1) TH. ANDREWS, *Philosophical Transactions*, t. CLIX, p. 573 ; 1869.

Supposons la courbe des tensions de vapeur saturée tracée jusqu'à la température Θ . Soit C (Fig. 25) le point de cette courbe qui correspond à la température Θ .

Prenons, à gauche de l'ordonnée $\Theta\Theta'$, qui correspond à $T = \Theta$, un point M (T, P) situé au-dessous de la ligne ∞C ; supposons le corps à l'état de vapeur, c'est-à-dire à l'état de véritable équilibre.

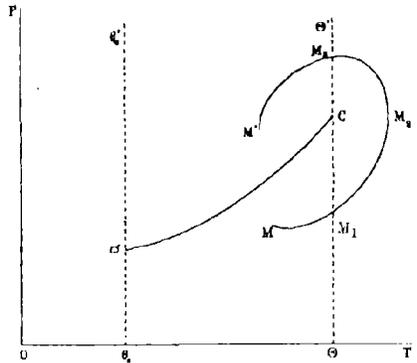


FIG. 25.

Élevons la température de la vapeur de T à Θ , en maintenant la pression qu'elle supporte constamment inférieure à la tension de vapeur saturée; le point figuratif décrit un chemin MM_1 ; le long de ce chemin, la vapeur ne peut se liquéfier; elle reste à l'état de vapeur; on n'observe dans les propriétés du corps aucun changement brusque.

Le chemin décrit par le point figuratif traverse en M_1 la ligne $\Theta\Theta'$; à ce passage, on n'observe encore aucun changement brusque dans les propriétés du fluide.

Continuons à faire décrire au point figuratif, à droite de $\Theta\Theta'$, un chemin quelconque M_1M_2 ; à aucun moment, nous n'observons de discontinuité dans aucune des propriétés du fluide, qui est à l'état gazeux.

Amenons ainsi le point figuratif en M_3 , sur la ligne $\Theta\Theta'$, en-dessus du point C; faisons-lui franchir la ligne $\Theta\Theta'$; ce passage n'est accompagné d'aucun changement brusque dans les propriétés du fluide.

Enfin, amenons le point figuratif en M' , à gauche de $\Theta\Theta'$, et au-dessus de la ligne ∞C ; aucune discontinuité dans l'état du fluide ne s'observe dans ce dernier trajet.

Or, bien que l'état initial du fluide en M soit l'état de vapeur et qu'aucune discontinuité n'ait été observée au cours du trajet $MM_1M_2M_3M'$, l'état final du fluide, en M' , est l'état liquide.

Telle est l'observation essentielle d'Andrews.

Appelons *état de gaz*, l'état unique que présente le fluide en chaque point (T, P) situé à droite de $\Theta\Theta'$; soit $\Phi_3(P, T)$ le potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , à la température T , de l'unité de masse du corps à l'état de gaz; nous pourrions admettre que, dans toute la région du plan située à droite de $\Theta\Theta'$, $\Phi_3(P, T)$ est une fonction analytique uniforme de T et de P .

Dès lors, le fait qu'aucune propriété de la vapeur ne subit de discontinuité au moment où le point figuratif traverse la ligne ΘC conduit à formuler l'HYPOTHÈSE suivante:

La fonction $\Phi_2(P, T)$, analytique et uniforme dans les régions 2, 3, 4, du plan, se prolonge analytiquement, dans la région du plan située à droite de $\Theta\Theta'$, par la fonction analytique et uniforme $\Phi_3(P, T)$.

Le fait qu'aucune propriété du liquide ne subit de discontinuité au moment où le point figuratif traverse la ligne $C\Theta'$ conduit à cette autre HYPOTHÈSE:

La fonction $\Phi_1(P, T)$, analytique et uniforme dans les régions 1, 2, 3 du plan, se prolonge analytiquement, dans la région du plan située à droite de $\Theta\Theta'$, par la fonction analytique et uniforme $\Phi_3(P, T)$.

Nous donnerons à l'ensemble de ces deux hypothèses le nom de PREMIER PRINCIPE DE LA CONTINUITÉ ENTRE L'ÉTAT LIQUIDE ET L'ÉTAT GAZEUX OU DE PRINCIPE D'ANDREWS.

A ce principe, nous joindrons cette HYPOTHÈSE:

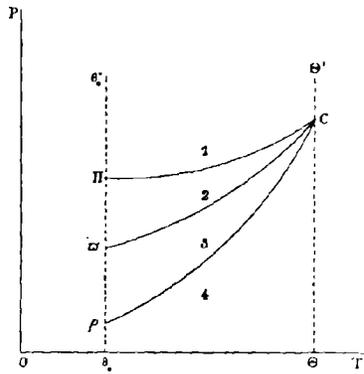


FIG. 26.

Les deux lignes pp' , IIII', viennent rejoindre en C (fig. 26) la courbe τC des tensions de vapeur saturée.

Cela posé, nous voyons que la fonction analytique $\Phi_1(P, T)$, uniforme dans la région $\theta'pC\Theta'$, se prolonge au-delà de $C\Theta'$ par la fonction analytique $\Phi_3(P, T)$, uniforme à droite de $\Theta\Theta'$, qui se prolonge à

gauche de ΘC par la fonction analytique $\Phi_2(P, T)$, uniforme dans le domaine $\Theta C \Pi \theta_0$. L'ensemble de ces trois fonctions constitue une fonction $\Phi(P, T)$ analytique dans toute la région du plan située à droite de $\theta_0 \theta_0'$, *sauf au point C*; mais *cette fonction n'est pas uniforme*; en tout point (T, P) du domaine $p C \Pi$, elle peut présenter les deux déterminations $\Phi_1(P, T)$, $\Phi_2(P, T)$, et ces deux déterminations sont, en général, différentes; en tout point du domaine $p C \pi$, on a

$$\Phi_1(P, T) > \Phi_2(P, T);$$

en tout point du domaine $\pi C \Pi$, on a

$$\Phi_1(P, T) < \Phi_2(P, T);$$

c'est seulement sur la ligne πC que l'on a

$$\Phi_1(P, T) = \Phi_2(P, T).$$

La ligne πC joue donc, pour la fonction $\Phi(P, T)$ un rôle analogue à celui que la portion Ox' de l'axe des x joue pour la fonction

$$\sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}, \text{ étudiée au § 1.}$$

Le point C est un point critique de la fonction analytique non uniforme que nous venons de définir; on lui donne le nom de **POINT CRITIQUE** du fluide considéré.

La température Θ , abscisse de ce point, porte le nom de *température critique*; la pression \mathcal{P} , ordonnée de ce point, porte le nom de *pression critique*.

Andrews avait trouvé que le point critique de l'acide carbonique se trouvait à une température voisine de $+ 31^\circ \text{C}$. Depuis l'époque où Andrews a découvert le point critique, de très nombreuses recherches ont été faites touchant le point critique de divers corps. On trouve, dans un travail de M. Mathias ⁽¹⁾, la liste complète des températures critiques et des pressions critiques déterminées jusqu'en 1894. Bornons-nous à citer quelques exemples :

(1) É. MATHIAS, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. V, F; 1894. L'*Annuaire du Bureau des Longitudes* publie également, chaque année, le tableau des éléments critiques d'un grand nombre de fluides.

	TEMPÉRATURE critique $\Theta - 273$	PRESSION critique \mathcal{P}	OBSERVATEURS
Acide carbonique...)	+ 30°,92	atm. 77	Andrews.
	+ 31,9	77	J. Dewar.
	+ 31,35	72,9	Amagat.
Protoxyde d'azote..	+ 35,4	75	J. Dewar.
Azote.....	- 145	33,6	Wroblewski.
Oxygène.....)	-- 118	50,0	Wroblewski.
	-- 113	50,0	J. Dewar.
Acide sulfureux...)	+ 155,4	78,9	Sajotchewski.
	+ 156,0	"	Cailletet et Mathias.
Eau.....)	+ 365,0	200,5	Cailletet et Colardeau.
	+ 364,3	194,6	A. Batelli.

Le principe d'Andrews conduit immédiatement à cette remarque pratique qu'un corps gazeux ne peut être liquéfié sous aucune pression à une température supérieure au point critique ; l'état liquide et l'état de vapeur ne peuvent être observés à une même température que si cette température est inférieure à la température critique ; aux températures supérieures à la température critique, le corps ne se présente que sous un seul état, l'état de gaz permanent. On sait que cette idée a guidé M. L. Cailletet dans des recherches qui ont abouti à la liquéfaction des gaz réputés permanents.

Nous avons insisté (Livre I, Chapitre v, § 5) sur cette proposition que le potentiel thermodynamique sous actions constantes n'était pas forcément une fonction uniforme de ces actions et de la température, tandis que le potentiel thermodynamique interne est nécessairement une fonction uniforme des variables qui définissent, sans ambiguïté, l'état du système ; les considérations précédentes nous fournissent un exemple de cette proposition.

§ 3. — Représentation géométrique du principe d'Andrews.

Proposons-nous, pour donner une image du principe d'Andrews, de construire la surface

$$z = \Phi (P, T),$$

où $\Phi(P, T)$ représente le potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , à la température T , de l'unité de masse du fluide; sur l'axe des x (fig. 27), portons les pressions P ; sur l'axe des y , les températures T .

Construisons la section de la surface $z = \Phi(P, T)$ par un plan normal à l'axe des températures, et correspondant à une température plus élevée que la température critique; nous obtiendrons alors une courbe formée d'une seule branche :

$$z = \Phi_3(P, T).$$

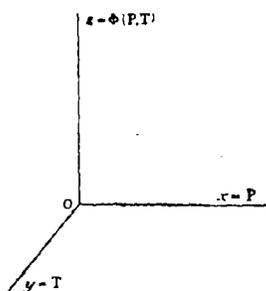


FIG. 27.

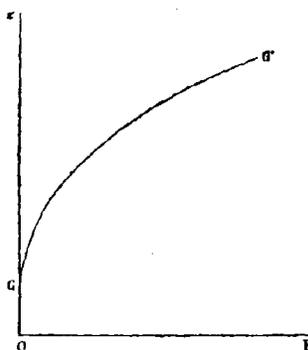


FIG. 28.

Si nous remarquons que, d'après les propriétés fondamentales du potentiel thermodynamique,

$$\frac{\partial z}{\partial P} = v_3(P, T),$$

$v_3(P, T)$ étant le volume spécifique du gaz, nous voyons que cette courbe GG' (fig. 28) monte de gauche à droite.

Pour $P = 0$, $v_3(P, T)$ est infini; la courbe GG' est donc tangente en G à Oz.

Comme on a, de plus,

$$\frac{\partial^2 z}{\partial P^2} = \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P},$$

et que le second membre de cette égalité est négatif, en vertu des conditions de stabilité (Livre I, Chapitre VIII, § 3), on voit que la courbe tourne sa concavité vers OP.

Construisons maintenant la section de la surface $z = \Phi(P, T)$ par un

plan perpendiculaire à l'axe des températures, et correspondant à une valeur constante de la température, inférieure à la température critique.

Nous aurons une courbe formée de deux branches que représentent respectivement les équations :

$$z_1 = \Phi_1 (P, T), \quad z_2 = \Phi_2 (P, T).$$

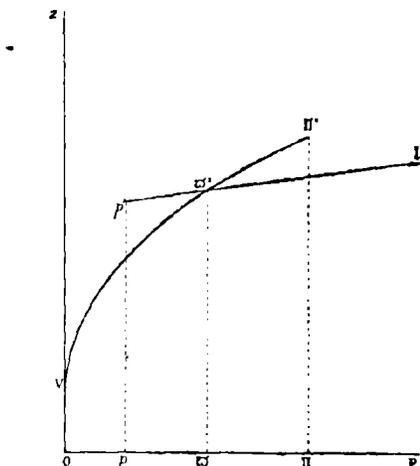


FIG. 29.

Chacune de ces deux courbes $p'L$, VII' (*fig.* 29) est, comme la courbe CG' , une ligne qui monte de gauche à droite, en tournant sa concavité vers OP .

On a

$$\frac{\partial z_1}{\partial P} = v_1 (P, T), \quad \frac{\partial z_2}{\partial P} = v_2 (P, T).$$

Comme on a toujours

$$v_2 (P, T) > v_1 (P, T),$$

la ligne $p'L$ monte moins rapidement que la ligne VII' .

La ligne $p'L$ part du point p' dont l'abscisse est

$$Op = p (T).$$

Cette ligne existe pour toutes les valeurs de P supérieures à $p(T)$.

La ligne VII' part du point V situé sur l'axe Oz et touche cet axe

en V. Elle s'élève jusqu'au point II' dont l'abscisse est

$$OH = H(T).$$

Enfin, ces deux courbes se coupent en un point ϖ' , dont l'abscisse est

$$O\varpi = \varpi(T),$$

puisque la tension de vapeur saturée $\varpi(T)$ est précisément définie par l'équation

$$\Phi_1(\varpi, T) = \Phi_2(\varpi, T).$$

Ces renseignements indiquent la forme générale de la surface $z = \Phi(P, T)$, qui donne une représentation géométrique de toutes les propriétés du fluide et met en évidence les principales conséquences du principe d'Andrews. Le lecteur familier avec l'analyse mathématique reconnaîtra sans peine que l'emploi de cette surface est inspiré par la classique théorie des fonctions non uniformes de deux variables imaginée par B. Riemann. La fonction $\Phi(P, T)$ n'étant pas uniforme, nous décomposons le plan des (T, P) en *feuillet*s, se pénétrant suivant une *ligne de recouvrement* représentée par la courbe des tensions de vapeur; puis nous élevons chaque point de chaque feuillet, parallèlement à Oz , d'une longueur proportionnelle à la valeur qu'a, en ce point, la fonction $\Phi(P, T)$.

§ 4. — *Éléments critiques. — Vaporisation totale.*

Pour préciser de quelle manière la fonction $\Phi(P, T)$ et ses dérivées partielles se comportent au voisinage du point critique, nous allons être amenés à énoncer un certain nombre d'hypothèses; à plusieurs de ces hypothèses, nous attacherons le nom d'un physicien; non point qu'en général ce physicien ait explicitement énoncé l'hypothèse que nous lui attribuons, mais il l'a implicitement admise, ou bien encore il a découvert un fait d'expérience qui en est une conséquence immédiate.

HYPOTHÈSE I. — PREMIÈRE HYPOTHÈSE DE VAN DER WAALS. — C'est un fait d'expérience que la courbe des tensions de vapeur saturée s'élève constamment de gauche à droite, en sorte que $\frac{d\varpi}{dT}(T)$ est constamment positif; cette loi peut également, par les théorèmes de J. Moutiers et de G. Robin, être déduite des deux hypothèses que la vaporisation a toujours lieu avec augmentation de volume et avec absorption de chaleur.

Nous admettons que, lorsque la température T tend vers la température critique Θ , par valeurs inférieures à Θ , $\frac{d\pi(T)}{dT}$ tend vers une limite finie et déterminée que nous désignerons par $\frac{d\mathcal{Q}}{d\Theta}$.

D'après R. Clausius, c'est aux théories de M. J. D. Van der Waals⁽¹⁾ que nous devons cette hypothèse.

Cette hypothèse a, depuis, été confirmée par des expériences directes; ainsi, les recherches de MM. Cailletet et Colardeau⁽²⁾ donnent sensiblement, pour l'eau,

$$\frac{d\mathcal{Q}}{d\Theta} = 2,22,$$

les pressions étant évaluées en atmosphères.

Pour l'acide carbonique⁽³⁾, $\frac{d\mathcal{Q}}{d\Theta}$ est peu supérieur à 1,60.

HYPOTHÈSE II. — HYPOTHÈSE DE CAGNIARD DE LATOUR. — Nous avons

$$\frac{\partial\Phi_1(P, T)}{\partial P} = v_1(P, T),$$

$$\frac{\partial\Phi_2(P, T)}{\partial P} = v_2(P, T),$$

$$\frac{\partial\Phi_3(P, T)}{\partial P} = v_3(P, T).$$

Les trois fonctions $v_1(P, T)$, $v_2(P, T)$, $v_3(P, T)$, forment, par leur ensemble, une fonction analytique non uniforme que définirait l'équation

$$\frac{\partial\Phi(P, T)}{\partial P} = v(P, T).$$

Le point (Θ, \mathcal{Q}) est un point critique de cette fonction.

Nous supposons que, de quelque manière que le point (T, P) tende vers le point critique (Θ, \mathcal{Q}) , les trois fonctions $v_1(P, T)$, $v_2(P, T)$, $v_3(P, T)$, tendent vers une même limite finie et déterminée \mathcal{V} .

\mathcal{V} se nomme le volume critique.

Nous avons rencontré plus haut (p. 135) une fonction qui se comportait de la sorte en son point critique.

(1) J. D. VAN DER WAALS, *Over de continuïteit van den Gas-en Vloeïstoftoestand* (Leiden, 1873). — *Die continuïteit des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, trad. et annoté par F. Roth (Leipzig, 1881).

(2) L. CAILLETET et COLARDEAU, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXV, p. 519; 1892.

(3) AMAGAT, *Journal de Physique*, 3^e série, t. I, p. 288; 1892.

Tirons les conséquences de cette hypothèse.

Les deux volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée

$$\begin{aligned}\sigma_1(\mathbf{T}) &= v_1 [\varpi(\mathbf{T}), \mathbf{T}], \\ \sigma_2(\mathbf{T}) &= v_2 [\varpi(\mathbf{T}), \mathbf{T}],\end{aligned}$$

tendent tous deux vers le volume critique \mathfrak{V} lorsque la température \mathbf{T} tend vers la température critique Θ , en sorte que *l'accroissement de volume qui accompagne la vaporisation tend vers 0 lorsque la température à laquelle la vaporisation se produit tend vers la température critique.*

La chaleur de vaporisation à la température \mathbf{T} est donnée par l'équation [Livre III, Chapitre 1, équation (15)].

$$(1) \quad L(\mathbf{T}) = \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{E}} [\sigma_2(\mathbf{T}) - \sigma_1(\mathbf{T})] \frac{d\varpi(\mathbf{T})}{d\mathbf{T}}.$$

On voit sans peine, en vertu des hypothèses précédentes, que *la chaleur de vaporisation tend vers 0 lorsque la température à laquelle la vaporisation se produit tend vers la température critique.*

Ainsi, au voisinage du point critique, un liquide peut se vaporiser dans un volume presque égal à celui qu'il occupe; en outre, cette vaporisation, n'absorbant qu'une très faible quantité de chaleur, peut se produire brusquement.

Cette *vaporisation totale* avait été observée dès 1822 par Cagniard de Latour⁽¹⁾ en portant l'eau, l'alcool, l'éther à des températures suffisamment élevées. Dès 1848, Faraday⁽²⁾ avait fixé à $+ 30^{\circ},2$ C. la température de vaporisation totale de l'acide carbonique.

L'étude détaillée des phénomènes qui se produisent, lorsque, comme Cagniard de Latour, on chauffe un liquide en vase clos, sera faite plus loin (§§ 5, 6, 7 et 8).

HYPOTHÈSE III. — SECONDE HYPOTHÈSE DE VAN DER WAALS. — Considérons les volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée :

$$\begin{aligned}\sigma_1(\mathbf{T}) &= v_1 [\varpi(\mathbf{T}), \mathbf{T}], \\ \sigma_2(\mathbf{T}) &= v_2 [\varpi(\mathbf{T}), \mathbf{T}].\end{aligned}$$

1° La quantité $\frac{d\sigma_2(\mathbf{T})}{d\mathbf{T}}$ est toujours négative; sa valeur absolue croît au-

(1) CAGNIARD DE LATOUR, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 127; 1822.

(2) FARADAY, *Poggendorff's Annalen*, 2^e Ergänzungsband, p. 210; 1848.

delà de toute limite lorsque la température T tend vers la température critique Θ ;

2° Pour les liquides qui ne présentent pas de maximum de densité, la quantité $\frac{d\sigma_1(T)}{dT}$ est toujours positive; elle croît au-delà de toute limite lorsque la température T tend vers la température critique Θ .

Cette hypothèse est également vraie pour les liquides qui présentent un maximum de densité, pourvu que la température θ_0 soit suffisamment élevée au-dessus de la température du maximum de densité;

3° Lorsque la température tend vers la température critique, les produits

$$[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\sigma_1(T)}{dT}, \quad [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\sigma_2(T)}{dT},$$

tendent vers des limites finies.

Déjà Thilorier, puis Drion et Loir, avaient remarqué que $\sigma_1(T)$ croissait avec une extrême rapidité, lorsque T s'approchait de la température critique; mais, selon Clausius, M. Van der Waals a, le premier, formellement admis les hypothèses précédentes.

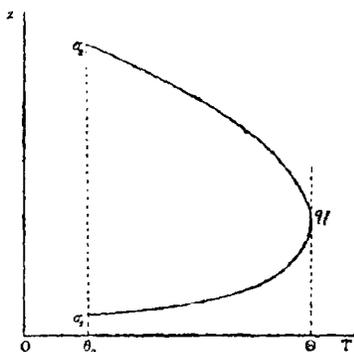


FIG. 30.

Prenons pour abscisses les températures absolues et construisons (fig. 30) les deux courbes

$$y = \sigma_1(T), \quad y = \sigma_2(T).$$

La première est représentée par une branche de courbe $\sigma_1\mathcal{O}$, qui monte constamment de gauche à droite; la seconde par une branche de courbe $\sigma_2\mathcal{O}$, qui descend constamment de gauche à droite.

D'après l'hypothèse de Cagniard de Latour, ces deux branches viennent se réunir en un point \mathcal{O} dont l'abscisse est la température critique Θ et l'ordonnée le volume critique \mathcal{V} .

D'après l'hypothèse que nous venons d'énoncer, les deux branches $\sigma_1, \sigma_2 \mathcal{V}$, se raccordent l'une à l'autre au point \mathcal{O} , admettant toutes deux une tangente verticale.

L'hypothèse précédente a été directement vérifiée par MM. Cailletet et Mathias ⁽¹⁾ qui, pour le protoxyde d'azote, l'éthylène, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, ont déterminé le volume spécifique du liquide saturé et le volume spécifique de la vapeur saturée jusqu'au voisinage de la température critique. MM. Cailletet et Mathias ont représenté les résultats de leurs observations au moyen de deux courbes auxquelles la température sert d'abscisse et qui ont respectivement pour ordonnées la densité du liquide saturé et la densité de la vapeur saturée; à la température critique, ces deux courbes se raccordent, elles aussi, en présentant une tangente verticale.

M. Amagat ⁽²⁾ a retrouvé ces résultats, d'une manière très précise, pour l'acide carbonique.

HYPOTHÈSE IV. — HYPOTHÈSE DE CAILLETET ET MATHIAS. — *Lorsque la température T tend vers la température critique Θ , la somme*

$$\left[\frac{d\sigma_1(T)}{dT} + \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right] \text{ tend vers une limite finie.}$$

Jointe à l'hypothèse III, cette hypothèse peut encore s'énoncer ainsi :

Lorsque la température T tend vers la température critique Θ , le rap-

$$\text{port } \frac{\frac{d\sigma_2(T)}{dT}}{\frac{d\sigma_1(T)}{dT}} \text{ tend vers } -1.$$

Proposons-nous de vérifier cette hypothèse au moyen des courbes tracées par MM. Cailletet et Mathias; soient $\delta_1(T)$, $\delta_2(T)$, la densité du liquide saturé et la densité de la vapeur saturée; les deux arcs de courbe

$$y = \delta_1(T), \quad y = \delta_2(T)$$

se raccordent de manière à former une courbe unique; en cette courbe, la ligne diamétrale des cordes parallèles à Oy a pour équation

$$y = \frac{1}{2} [\delta_1(T) + \delta_2(T)].$$

⁽¹⁾ CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 549; 1886; et t. VI, p. 414; 1887.

⁽²⁾ AMAGAT, *Journal de Physique*, 3^e série, t. I, p. 288; 1892.

Puisque $\delta_1(T) = \frac{1}{\sigma_1(T)}$, $\delta_2(T) = \frac{1}{\sigma_2(T)}$, le coefficient angulaire de la tangente à ce diamètre a pour valeur

$$\alpha = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{[\sigma_1(T)]^2} \frac{d\sigma_1(T)}{dT} + \frac{1}{[\sigma_2(T)]^2} \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right\}.$$

Lorsque T tend vers Θ , $\sigma_1(T)$, $\sigma_2(T)$ tendent tous deux vers \mathcal{O} ; on doit donc avoir

$$\lim_{T=\Theta} \alpha = -\frac{1}{2\mathcal{O}^2} \lim_{T=\Theta} \left[\frac{d\sigma_1(T)}{dT} + \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right].$$

Ainsi α doit tendre vers une limite finie, lorsque T tend vers Θ . C'est ce que l'expérience manifeste très nettement; MM. Cailletet et Mathias ont trouvé que, depuis une température très notablement inférieure au point critique jusqu'aux températures très voisines du point critique, la ligne diamétrale considérée se confondait très sensiblement avec une droite non verticale. M. Mathias ⁽¹⁾ a insisté sur la généralité et l'importance de cette *loi du diamètre rectiligne*. MM. Sydney Young et G.-L. Thomas ⁽²⁾ en ont vérifié l'exactitude pour cinq éthers composés; toutefois, M. Sydney Young ⁽³⁾ a trouvé que ce diamètre avait une courbure prononcée pour les trois alcools méthylique, éthylique et propylique.

HYPOTHÈSE V. — *Lorsque la température T tend vers la température critique Θ , la quantité $\frac{d^2\sigma}{dT^2}$ tend vers une limite finie.*

Cette hypothèse est directement vérifiée par les recherches des physiciens qui, pour certains corps, ont déterminé la courbe des tensions de vapeur saturée jusqu'au voisinage du point critique; par exemple, par les recherches de MM. Cailletet et Colardeau sur la vaporisation de l'eau.

Cette hypothèse conduit à une importante conséquence:

Prenons l'expression de la chaleur de vaporisation L(T), donnée par l'égalité (1) et différencions-la par rapport à T; nous trouvons

$$(2) \quad \frac{dL(T)}{dT} = \frac{T}{E} \left[\frac{d\sigma_2(T)}{dT} - \frac{d\sigma_1(T)}{dT} \right] \frac{d\sigma(T)}{dT} + \frac{1}{E} [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \left[\frac{d\sigma(T)}{dT} + T \frac{d^2\sigma(T)}{dT^2} \right].$$

(1) É. MATHIAS, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. VI, M; 1892.

(2) SYDNEY YOUNG et G.-L. THOMAS, *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. XXXIV, p. 507; 1892.

(3) SYDNEY YOUNG, *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. XXXIV, p. 503; 1892.

D'après les hypothèses I et V,

$$\frac{d\sigma(T)}{dT} + T \frac{d^2\sigma(T)}{dT^2}$$

tend vers une limite finie, lorsque T tend vers Θ ; d'après l'hypothèse II,

$$\sigma_2(T) - \sigma_1(T)$$

tend vers 0 lorsque T tend vers Θ . Au second membre de l'égalité (2), le second terme tend vers 0 lorsque T tend vers Θ .

D'après l'hypothèse I, lorsque T tend vers Θ , $\frac{d\sigma(T)}{dT}$, qui est toujours positif, tend vers une limite finie. D'après l'hypothèse III, lorsque T tend vers Θ , $\frac{d\sigma_1(T)}{dT}$ est infini et positif; $\frac{d\sigma_2(T)}{dT}$ est infini et négatif; l'égalité (2) conduit donc à la proposition suivante :

Lorsque la température T tend vers la température critique Θ , la quantité $\frac{dL(T)}{dT}$ est infinie et négative.

Si l'on se souvient que, pour $T = \Theta$, $L(T) = 0$, on voit que la courbe représentant la chaleur de vaporisation en fonction de la tempé-

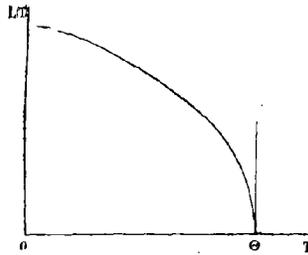


FIG. 31.

rature aura la forme représentée par la figure 31. Pour $T = \Theta$, elle rencontre normalement l'axe des températures.

L'hypothèse précédente a été vérifiée par M. É. Mathias (1). Des procédés très ingénieux ont permis à M. É. Mathias de déterminer expérimentalement, jusqu'au voisinage du point critique, la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote; les courbes qui représentent les résultats des expériences de M. É. Mathias ont la forme indiquée par la figure 31.

(1) É. MATHIAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXVI, p. 69; 1890.

Remarquons incidemment que les expériences de M. É. Mathias fournissent d'importantes vérifications de la formule de Clapeyron et de Clausius (1), dont nous avons fait, au Livre précédent, un fréquent usage.

Ayant déterminé le volume spécifique de l'acide carbonique liquide à l'état de saturation et de la vapeur saturée d'acide carbonique, connaissant d'ailleurs, par les recherches de Regnault, les tensions de vapeur saturée de l'acide carbonique, MM. Cailletet et Mathias (1) avaient calculé $L(T)$ par la formule (1) et représenté par une formule empirique les valeurs de $L(T)$ ainsi obtenues; ces valeurs sont inscrites dans le tableau ci-dessous sous la rubrique *L. calc.* A côté, sont inscrits sous la rubrique *L. obs.* les nombres directement obtenus soit par M. É. Mathias, soit par d'autres observateurs.

TEMPÉRATURE	L. CALC.	L. OBS.	
0° C.	56 ^{cal} ,75	56,25	(J. Chappuis)
+ 6°,65 C.	51,05	50,76	
6°,95	50,47	50,26	
8°,35	49,42	49,33	
12°,35	45,23	44,97	(Regnault)
13°,69	43,80	42,02	
15°,627	41,35	40,36	
16°,45	40,30	39,92	
16°,751	39,90	41,03	(Regnault)
17°,375	38,80	39,90	(Regnault)
22°,04	32,00	31,80	
26°,23	22,80	22,50	
28°,13	18,34	19,35	
30°,59	7,01	7,26	
30°,82	4,61	3,72	

La concordance satisfaisante que ce tableau manifeste est une des vérifications les plus remarquables de la formule (1) que l'on possède jusqu'ici.

HYPOTHÈSE VI. — *Considérons les trois fonctions*

$$\frac{\partial^2 \Phi_1(P, T)}{\partial P^2} = \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P} = H_1(P, T),$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_2(P, T)}{\partial P^2} = \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P} = H_2(P, T),$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_3(P, T)}{\partial P^2} = \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P} = H_3(P, T).$$

Ces trois fonctions forment, par leur ensemble, une fonction analy-

(1) CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 562; 1885.

tique et non uniforme unique :

$$\frac{\partial^2 \Phi(P, T)}{\partial P^2} = \frac{\partial v(P, T)}{\partial P} = H(P, T),$$

qui admet pour point critique le point (Θ, \mathcal{Q}) . Hors de ce point, nous savons, par l'étude de la stabilité isothermique de l'équilibre (Livre I, Chapitre VIII, § 3) que les trois fonctions $H_1(P, T)$, $H_2(P, T)$, $H_3(P, T)$ sont négatives.

Nous admettrons que les trois fonctions $H_1(P, T)$, $H_2(P, T)$, $H_3(P, T)$ sont négatives et infinies au point critique (Θ, \mathcal{Q}) .

HYPOTHÈSE VII. — *Considérons les trois fonctions*

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi_1(P, T)}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T} = K_1(P, T), \\ \frac{\partial^2 \Phi_2(P, T)}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T} = K_2(P, T), \\ \frac{\partial^2 \Phi_3(P, T)}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial T} = K_3(P, T). \end{aligned}$$

Ces trois fonctions forment, par leur ensemble, une fonction analytique et non uniforme unique

$$\frac{\partial^2 \Phi(P, T)}{\partial P \partial T} = \frac{\partial v(P, T)}{\partial T} = K(P, T),$$

qui admet le point critique (Θ, \mathcal{Q}) . Hors ce point, l'expérience nous montre que les deux fonctions $K_2(P, T)$, $K_3(P, T)$, sont essentiellement positives ; il en est de même de la fonction $K_1(P, T)$, si le liquide ne présente pas de maximum de densité, ou bien encore, dans le cas d'un liquide présentant un maximum de densité, si la température θ_0 est supérieure à ce maximum de densité.

Considérons également les trois fonctions

$$\begin{aligned} \frac{\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P}} &= \frac{K_1(P, T)}{H_1(P, T)} = J_1(P, T), \\ \frac{\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P}} &= \frac{K_2(P, T)}{H_2(P, T)} = J_2(P, T), \\ \frac{\frac{\partial v_3(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P}} &= \frac{K_3(P, T)}{H_3(P, T)} = J_3(P, T). \end{aligned}$$

Les trois fonctions $J_1(P, T)$, $J_2(P, T)$, $J_3(P, T)$, forment, par leur ensemble, une fonction analytique non uniforme unique

$$\frac{\frac{\partial v(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v(P, T)}{\partial P}} = \frac{K(P, T)}{H(P, T)} = J(P, T),$$

admettant pour point critique le point (Θ, \mathcal{P}) . Hors de ce point, les trois fonctions $J_1(P, T)$, $J_2(P, T)$, $J_3(P, T)$ sont négatives.

Nous admettrons que si le point (T, P) tend vers le point (Θ, \mathcal{P}) par un chemin déterminé, chacune des fonctions $J_1(P, T)$, $J_2(P, T)$, $J_3(P, T)$ tend vers une limite finie et négative qui peut, d'ailleurs, dépendre du chemin suivi.

Il en résulte, en premier lieu, que chacune des trois fonctions $K_1(P, T)$, $K_2(P, T)$, $K_3(P, T)$ est infinie et positive au point critique (Θ, \mathcal{P}) .

Supposons que le point (T, P) tende vers le point critique (Θ, \mathcal{P}) par un chemin tracé dans la région du plan où le liquide et la vapeur sont également observables; les deux quantités $J_1(P, T)$, $J_2(P, T)$ tendront, en vertu de notre hypothèse, vers des limites finies et négatives; en général, ces deux limites ne seront pas égales entre elles.

Pour le démontrer, supposons que le point (T, P) tende vers le point critique (Θ, \mathcal{P}) en suivant la courbe des tensions de vapeur saturée; nous aurons alors $P = \varpi(T)$.

Considérons les quantités

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_1(T)}{dT} &= \frac{\partial v_1(\varpi, T)}{\partial T} + \frac{\partial v_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} \frac{d\varpi(T)}{dT}, \\ \frac{d\sigma_2(T)}{dT} &= \frac{\partial v_2(\varpi, T)}{\partial T} + \frac{\partial v_2(\varpi, T)}{\partial \varpi} \frac{d\varpi(T)}{dT}. \end{aligned}$$

On peut les écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_1(T)}{dT} &= H_1[\varpi(T), T] \left\{ J_1[\varpi(T), T] + \frac{d\varpi(T)}{dT} \right\}, \\ \frac{d\sigma_2(T)}{dT} &= H_2[\varpi(T), T] \left\{ J_2[\varpi(T), T] + \frac{d\varpi(T)}{dT} \right\}. \end{aligned}$$

L'hypothèse III nous apprend que, pour $T = \Theta$, $\frac{d\sigma_1(T)}{dT}$ est infini et positif et $\frac{d\sigma_2(T)}{dT}$ infini et négatif. Dès lors, les hypothèses I, VI et VII

nous apprennent que, lorsque T tend vers Θ ,

$$J_1 [\varpi (T), T] + \frac{d\varpi (T)}{dT}$$

tend vers une limite finie et négative, tandis que

$$J_2 [\varpi (T), T] + \frac{d\varpi (T)}{dT}$$

tend vers une limite finie et positive. On a donc

$$\text{Lim.}_{T=\Theta} J_1 [\varpi (T), T] < - \frac{d\varpi}{d\Theta},$$

$$\text{Lim.}_{T=\Theta} J_2 [\varpi (T), T] > - \frac{d\varpi}{d\Theta}.$$

Si l'on se souvient que les deux quantités J_1, J_2 sont négatives, on trouve que l'on a

$$(3) \quad \text{Lim.}_{T=\Theta} \frac{J_1 [\varpi (T), T]}{J_2 [\varpi (T), T]} > 1.$$

La fonction $J (P, T)$ se comporte donc au voisinage du point critique

comme la fonction $\sqrt{\frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} + x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}}$, étudiée au § 1, se comporte au voisinage du point O (v. page 135).

Ces diverses propositions nous seront utiles par la suite.

§ 5. — Vaporisation sous volume constant.

Reprenons la courbe $\sigma_1 \cup \sigma_2$ (fig. 32) qui représente, en fonctions de la température, les volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée. Nous allons voir que la connaissance de cette courbe suffit à la discussion des phénomènes que l'on observe lorsqu'on chauffe, en vase clos, une certaine masse fluide.

Nous marquerons dans le plan des T, v , un point ayant pour abscisse la température T du système et pour ordonnée le *volume spécifique moyen*; ce volume spécifique moyen u est le quotient $\frac{V}{M}$ du volume V occupé par le fluide par la masse M de ce fluide.

Si le fluide est homogène, le volume spécifique moyen n'est autre chose que le volume spécifique au sens ordinaire du mot; si, au contraire,

la masse $M = m_1 + m_2$ du fluide est partagée en une masse m_1 de liquide et une masse m_2 de vapeur, on a

$$u = \frac{m_1 \sigma_1 (T) + m_2 \sigma_2 (T)}{m_1 + m_2}.$$

Si l'on connaît le point (T, u) , et si l'on sait d'ailleurs que le système

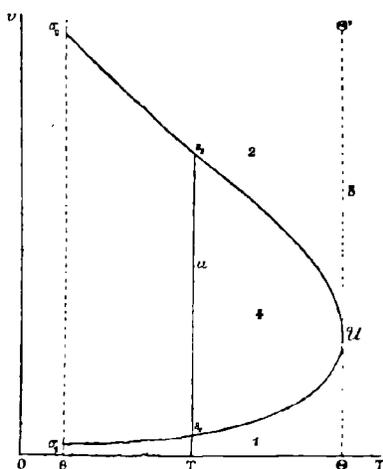


FIG. 32.

est à l'état de véritable équilibre, on connaît sans aucune ambiguïté l'état du système, comme nous allons le prouver :

1° Le point figuratif est à droite de $\Theta\Theta'$, dans la région marquée 3 en la figure 32. La température étant supérieure à la température critique, le corps est à l'état gazeux homogène; la position du point figuratif nous fait connaître les deux variables normales : température et volume spécifique, qui déterminent l'état du gaz;

2° Le point figuratif est à gauche de $\Theta\Theta'$. Soit T la température qui lui sert d'abscisse. A cette température, la vapeur ne peut être observée à l'état de véritable équilibre sous une pression supérieure à $\varpi (T)$; le liquide ne peut être observé à l'état de véritable équilibre sous une pression inférieure à $\varpi (T)$. Si donc le fluide est à l'état de vapeur homogène, son volume spécifique est au moins égal à $\sigma_2 (T)$; si le corps est à l'état de liquide homogène, son volume spécifique est au plus égal à $\sigma_1 (T)$.

La formule

$$u = \frac{m_1 \sigma_1 (T) + m_2 \sigma_2 (T)}{m_1 + m_2}$$

montre, d'autre part, que si le fluide est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur, son volume spécifique moyen est assurément compris entre $\sigma_1(T)$ et $\sigma_2(T)$.

Ces remarques entraînent les conséquences suivantes :

A. Si le point figuratif (T, u) est dans la région 1 (*fig. 32*), le fluide est à l'état de liquide homogène ; on connaît la température et le volume spécifique de ce liquide, dont l'état est ainsi complètement déterminé ;

B. Si le point figuratif (T, u) est dans la région 2 (*fig. 32*), le fluide est à l'état de vapeur homogène ; on connaît la température et le volume spécifique de cette vapeur ;

C. Si le point figuratif (T, u) est dans la région 4 (*fig. 32*), le fluide est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur ; on connaît la température T , le volume spécifique $\sigma_1(T) = \overline{Ts}_1$ du liquide, le volume spécifique $\sigma_2(T) = \overline{Ts}_2$ de la vapeur ; on connaîtra donc entièrement l'état du système, si l'on parvient à déterminer la masse m_1 du liquide et la masse m_2 de la vapeur ; or, en premier lieu, on connaît la somme $(m_1 + m_2)$ qui est la masse totale M du système ; en second lieu, l'égalité

$$(m_1 + m_2) u = m_1 \sigma_1(T) + m_2 \sigma_2(T),$$

qui définit u , peut s'écrire

$$(m_1 + m_2) \cdot \overline{Tu} = m_1 \cdot \overline{Ts}_1 + m_2 \cdot \overline{Ts}_2$$

ou bien

$$m_1 \cdot \overline{us}_1 = m_2 \cdot \overline{us}_2,$$

égalité qui fait connaître le rapport $\frac{m_2}{m_1}$ quand on connaît la position du point u .

Ainsi, lorsque la courbe $\sigma_1 \cup \sigma_2$ est tracée, la position du point figuratif (T, u) fait connaître sans ambiguïté l'état du système *supposé en équilibre véritable*.

Il nous est maintenant facile de discuter les phénomènes que l'on peut observer en élevant graduellement la température d'une masse fluide enfermée dans un tube scellé de volume sensiblement invariable.

La masse M du fluide et le volume V qui la contient demeurant invariables, il en est de même du volume spécifique moyen $u = \frac{V}{M}$. Le point figuratif se déplace donc sur une parallèle à l'axe OT .

La température s'élevant sans cesse, le point figuratif marche de gauche à droite.

Cela posé, traçons la courbe $\sigma_1 \vartheta \sigma_2$ (fig. 33) et distinguons deux cas :

1° Le volume spécifique moyen $u = \frac{V}{M}$ est supérieur au volume critique ϑ .

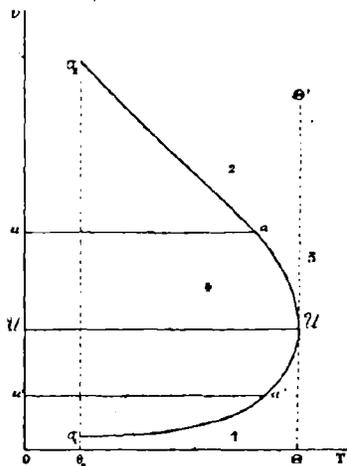


FIG. 33.

Lorsque la température s'élève, le point figuratif se meut, de gauche à droite, sur une ligne ua parallèle à OT et située au-dessus du point ϑ ; le système renferme tout d'abord du liquide et de la vapeur ; mais, au fur et à mesure que le point figuratif s'approche du point a , la masse du liquide tend vers 0 ; lorsque le point figuratif est en a , cas auquel la température est inférieure à la température critique Θ , le système ne renferme plus que de la vapeur ; si l'on élève davantage la température, il demeure homogène, à l'état de vapeur aux températures inférieures à Θ , de gaz aux températures supérieures à Θ .

2° Le volume spécifique moyen $u = \frac{V}{M}$ est inférieur au volume critique ϑ .

Lorsque la température s'élève, le point figuratif se meut, de gauche à droite, sur une ligne $u'a'$ parallèle à OT et située au-dessous du point ϑ ; le système renferme tout d'abord du liquide et de la vapeur ; mais, au fur et à mesure que le point figuratif s'approche du point a' , la masse de la vapeur tend vers 0 ; lorsque le point figuratif est en a' , cas auquel la température est inférieure à Θ , le système ne renferme plus que du liquide ; si l'on élève davantage la température, il demeure homogène, à l'état liquide aux températures inférieures à Θ , à l'état gazeux aux températures supérieures à Θ .

Dans le premier cas, la masse du liquide tend vers 0; tend-elle vers zéro en décroissant constamment? Dans le second cas, la masse de la vapeur tend vers 0; tend-elle vers zéro en décroissant constamment? Il est aisé de répondre à la seconde de ces questions. M. Raveau ⁽¹⁾ a montré que, si l'on chauffe graduellement sous volume constant V une masse M de matière telle que le volume spécifique moyen $v = \frac{V}{M}$ soit inférieur au volume critique \mathcal{O} , la masse de vapeur croît d'abord, passe par un maximum, puis décroît et s'annule.

Ce théorème découle sans peine des théorèmes précédemment démontrés et de la proposition suivante, que nous allons établir :

Si, à une température très inférieure au point critique, un système renferme une masse de vapeur qui n'est pas extrêmement petite par rapport à la masse du liquide, une élévation de température y provoque toujours une vaporisation.

Le volume V du système a pour valeur

$$V = m_1 \sigma_1 (T) + m_2 \sigma_2 (T).$$

En exprimant que ce volume V est invariable, ainsi que la masse totale ($m_1 + m_2$), nous trouvons

$$[\sigma_2 (T) - \sigma_1 (T)] dm_2 + \left[m_1 \frac{d\sigma_1 (T)}{dT} + m_2 \frac{d\sigma_2 (T)}{dT} \right] dT = 0.$$

Si la température est très inférieure au point critique, l'expérience montre que $\frac{d\sigma_1 (T)}{dT}$ est très petit par rapport à la valeur absolue de $\frac{d\sigma_2 (T)}{dT}$; si donc m_2 n'est pas très petit par rapport à m_1 , le second terme du premier membre de l'équation précédente est du même signe que $\frac{d\sigma_2 (T)}{dT} dT$, ou, puisque $\frac{d\sigma_2 (T)}{dT}$ est négatif, de signe contraire à dT ; comme $[\sigma_2 (T) - \sigma_1 (T)]$ est positif, dm_2 a le signe de dT , ce qui démontre la proposition énoncée.

⁽¹⁾ RAVEAU, *Comptes Rendus des Séances de la Société française de Physique*, séance du 20 mai 1892.

§ 6. — *Influence de la pesanteur sur les phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique.*

Il s'en faut de beaucoup que les phénomènes que l'on observe lorsque l'on chauffe un mélange de liquide et de vapeur au voisinage du point critique aient la forme simple indiquée par la théorie précédente; entre les indications de la théorie et les données de l'expérience, on observe, au contraire, des écarts nombreux et multiples, si compliqués que les expérimentateurs sont loin d'être d'accord sur les conditions dans lesquelles se produisent certains de ces écarts; aussi devons-nous nous borner à une étude sommaire des phénomènes les plus saillants et à une interprétation hypothétique de ces phénomènes.

D'après la théorie développée au paragraphe précédent, si l'on chauffe en tube scellé une masse fluide dont le volume, au point critique, serait inférieur au volume du tube, on doit voir la masse liquide que le tube renferme diminuer et tendre vers 0; la surface de séparation du liquide et de la vapeur doit descendre de plus en plus, jusqu'au moment où, atteignant le bas du tube, elle disparaît. Au contraire, si le volume qu'occuperait, au point critique, la matière enfermée dans le tube est supérieur au volume du tube, on doit voir la surface de séparation monter de plus en plus dans le tube jusqu'à en atteindre le point le plus élevé.

Ces phénomènes sont, en effet, ceux que l'on observe lorsque le volume spécifique moyen de la substance qui remplit le tube est très supérieur ou très inférieur au volume critique; dans un tube qui, à basse température, renferme peu de liquide, on voit, au fur et à mesure que la température s'élève, la surface de séparation du liquide et de la vapeur descendre dans le tube, le liquide se réduire à une gouttelette, et finalement disparaître; dans un tube qui, à basse température, renferme peu de vapeur, on voit, au fur et à mesure que la température s'élève, la surface de séparation du liquide et de la vapeur monter dans le tube, la vapeur se réduire à une bulle, puis disparaître entièrement.

Mais les choses se passent tout autrement lorsque le volume spécifique moyen du fluide enfermé dans le tube s'approche soit par excès, soit par défaut, du volume critique. Dans ce cas, avant que la surface de séparation du liquide et de la vapeur n'ait atteint soit le haut, soit le bas du tube, on voit cette surface devenir indistincte; elle est remplacée par une zone d'une certaine étendue, occupée par un fluide dont la densité, variable d'une manière continue, raccorde la densité plus

forte du fluide qui occupe la région inférieure du tube, à la densité plus faible du fluide qui occupe la région supérieure.

Ces phénomènes ont été minutieusement étudiés par divers physiciens, notamment par MM. Cailletet et Colardeau (1). M. Gouy (2) en a proposé une interprétation que nous allons indiquer brièvement.

Considérons un tube vertical rempli d'acide carbonique que nous supposons porté exactement à la température critique Θ . Par l'effet de la pesanteur, la pression n'est pas la même aux divers points du tube; sa plus grande valeur P_0 correspond au point le plus bas du tube, sa plus petite valeur P_1 au point le plus haut; supposons que les deux pressions P_0 et P_1 comprennent entre elles la pression critique \mathcal{P} ; celle-ci se trouvera réalisée à un certain niveau N.

En tout point du niveau N, la densité du fluide sera la densité critique ϱ ; la densité du fluide sera supérieure à ϱ au-dessous du niveau N et inférieure à ϱ au-dessus du niveau N. Il semble, au premier abord, que la petitesse des variations que la pression éprouve par le fait de gravité rende négligeables ces variations de densité; mais on reconnaît sans peine que cette conclusion serait mal fondée, en observant que, d'après l'hypothèse VI, les trois quantités

$$\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P}, \quad \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P}, \quad \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P},$$

infinies au point critique, ont de très grandes valeurs absolues au voisinage du point critique. M. Gouy a trouvé que, dans un tube rempli d'acide carbonique et porté à la température critique, il suffisait de s'éloigner de 0^{mm},5 du niveau N pour observer une variation de densité dont la valeur absolue atteint $\frac{(\varrho)}{100}$.

§ 7. — *Influence de la viscosité sur les phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique.*

Ces variations de densité jouent certainement un rôle dans la constitution de la couche indécise qui remplace, à une certaine température, la surface de séparation du liquide et de la vapeur; il faut évidemment

(1) CAILLETET et COLARDEAU, *Journal de Physique*, 2^e série, t. VIII, p. 389; 1889. *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XVIII, p. 269; 1889.

(2) GOUY, *Comptes Rendus*, t. CXV, p. 720; 1892.

tenir compte, dans l'étude de cette couche, du fait que les trois quantités

$$\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P}, \quad \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P}, \quad \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P}$$

sont infinies au point critique.

L'hypothèse VII nous apprend que les trois quantités

$$\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T}, \quad \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T}, \quad \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial T}$$

sont aussi infinies au point critique et très grandes au voisinage de ce point; il faudra donc, pour étudier les phénomènes présentés par un fluide chauffé au voisinage du point critique, tenir compte des moindres variations de la température d'un point à l'autre de la masse fluide; c'est une considération dont M. Villard ⁽¹⁾ a signalé l'importance.

Enfin, comme l'ont montré M. Kuenen ⁽²⁾ et M. Villard ⁽³⁾, les moindres traces d'impuretés peuvent grandement altérer les phénomènes observés au voisinage du point critique.

Mais ces diverses causes ne peuvent rendre compte de tous les phénomènes observés au voisinage du point critique; il en est d'autres qui ont été étudiés par M. de Heen ⁽⁴⁾, M. Gouy ⁽⁵⁾, le prince Boris Galitzine ⁽⁶⁾, M. F. V. Dwelshauvers-Dery ⁽⁷⁾ et une foule d'autres expérimentateurs; malgré certaines divergences entre les résultats obtenus par ces physiciens, il est cependant certaines lois générales qui découlent de leurs observations.

Supposons que l'on prenne, à une température inférieure à la température critique, un tube renfermant de l'acide carbonique liquide et de la vapeur, qu'on le maintienne à une température parfaitement fixe, et que l'on agite le fluide, soit en retournant bout pour bout, à plusieurs reprises, le tube qui le renferme, soit, mieux encore, en y promenant, au moyen d'un électro-aimant extérieur, le petit agitateur garni de fer qu'a imaginé M. Kuenen. La surface de séparation du liquide et de la vapeur se fixe en une position parfaitement déterminée, qui ne dépend

⁽¹⁾ VILLARD, *Étude des gaz liquéfiés* (Thèse de doctorat, Paris, 1896).

⁽²⁾ KUENEN, *Communications from the laboratory of physics at the University of Leiden*, n° 8 et 11.

⁽³⁾ VILLARD, *Comptes Rendus*, t. CXVIII, p. 4096; 1894.

⁽⁴⁾ DE HEEN, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIV, p. 267; 1892.

⁽⁵⁾ GOUY, *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 4289; 1893.

⁽⁶⁾ BORIS GALITZINE, *Wiedemann's Annalen*, Bd. L., p. 251; 1893.

⁽⁷⁾ F. V. DWELSHAUVERS-DERY, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXX, p. 570; 1895.

que de la température ; c'est la position que M. Gouy nomme *position finale*.

La surface de séparation étant fixée dans sa position finale relative à une certaine température T , faisons varier la température, en l'élevant ou l'abaissant, puis ramenons-la à la valeur T . La surface de séparation du liquide et de la vapeur ne revient pas à sa position finale, mais à une position qui dépend des modifications que l'on a fait subir au système et de la vitesse avec laquelle ces modifications se sont succédées. D'ailleurs, cette position de la surface de séparation n'est pas une position fixe ; si l'on maintient le tube immobile à une température invariable, on voit le niveau de cette surface de séparation varier avec une grande lenteur et tendre vers la *position finale* relative à la température considérée.

Des phénomènes analogues s'observent aux températures supérieures à la température critique. Un tube agité se montre rempli d'un fluide sensiblement homogène, où les seules différences de densité sont celles que produit la gravité ; lorsqu'on refroidit un semblable tube, on voit les gouttelettes liquides prendre naissance dans toute son étendue.

Prenons un tube renfermant, à une température inférieure au point critique, du liquide et de la vapeur, et portons-le rapidement à une température un peu supérieure au point critique ; le tube se montre rempli d'un fluide qui n'est nullement homogène ; beaucoup plus forte dans la partie du tube qui contenait le liquide, la densité diminue graduellement dans la région où se trouvait la surface de séparation, avant sa disparition, et devient beaucoup plus faible dans la partie supérieure du tube ; souvent, au voisinage de l'ancienne surface de séparation, on observe des traînées et des stries résultant de variations irrégulières de la densité.

Si l'on refroidit un semblable tube, on voit la surface de séparation du liquide et de la vapeur apparaître subitement dans la région du tube où la densité varie rapidement.

Si l'on agite un semblable tube, ou bien encore si on l'abandonne longtemps à une température invariable, le fluide qu'il contient devient sensiblement homogène et persiste aussi longtemps que l'on veut dans cet état.

Ces dernières expériences montrent que les phénomènes en question ne sont point entièrement explicables par l'influence de la gravité.

Il ne paraît pas possible de les expliquer autrement qu'en faisant intervenir la considération de la *viscosité*, que nous n'y avons pas introduite jusqu'ici.

Le volume spécifique v d'un fluide en équilibre est lié à la tempéra-

ture T et à la pression P par l'équation

$$\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P = 0,$$

où $F(v, T)$ est le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du fluide.

On peut fort bien admettre que cette équation, exacte lorsque l'état du fluide demeure invariable, ne l'est plus lorsque cet état varie d'un instant à l'autre; qu'elle doit être complétée dans ce dernier cas par l'introduction d'un terme proportionnel à la vitesse $\frac{dv}{dt}$ avec laquelle varie le volume spécifique, et écrite sous la forme

$$\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P - \Psi(v, T) \frac{dv}{dt} = 0,$$

$\Psi(v, T)$ étant une quantité essentiellement négative.

Si le fluide, dont le volume spécifique est v , est soumis à la pression P et porté à la température T , son volume spécifique varie avec une vitesse

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P}{\Psi(v, T)}.$$

Si le coefficient de viscosité $\Psi(v, T)$ a une très petite valeur absolue, $\frac{dv}{dt}$ a une très grande valeur absolue, tant que $\left[\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P \right]$ diffère sensiblement de zéro; si, en outre, $\frac{\partial^2 F(v, T)}{\partial v^2}$ est positif et cela est nécessaire pour que l'équilibre du système maintenu à une température invariable, sous une pression invariable, soit un équilibre stable on voit sans peine que le volume spécifique d'un fluide dont la température et la pression sont maintenues constantes tendra avec une extrême rapidité vers la valeur prévue par l'équation de compressibilité

$$\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P = 0.$$

Jusqu'ici, nous supposons implicitement que la fonction $\Psi(v, T)$ était identiquement nulle et que, par conséquent, la densité du fluide était égale, à chaque instant d'une modification, à celle que fournit l'équation de compressibilité pour un fluide dont l'état ne varie plus.

Si, à l'inverse de l'hypothèse précédente, la fonction $\Psi(v, T)$ a une grande valeur absolue, le volume spécifique du fluide variera avec une extrême lenteur ; on pourra, à une température donnée et sous une pression donnée, observer un fluide sous un volume très différent de celui qui est prévu par l'équation de compressibilité.

Il semble que l'on puisse expliquer les phénomènes présentés par les fluides au voisinage du point critique et décrits dans le présent paragraphe, en admettant que les coefficients de viscosité

$$\Psi_1(v_1, T), \quad \Psi_2(v_2, T), \quad \Psi_3(v_3, T),$$

relatifs au liquide, à la vapeur et au gaz, ont des valeurs notables au voisinage du point critique ; en admettant, en d'autres termes, l'hypothèse suivante :

HYPOTHÈSE VIII. — *Les trois coefficients de viscosité*

$$\Psi_1(v_1, T), \quad \Psi_2(v_2, T), \quad \Psi_3(v_3, T),$$

sont négatifs et infinis au point critique.

Cauchy ⁽¹⁾ avait déjà indiqué la possibilité d'une viscosité relative aux changements de densité des fluides ; O.-E. Meyer ⁽²⁾ a repris l'idée de Cauchy ⁽³⁾. Les phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique semblent confirmer les vues de ces auteurs.

§ 8. — *Phénomènes capillaires au voisinage du point critique.*

Supposons que, dans un récipient (*fig. 34*) qui renferme un liquide surmonté de sa vapeur, se trouve un tube capillaire. Dans ce tube capillaire, le niveau du liquide est plus élevé que dans le récipient ; de plus, ce niveau, au lieu d'être plan, a la forme d'une surface concave vers le haut. Si nous élevons graduellement la température du système jusqu'au voisinage de la température critique, nous observons deux phénomènes saillants :

1° La surface terminale du liquide dans le tube capillaire devient sensiblement plane ;

⁽¹⁾ CAUCHY, *Exercices de Mathématiques*, 3^e année, p. 183 ; 1828.

⁽²⁾ O. E. MEYER, *Journal de Crelle*, Bd. LXXVIII, p. 130 ; 1873.

⁽³⁾ Voir à ce sujet : P. DUHEM, *Théorie thermodynamique de la Viscosité, du Frottement et des faux Équilibres chimiques* ; 1^{re} partie, Chapitre II, § 2.

2° Cette surface vient se placer sensiblement au niveau du liquide dans le récipient.

Ces phénomènes ont été observés en premier lieu par Wolf, en étudiant l'éther sulfurique, le sulfure de carbone, l'huile de naphte et l'alcool, Drion a montré qu'au moment où le ménisque allait devenir rigoureusement plan, la surface de séparation du liquide et de la vapeur devenait indécise et disparaissait ; depuis, tous les physiciens qui ont eu occasion de manier des liquides au voisinage de leur point critique ont revu ces phénomènes.

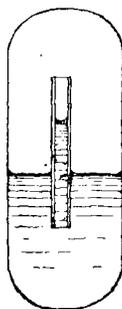


FIG. 34.

Considérons le liquide 1 en contact avec la vapeur 2 ; lorsque la température T tend vers la température critique Θ , les fluides 1 et 2 tendent vers un même fluide 3 ; il suffit dès lors de se reporter à la définition de la tension superficielle $(A_{12} + A_{21})$ (Livre III, Chapitre II) relative à la surface de séparation de deux fluides pour obtenir la proposition suivante :

Lorsque la température tend vers la température critique, la tension superficielle $(A_{12} + A_{21})$ relative à la surface de séparation d'un liquide et de sa vapeur, tend vers 0.

Mais cette proposition ne suffit pas à expliquer les phénomènes que nous venons de décrire ; reportons-nous, en effet, à l'équation de la surface capillaire [Livre III, Chapitre II, équation (40)], qui peut s'écrire, avec les notations en usage au présent Chapitre,

$$\frac{A_{12} + A_{21}}{\sigma_1(T) - \sigma_2(T)} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) - \frac{g}{\sigma_1(T) \sigma_2(T)} x = 0,$$

R et R' étant les rayons de courbure de la surface, comptés positivement lorsque la surface est concave du côté de la vapeur, et x étant l'ordonnée d'un point de la surface libre au-dessus du plan horizontal qui coïncide

avec cette surface dans la cuve large. Nous voyons que cette équation entraînera l'égalité à 0 de l'ordonnée z pour tous les points de la surface et, par conséquent, les phénomènes qui ont été observés au voisinage du point critique, si $\frac{A_{12} + A_{21}}{\sigma_1(T) - \sigma_2(T)}$ a une très petite valeur; mais si le numérateur de cette expression tend vers 0, lorsque la température T tend vers la température critique, il en est de même du dénominateur; la proposition suivante, nécessaire pour expliquer les phénomènes capillaires observés au voisinage du point critique, constitue donc une hypothèse :

HYPOTHÈSE IX. — *Lorsque la température T tend vers la température critique Θ , le rapport $\frac{A_{12} + A_{21}}{\sigma_1(T) - \sigma_2(T)}$, dont les deux termes tendent vers 0, tend lui-même vers 0.*

CHAPITRE II

LE PRINCIPE DE JAMES THOMSON ET LE THÉORÈME DE MAXWELL

§ 1. — *Deuxième principe de la continuité de l'état liquide
et de l'état gazeux, ou principe de James Thomson.*

Dans le plan des (T, P) , traçons (*fig. 35*), l'ordonnée $\Theta\Theta'$ qui correspond au point critique C ; la courbe πC des tensions de vapeur saturée ; la courbe pC , au-dessus de laquelle le liquide est certainement

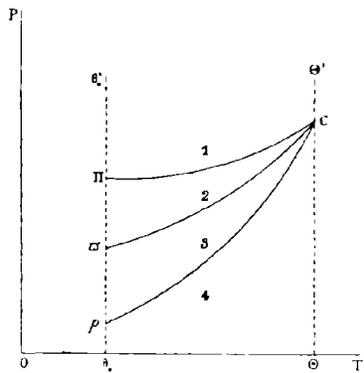


FIG. 35.

observable ; la courbe πC au-dessous de laquelle la vapeur est certainement observable.

Considérons la fonction analytique non uniforme $\Phi(P, T)$, qui a les déterminations suivantes :

1° A droite de $\Theta\Theta'$, la fonction $\Phi(P, T)$ admet la détermination unique $\Phi_3(P, T)$;

2° Dans la région 1, située au-dessus de ΠC , la fonction $\Phi (P, T)$ admet la détermination unique $\Phi_1 (P, T)$;

3° Dans la région 4, située au-dessous de pC , la fonction $\Phi (P, T)$ admet la détermination unique $\Phi_2 (P, T)$;

4° Dans les deux régions 2 et 3, situées entre les lignes ΠC et pC , la fonction $\Phi (P, T)$ admet les deux déterminations $\Phi_1 (P, T)$ et $\Phi_2 (P, T)$.

Si, dans l'expression

$$\Phi (P, T) - Pv,$$

nous remplaçons P par son expression en fonction de v et de T déduite de l'équation de compressibilité

$$\frac{\partial \Phi (P, T)}{\partial P} = v,$$

nous obtenons une fonction $F (v, T)$ qui est le *potentiel thermodynamique interne du fluide* défini au moyen des variables normales v et T .

Pourvu que les variables v et T définissent sans ambiguïté l'état du fluide, la fonction $F (v, T)$ doit être (Livre I, Chapitre v, § 4) une fonction uniforme des variables v et T .

Examinons à quelles conditions l'état du système sera défini sans ambiguïté par la connaissance des variables v et T .

D'après les hypothèses fondamentales faites sur les fluides que nous étudions, l'état du *liquide* est défini sans ambiguïté, si l'on se donne son volume spécifique v_1 et sa température T ; l'état de la *vapeur* est défini sans ambiguïté, si l'on se donne son volume spécifique v_2 et sa température T ; l'état du *gaz* est défini sans ambiguïté, si l'on se donne son volume spécifique v_3 et sa température T . La connaissance des deux variables v, T , définit donc sans ambiguïté l'état du fluide, si l'on ajoute la mention que ce fluide est pris sous la *forme de liquide*, ou sous la *forme de vapeur*, ou sous la *forme de gaz*.

Est-il nécessaire d'ajouter cette mention?

Ce sera évidemment inutile si l'on est assuré de l'exactitude de la proposition suivante:

Un point du plan des (T, v) ne correspond jamais à plus d'une des trois formes liquide, vapeur et gaz.

Dans le plan des (T, v) , traçons (fig. 36) la courbe $\sigma_1 \mathcal{V}$ définie par l'équation

$$v = \sigma_1 (T)$$

et la courbe $\sigma_2\mathcal{O}$ définie par l'équation

$$v = \sigma_2(T).$$

Nous avons vu, au Chapitre précédent, comment ces deux courbes se raccordaient au point \mathcal{O} .

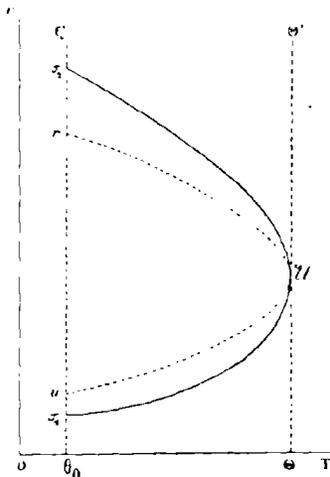


FIG. 36.

Traçons aussi la courbe $u\mathcal{O}$ définie par l'équation

$$v = v_1(p, T)$$

et la courbe $\Upsilon\mathcal{O}$ définie par l'équation

$$v = v_2(\Pi, T).$$

À une température déterminée T , p est inférieur à ϖ et Π est supérieur à ϖ ; $v_1(p, T)$ est donc supérieur à $\sigma_1(T)$, tandis que $v_2(\Pi, T)$ est inférieur à $\sigma_2(T)$; la ligne $u\mathcal{O}$ est située au-dessus de $\sigma_1\mathcal{O}$ et la ligne $\Upsilon\mathcal{O}$ est située au-dessous de $\sigma_2\mathcal{O}$.

Tous les points du plan des (T, v) qui correspondent au corps pris à l'état de gaz sont situés à droite de l'ordonnée $\theta\mathcal{O}$.

Tous les points du plan des (T, v) qui correspondent au corps liquide, en véritable équilibre, sont situés dans la région $\theta_0\sigma_1\mathcal{O}\mathcal{O}$.

Tous les points du plan des (T, v) qui correspondent au corps liquide en faux équilibre apparent sont situés dans la région $\sigma_1\mathcal{O}u$.

Tous les points du plan des (T, v) qui correspondent à la vapeur en état de véritable équilibre sont situés dans la région $\theta'_0\sigma_2\mathcal{O}\mathcal{O}'$.

Tous les points du plan des (T, v) qui correspondent à la vapeur en état de faux équilibre apparent sont situés dans la région $\sigma_2\mathcal{O}\Upsilon$.

Pour qu'un même point du plan des (T, v) ne puisse jamais correspondre à deux états distincts du fluide, il faut et il suffit que les deux régions $\sigma_1\mathcal{O}\mathcal{U}$ et $\sigma_2\mathcal{O}\Upsilon$ n'aient aucune partie commune ; ce qui peut s'énoncer de la manière suivante :

A une température donnée, il n'est jamais possible de comprimer assez la vapeur, ni de détendre assez le liquide, pour que le volume spécifique du liquide devienne supérieur au volume spécifique de la vapeur.

Si l'expérience confirme cette restriction — et elle la confirme dans tous les cas étudiés jusqu'ici — la fonction $F(v, T)$ sera une fonction uniforme des variables v, T , dans toute l'étendue du plan qui correspond à des états observables du fluide. De plus, la manière dont elle se forme au moyen de la fonction $\Phi(P, T)$ montre que c'est une fonction analytique.

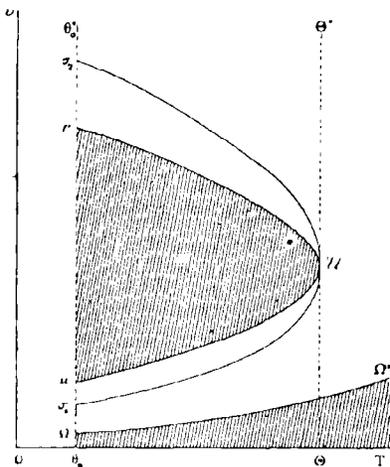


FIG. 37.

Lorsqu'on fait croître au-delà de toute limite la pression que supporte un liquide sans faire varier la température T de ce liquide, il n'est pas vraisemblable que le volume spécifique de ce liquide tende vers 0 ; il est à croire qu'il tend vers une limite inférieure positive, fonction de la température T , que nous désignerons par $\Omega(T)$; on peut en dire autant pour un gaz. Traçons, dans le plan des (T, v) (*fig. 37*), la courbe $\Omega\Omega'$, définie par l'équation $v = \Omega(T)$, qui donne, à chaque température T , la limite inférieure du volume spécifique du liquide ou du gaz.

Tout point du plan des (T, v) qui est situé dans la région non ombrée $\Omega' \Omega u \mathcal{O} Y_0'$ correspond à un et un seul état réalisable du fluide.

Les points situés dans la région ombrée ne correspondent à aucun état réalisable du fluide.

A tout point (T, v) de la première région correspond une fonction $F(v, T)$, analytique et uniforme dans toute cette région, représentant le potentiel thermodynamique interne de l'état du fluide auquel correspond ce point.

Cette proposition est une simple conséquence du principe d'Andrews et des diverses hypothèses faites au Chapitre précédent.

Nous allons maintenant y adjoindre la proposition suivante, qui constitue une nouvelle hypothèse :

PRINCIPE DE JAMES THOMSON. — La fonction analytique uniforme $F(v, T)$, qui est définie dans toute la partie du plan des (T, v) située au-dessus de la courbe $\Omega \Omega'$ et à droite de la courbe $u \mathcal{O} Y$, se prolonge, dans la région située à gauche de cette courbe $u \mathcal{O} Y$, par une fonction analytique uniforme des variables v et T , fonction que nous désignerons encore par $F(v, T)$.

Dans la région $u \mathcal{O} Y$, la fonction $F(v, T)$ ne représente plus le potentiel thermodynamique interne d'aucun état réalisable du fluide; nous conviendrons de dire qu'elle représente le potentiel thermodynamique interne de l'état idéal de James Thomson.

M. James Thomson n'a pas, en réalité, énoncé le principe précédent, mais seulement une de ses conséquences, que nous rencontrerons au prochain paragraphe.

Il n'est pas inutile d'insister sur le caractère qui distingue essentiellement le principe de continuité de James Thomson du principe de continuité d'Andrews. Ce dernier, sans doute, dépasse la portée de l'expérience; aucune expérience ne saurait décider si une fonction est ou non analytique; mais, du moins, est-ce un ensemble de lois expérimentales qui incite le théoricien à énoncer ce principe transcendant à l'expérience. Il n'en est pas de même du principe de James Thomson; pris isolément, celui-ci s'énonce par une proposition purement analytique, dépourvue de tout sens expérimental; seules, les conséquences indirectes que l'on obtient en combinant ce principe avec d'autres hypothèses sont susceptibles de prendre un sens physique.

§ 2. — *L'isotherme théorique.*

Considérons l'équation [Livre I, Chapitre v, égalité (39)]

$$(1) \quad \frac{\partial F(v, T)}{\partial v} = -P.$$

Si, dans cette équation, nous donnons à T et à v uniquement des valeurs qui correspondent à un état réalisable du fluide, sous l'une des formes liquide, vapeur ou gaz, nous obtenons l'équation de compressibilité et de dilatation du fluide; si, au contraire, nous y donnons à v et à T des valeurs qui correspondent à l'état idéal de James Thomson, nous obtenons une équation qui n'a plus aucun sens physique et que nous nommerons : *équation de compressibilité de l'état idéal de James Thomson.*

Supposons que, dans l'équation (1), nous donnions à T une valeur fixe, supérieure à θ_0 , et à v toutes les valeurs supérieures à $\Omega(T)$, c'est-à-dire toutes les valeurs qui correspondent soit à des états réels du corps, soit à l'état idéal de James Thomson; l'équation (1) représentera alors, dans le plan des (v, P), une courbe que nous nommerons, avec Clausius, *l'isotherme théorique relative à la température T.*

Étudions les particularités que présente l'isotherme théorique relative aux diverses températures.

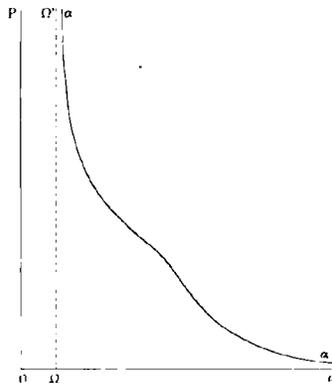


FIG. 38.

- 1° Supposons la température T supérieure à la température critique Θ .
 — Lorsque v, partant de $\Omega(T)$, croît au-delà de toute limite, le corps

ne cesse pas d'être en un état réel, l'état de gaz; la pression décroît sans cesse, et d'une manière continue, de l'infini à 0; on obtient une isotherme théorique telle que $\alpha\alpha'$ (fig. 38); cette courbe admet pour asymptote verticale la droite $\Omega\Omega'$ que représente l'équation $v = \Omega(T)$, et pour asymptote horizontale l'axe Ov .

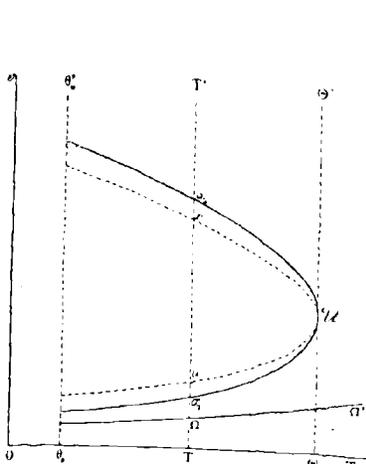


FIG. 39.

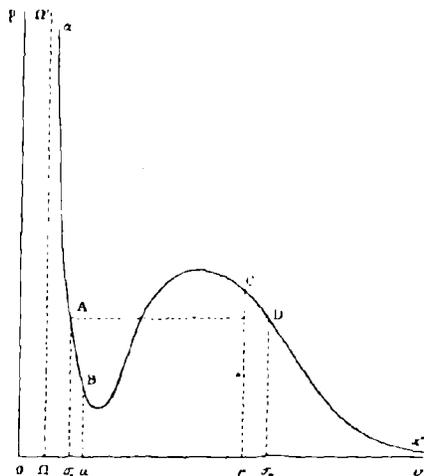


FIG. 40.

2° Supposons la température T inférieure à la température critique Θ .

— Faisons croître v d'une manière continue depuis $\Omega(T)$ jusqu'au-delà de toute limite.

Dans le plan des (T, v) (fig. 39), le point figuratif part de la position Ω , dont l'ordonnée $T\Omega$ est égale à $\Omega(T)$. Dans le plan des (v, P) (fig. 40), une branche de courbe αA vient de l'infini en s'éloignant, vers la droite, de l'asymptote dont l'équation est $v = \Omega(T)$.

Tant que, dans le plan des (T, v) , le point figuratif demeure au-dessous du point σ_1 (fig. 39), le corps est liquide et à l'état de véritable équilibre; la pression décroît de $+\infty$ à $\varpi(T)$, $\varpi(T)$ étant la tension de vapeur saturée à la température T . Dans le plan des (v, P) (fig. 40), on obtient une courbe αA qui descend de gauche à droite jusqu'au point A d'abscisse $\sigma_1(T)$ et d'ordonnée $\varpi(T)$; c'est la courbe de compressibilité du liquide à l'état de véritable équilibre.

Lorsqu'ensuite, dans le plan des (T, v) (fig. 39), le point figuratif monte du point σ_1 , d'ordonnée $\sigma_1(T)$, au point u , d'ordonnée $u(T)$, le corps est liquide et à l'état de faux équilibre; la pression diminue sans cesse de $\varpi(T)$ à $p(T)$; dans le plan des (v, P) (fig. 40), le point figuratif décrit

un segment de courbe AB, qui descend de gauche à droite; c'est la *courbe de compressibilité du liquide à l'état de faux équilibre*. Aux températures notablement inférieures au point critique, le liquide est très peu compressible, et la courbe que nous venons d'obtenir s'éloigne peu de l'asymptote $\Omega\Omega'$.

Supposons que le volume spécifique v continue à croître; dans le plan des (T, v) (*fig. 39*), le point figuratif s'élève de u à Y . Dans le plan des (v, P) (*fig. 40*), le point figuratif décrit un arc de courbe BC qui est la *courbe de compressibilité de l'état idéal de James Thomson*. L'ordonnée du point B est la quantité que nous avons désignée par $p(T)$; l'ordonnée du point C est la quantité que nous avons désignée par $\Pi(T)$; $p(T)$ étant inférieur à $\tau(T)$ et $\Pi(T)$ supérieur à $\tau(T)$, $p(T)$ est assurément inférieur à $\Pi(T)$; ainsi, le volume spécifique de l'état idéal de James Thomson ayant *crû* de u à Y , la pression a *crû* de $p(T)$ à $\Pi(T)$; par conséquent, *il existe des circonstances où le volume spécifique de l'état idéal de James Thomson croît en même temps que la pression*. S'il s'agissait d'un état réel du fluide, une semblable proposition équivaldrait [Livre I, Chapitre VIII, § 3] à celle-ci : Dans certaines circonstances, l'équilibre du fluide sous une pression donnée est un équilibre instable. L'état idéal de James Thomson n'étant pas un état réalisable du fluide, c'est seulement au sens figuré que nous pouvons dire : *L'équilibre du fluide, pris à l'état idéal de James Thomson et soumis à une pression uniforme, est instable dans certaines circonstances*.

Au point de vue géométrique, cette proposition équivaut à celle-ci : le long d'une partie de son parcours, la courbe BC monte de gauche à droite.

Lorsque, dans le plan des (T, v) (*fig. 39*), le point figuratif monte du point Y au point σ_2 , dont l'ordonnée est $\sigma_2(T)$, la pression décroît de la valeur $\Pi(T)$ à la valeur $\tau(T)$. Dans le plan des (v, P) (*fig. 40*), le point figuratif décrit un arc de courbe CD, qui descend de gauche à droite; c'est la *courbe de compressibilité de la vapeur à l'état de faux équilibre*.

Lorsque, dans le plan des (T, v) (*fig. 39*), le point figuratif s'élève du point σ_2 à l'infini, la pression décroît de $\tau(T)$ à 0; dans le plan des (v, P) , (*fig. 40*), le point figuratif décrit un arc de courbe illimité $D\alpha'$, qui descend sans cesse de gauche à droite et admet pour asymptote la droite Ov ; c'est la *courbe de compressibilité de la vapeur à l'état de véritable équilibre*.

L'isotherme théorique relative à la température T est ainsi décrite dans tout son parcours.

3° La température T est égale à la température critique Θ . — Pour toute

valeur de v autre que le volume critique \mathfrak{V} , le fluide se trouve dans un état réalisable homogène ; la pression diminue lorsque le volume spécifique croît ; donc, si l'on excepte le point C, d'abscisse \mathfrak{V} , d'ordon-

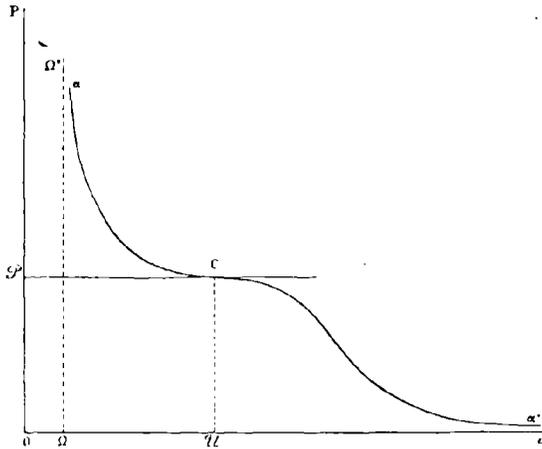


FIG. 41.

née \mathfrak{P} , l'isotherme théorique $\alpha\alpha'$ (fig. 41) descend de gauche à droite ; elle admet pour asymptotes la droite Ov et la droite $\Omega\Omega' = \Omega(\Theta)$.

Au point C (\mathfrak{V} , \mathfrak{P}), nous savons [Chapitre I, hypothèse VI] que $\frac{\partial v(P, T)}{\partial P}$ devient infini ; le coefficient angulaire de la tangente en C à la courbe $\alpha\alpha'$ est donc égal à 0, et la tangente en ce point est parallèle à Ov . Comme, d'ailleurs, en tout autre point de la courbe $\alpha\alpha'$ le coefficient angulaire de la tangente à cette courbe est négatif, ce coefficient est maximum au point C, qui est un point d'inflexion de la courbe.

D'où le théorème suivant

THÉORÈME DE SARRAU ⁽¹⁾. — *L'isotherme théorique relative à la température critique présente un point d'inflexion dont la tangente est parallèle à l'axe des volumes ; les coordonnées de ce point d'inflexion sont le volume critique et la pression critique.*

L'isotherme théorique relative à la température T se déforme lorsque la température T varie ; la variable T figurant analytiquement dans l'équation (1), cette déformation est continue ; l'isotherme relative à la température Θ forme la transition entre les isothermes relatives aux

⁽¹⁾ E. SARRAU, *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 639 ; 1882.

températures supérieures à Θ et les isothermes relatives aux températures inférieures à Θ . C'est cette dernière conséquence du deuxième principe de la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux, et non ce principe lui-même, qui a été énoncé par M. James Thomson⁽¹⁾.

§ 3. — *L'isotherme pratique.*

Clausius donne le nom d'*isotherme pratique* relative à la température T à la courbe que l'on obtient en réunissant tous les points qui figurent dans le plan des (v, P) , un *état réalisable* du fluide, état dans lequel le fluide se trouve, en outre, en *équilibre véritable*.

Aux températures T supérieures à la température critique Θ , l'isotherme pratique $\gamma\gamma'$ (fig. 42) coïncide avec l'isotherme théorique; à la température critique Θ , l'isotherme théorique et l'isotherme pratique forment également une même courbe $\beta\beta'$.

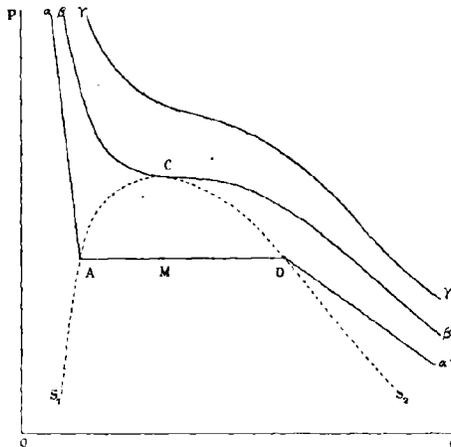


FIG. 42.

Il n'en est pas de même à une température T inférieure à la température critique Θ ; l'isotherme pratique emprunte seulement à l'isotherme théorique (fig. 40) les deux branches αA , $D\alpha'$; entre les points A et D , on ne peut tracer un segment dont les divers points représentent un

(1) J. THOMSON, *Proceedings of the Royal Society of London*, nov. 1871.

état réalisable où le fluide *homogène* soit en équilibre véritable; mais on peut relier le point A au point D par une ligne dont chaque point représente un état d'équilibre réalisable où le fluide est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur; un tel point aura pour abscisse le volume spécifique moyen du système, lequel est compris entre $\sigma_1(T)$ et $\sigma_2(T)$, et pour ordonnée la tension de vapeur saturée $\tau(T)$; le lieu de ces points est une droite, parallèle à Ov , reliant le point A au point D; cette droite complète l'isotherme pratique $\alpha AD\alpha'$.

Le lieu du point A est une courbe dont chaque point A a pour ordonnée une pression P et pour abscisse le volume spécifique $s_1(P)$ du liquide saturé sous la pression P; cette fonction $s_1(P)$ est reliée à la fonction $\sigma_1(T)$, étudiée au chapitre précédent par l'identité

$$s_1[\tau(T)] = \sigma_1(T).$$

De cette identité, on déduit :

$$\frac{\partial s_1(P)}{\partial P} \frac{d\tau(T)}{dT} = \frac{d\sigma_1(T)}{dT}.$$

Comme on a, d'ailleurs,

$$\frac{d\tau(T)}{dT} > 0, \quad \frac{d\sigma_1(T)}{dT} > 0,$$

on voit que l'on a

$$\frac{\partial s_1(P)}{\partial P} > 0.$$

La courbe lieu du point A monte constamment de gauche à droite, jusqu'au point C d'ordonnée \mathcal{P} et d'abscisse \mathcal{V} . En ce point, $\frac{d\tau(T)}{dT}$ tend vers une limite finie et positive, tandis que $\frac{d\sigma_1(T)}{dT}$ est infini et positif; $\frac{\partial s_1(P)}{\partial P}$ est donc infini et positif au point C; en ce point, la courbe AC a une tangente horizontale.

La courbe lieu du point D est une courbe dont chaque point D a pour ordonnée une pression P et pour abscisse le volume spécifique $s_2(P)$ de la vapeur saturée sous la pression P; cette fonction $s_2(P)$ est reliée à la fonction $\sigma_2(T)$, étudiée au Chapitre précédent, par l'identité

$$s_2[\tau(T)] = \sigma_2(T).$$

La courbe lieu du point D part du point C avec une tangente horizontale et descend constamment de gauche à droite ; on démontre cette proposition comme la proposition analogue relative à la branche AC.

Prenons un point, dans le plan des (v, P) , ayant pour abscisse le *volume spécifique moyen* u d'un système et pour ordonnée la pression P à laquelle ce système est soumis ; cherchons quels renseignements nous fournit la position de ce point figuratif.

Supposons le point (u, P) placé à l'intérieur de la courbe S_1CS_2 ; il est aisé de voir que le fluide en véritable équilibre ne peut être homogène. En effet, si le point (u, P) est intérieur à la courbe S_1CS_2 , il existe une température τ pour laquelle la tension de vapeur saturée est égale à P ; cette température est donnée par l'équation $P = \varpi(\tau)$.

La température T du système peut-elle être inférieure à τ ? Dans ce cas, le fluide serait à l'état homogène liquide ; son volume spécifique aurait pour valeur $u = v_1(P, T)$; il serait inférieur à $s_1(P) = v_1(P, \tau)$; le point figuratif serait à gauche de la courbe S_1C , ce qui est contraire à l'hypothèse.

La température T du système peut-elle être supérieure à τ ? Dans ce cas le fluide serait homogène à l'état de vapeur ou de gaz ; son volume spécifique aurait pour valeur $u = v_2(P, T)$ ou $u = v_3(P, T)$; il serait supérieur à $s_2(P) = v_2(P, \tau)$; le point figuratif serait à droite de la courbe CS_2 , ce qui est contraire à l'hypothèse.

On a donc nécessairement $T = \tau$; la pression P que supporte le système est la tension de vapeur saturée $\varpi(T)$ à la température à laquelle il est porté.

Le corps est-il entièrement liquide ? son volume spécifique moyen serait alors $s_1(P)$ et, contrairement à l'hypothèse, le point figuratif serait sur la ligne S_1C .

Le corps est-il entièrement en vapeur ? son volume spécifique moyen serait alors $s_2(P)$ et, contrairement à l'hypothèse, le point figuratif serait sur la ligne CS_2 .

Si donc le point figuratif (u, P) est à l'intérieur de la ligne S_1CS_2 , en M (*fig. 42*), le corps se compose d'une masse m_1 de liquide et d'une masse m_2 de vapeur ; par une démonstration semblable à celle qui a été donnée au Chapitre I, § 5, on prouverait que l'on a

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\overline{MA}}{\overline{MD}}.$$

Inversement, pour que le fluide en véritable équilibre soit partagé en

liquide et vapeur, il faut que le point figuratif soit intérieur à la courbe S_1CS_2 .

La pression, en effet, doit être égale à la tension de vapeur saturée à la température T du système, ce qui exige qu'elle soit inférieure à \mathcal{P} . Quant au volume spécifique moyen u , il a alors pour valeur $\frac{m_1 s_1(P) + m_2 s_2(P)}{m_1 + m_2}$ et est compris entre $s_1(P)$ et $s_2(P)$, en sorte que la proposition énoncée se trouve établie.

Tout point de l'isotherme $\beta C\beta'$ relative à la température Θ correspond à un état réalisable du fluide; en cet état, le fluide est en véritable équilibre et homogène; dès lors, les propositions précédentes nous montrent qu'aucun point de la courbe $\beta C\beta'$ ne se trouve à l'intérieur de la courbe S_1CS_2 .

Il en résulte que les deux lignes $\beta C\beta'$ et S_1CS_2 partagent le plan en quatre régions (*fig. 43*).

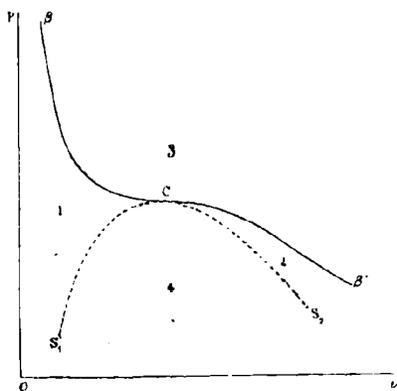


FIG. 43.

En tout point de la région 1, ou βCS_1 , il y a un état de véritable équilibre réalisable, où le fluide est *homogène et liquide*.

En tout point de la région 2, ou $\beta'CS_2$, il y a un état de véritable équilibre réalisable, où le fluide est *homogène et en vapeur*.

En tout point de la région 3, située au-dessus de la ligne $\beta C\beta'$, il y a un état de véritable équilibre réalisable, où le fluide est *homogène et gazeux*.

Enfin, en tout point de la région 4, située au-dessous de S_1CS_2 , il y a un état de véritable équilibre réalisable; le fluide y est *hétérogène*, en partie à l'état *liquide*, en partie à l'état de *vapeur*.

Ces indications permettraient de donner de la vaporisation sous

volume constant une théorie analogue à celle que nous avons développée au Chapitre I, § 5.

§ 4. — *Le théorème de Maxwell.*

Supposons que l'on connaisse l'équation (1), qui définit, à chaque température T , l'isotherme théorique relative à cette température; quels renseignements pouvons-nous tirer, relativement à l'étude de la vaporisation, de la connaissance de cette équation?

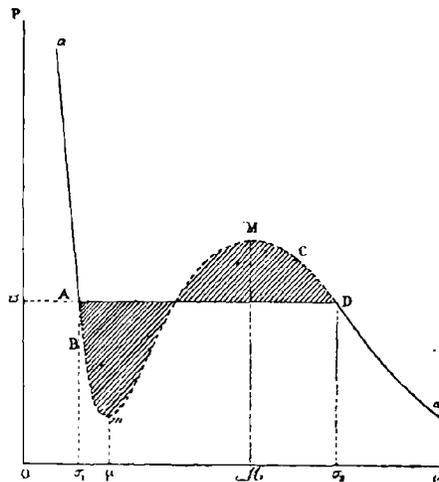


FIG. 44.

Connaissant l'isotherme théorique $\alpha ABCD\alpha'$ (fig. 44) relative à la température T , si l'on savait placer la droite AD , on connaîtrait :

- 1° La tension de vapeur saturée $\sigma(T)$, ordonnée commune des points A et D ;
- 2° Le volume spécifique $\sigma_1(T)$ du liquide saturé, abscisse du point A ;
- 3° Le volume spécifique $\sigma_2(T)$ de la vapeur saturée, abscisse du point D .

Ces éléments étant connus pour toute température T , la formule de Clapeyron et Clausius ferait connaître la chaleur de vaporisation, en sorte que l'on aurait toutes les données nécessaires pour étudier la vaporisation du système.

On voit par là combien serait importante une règle permettant de placer la droite AD lorsque l'on connaît l'isotherme théorique $\alpha ABCD\alpha'$.

Cette règle a été énoncée en 1875 par Maxwell (1); elle est la suivante :

THÉORÈME DE MAXWELL. — *L'aire qu'enveloppe le contour formé par la portion ABCD de l'isotherme théorique et par la portion rectiligne DA de l'isotherme pratique a pour valeur 0, si l'on en affecte de signe les différentes parties, suivant les règles du calcul intégral.*

Pour justifier cette règle, Clausius (2) suppose que l'on fasse parcourir au fluide le contour ABCDA, et il applique à cette modification la loi de J. Moutier (Livre I, Chapitre IV, § 3) relative aux cycles isothermiques réversibles ; la proposition précédente est alors immédiate.

Mais, comme une portion BC du trajet ABCD ne correspond à aucun état réalisable du fluide, cette démonstration peut laisser dans l'esprit quelques doutes; le raisonnement suivant montrera clairement que ce théorème est une conséquence nécessaire de l'hypothèse de James Thomson.

La tension de vapeur saturée à la température T, ϖ (T), est définie par l'équation

$$\Phi_1 [\varpi (T), T] = \Phi_2 [\varpi (T), T],$$

qui peut encore s'écrire, d'après la définition même du potentiel thermodynamique sous pression constante,

$$(2) F_1 [\sigma_1 (T), T] + \varpi (T) \sigma_1 (T) = F_2 [\sigma_2 (T), T] + \varpi (T) \sigma_2 (T).$$

Mais, d'après le principe de James Thomson, il existe une fonction analytique uniforme F (v, T) dont $F_1 [\sigma_1 (T), T]$, $F_2 [\sigma_2 (T), T]$ sont des valeurs particulières. On peut donc écrire

$$F_2 [\sigma_2 (T), T] - F_1 [\sigma_1 (T), T] = \int_{\sigma_1 (T)}^{\sigma_2 (T)} \frac{\partial F (v, T)}{\partial v} dv,$$

ou bien, en vertu de l'équation (1), qui est l'équation de l'isotherme théorique,

$$F_2 [\sigma_2 (T), T] - F_1 [\sigma_1 (T), T] = - \int_{ABCD} P dv.$$

(1) MAXWELL, *Nature*; 1875.

(2) CLAUDIUS, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. IX, p. 127; 1879; — *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXX, p. 378; 1883.

L'égalité (2) devient alors :

$$(3) \quad \int_{ABCD} P dv - \tau(T) [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] = 0,$$

égalité qui est l'expression analytique du théorème de Maxwell.

Cette règle peut encore s'énoncer de la manière suivante: *Entre la droite AD et la courbe ABCD, se trouve une aire close formée de plusieurs parties; soit \mathfrak{A}_1 la somme des aires partielles dont tous les points sont au-dessus de la droite AD; soit \mathfrak{A}_2 la somme des aires partielles dont tous les points sont au-dessous de la droite AD. La droite AD est placée de telle sorte que*

$$(4) \quad \mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_2.$$

Si la température T est inférieure au point critique, il existe assurément une droite AD qui satisfait à la condition (4).

En effet, nous avons vu que les parties non réalisables de l'isotherme théorique se composaient d'une courbe continue reliant le point B au point C; l'ordonnée $p(T)$ du point B est certainement inférieure à l'ordonnée $\Pi(T)$ du point C; il y a donc certainement, sur la courbe BC, un point m d'ordonnée plus petite que toutes les autres et un point M d'ordonnée plus grande que toutes les autres.

Si l'on mène la droite AD par le point m , on a

$$\mathfrak{A}_1 > 0, \quad \mathfrak{A}_2 = 0.$$

Si la droite AD s'élève d'une manière continue, \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 , varient d'une manière continue.

Si la droite AD atteint le point M, on a

$$\mathfrak{A}_1 = 0, \quad \mathfrak{A}_2 > 0.$$

Entre les deux positions extrêmes de la droite AD, il y en a assurément au moins une pour laquelle l'égalité (4) est vérifiée.

N'y aura-t-il qu'une seule position de la droite AD pour laquelle l'égalité (4) soit vérifiée?

Si l'isotherme théorique présente un seul point m d'ordonnée minimum et un seul point M d'ordonnée maximum, on sera assuré que l'équation (4) n'est vérifiée que pour une position de la droite AD; car, lorsque l'ordonnée de la droite AD variera, en croissant, de μm à ΠM , l'aire \mathfrak{A}_2 ira sans cesse en croissant et l'aire \mathfrak{A}_1 sans cesse en décroissant.

Nous admettrons qu'aux températures inférieures au point critique l'isotherme théorique ne présente qu'un seul point d'ordonnée minima et un seul point d'ordonnée maxima. Nous serons alors assurés que la règle de Maxwell détermine sans ambiguïté la tension de vapeur saturée relative à chaque température T.

Au point d'ordonnée maxima et au point d'ordonnée minima, la tangente à l'isotherme théorique est parallèle à l'axe Ov . Nous admettrons que ce sont là les seuls points où la tangente à l'isotherme théorique est parallèle à Ov . Il est clair alors que le théorème de Sarrau (p. 178) déterminera sans aucune ambiguïté les éléments critiques du fluide.

Si l'on a l'équation de l'isotherme théorique sous la forme

$$P = f(v, T),$$

les éléments critiques Θ , \mathcal{P} , \mathcal{V} , s'obtiendront en résolvant les équations

$$(5) \quad \begin{cases} f(\mathcal{V}, \Theta) = \mathcal{P}, \\ \frac{\partial f(\mathcal{V}, \Theta)}{\partial \mathcal{V}} = 0, \\ \frac{\partial^2 f(\mathcal{V}, \Theta)}{\partial \mathcal{V}^2} = 0. \end{cases}$$

§ 5. — Représentation géométrique du principe de James Thomson.

Prenons (fig. 43) l'isotherme théorique $\alpha AmD\alpha'$ relative à une température T, inférieure à Θ ; sur cette courbe se trouvent un point m dont l'ordonnée μm ou $p_1(T)$ est plus petite que toutes les autres, et un point M dont l'ordonnée $\mathfrak{M}M$ ou $\Pi_2(T)$ est plus grande que toutes les autres.

Si l'on fait varier la température T de telle façon qu'elle tende vers la température critique Θ , il est clair que les deux points m et M tendent vers une limite commune qui est le point de coordonnées $\mathcal{V}\mathcal{P}$.

Reprenons maintenant le plan des (T, P) (fig. 46),

À une température T, nous avons à considérer cinq pressions remarquables qui, rangées par ordre de grandeurs croissantes, se succèdent dans l'ordre suivant :

$$p_1(T), \quad p(T), \quad \varpi(T), \quad \Pi(T), \quad \Pi_4(T).$$

Si donc nous nous élevons sur une parallèle à OP, nous rencontrons

successivement les cinq courbes qui ont pour ordonnées respectives ces cinq pressions. Ces cinq courbes p_1C , pC , ωC , ΠC , Π_1C , passent toutes au point critique C , d'abscisse Θ et d'ordonnée \mathcal{P} .

Nous savons déjà que le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse du liquide, $\Phi_1(P, T)$, est une fonction analytique uniforme dans la région $\theta'_0 p C \Theta'$ du plan ; mais nous allons montrer maintenant que pC n'est pas, pour cette fonction, une coupure essentielle, et que cette fonction se prolonge analytiquement jusqu'à la ligne p_1C .

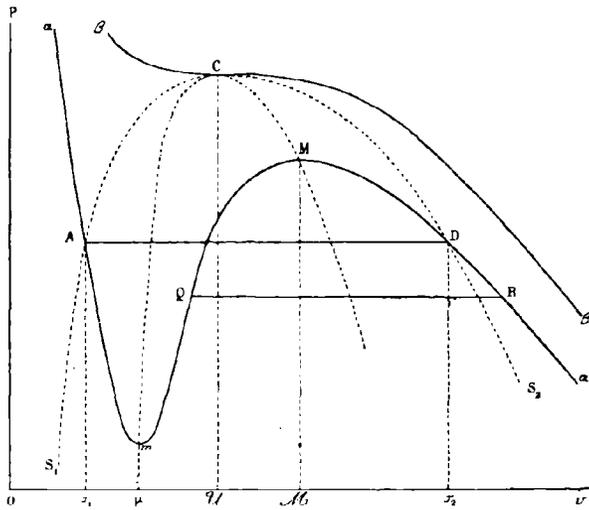


FIG. 45.

L'abscisse v d'un point de l'arc am de l'isotherme $amM\alpha'$ est une fonction analytique uniforme de P et de T ; pour les valeurs de P supérieures à $p(T)$, cette fonction est le volume spécifique $v_1(P, T)$ du liquide sous la pression P , à la température T ; pour les pressions comprises entre $p(T)$ et $p_1(T)$, désignons-la encore par $v_1(P, T)$; cette fonction analytique uniforme de P et de T est définie dans toute la région $\theta'_0 p_1 C \Theta'$.

Considérons l'expression

$$F(v, T) + Pv,$$

où $F(v, T)$ est une fonction analytique et uniforme ; remplaçons y T, P , par les coordonnées d'un point quelconque de la région $\theta'_0 p_1 C \Theta'$, et v par $v_1(P, T)$; nous obtiendrons une fonction analytique uniforme des variables P, T , définie dans toute la région $\theta'_0 p_1 C \Theta'$; or, il est évident

que dans le région $\theta'_0 p C \theta'$ cette fonction coïncide avec celle que nous avons désignée par le symbole $\Phi_1(P, T)$; la fonction $\Phi_1(P, T)$ se prolonge donc analytiquement dans le domaine $p C p_1$.

Dans ce domaine, on a

$$v_1(P, T) > 0, \quad \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P} < 0.$$

On a aussi

$$\Phi_1(P, T) = F[v_1(P, T), T] + P v_1(P, T)$$

et

$$\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P = 0,$$

ce qui donne

$$\frac{\partial \Phi_1(P, T)}{\partial P} - v_1(P, T) > 0,$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_1(P, T)}{\partial P^2} = \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P} < 0.$$

La courbe représentée dans le plan des (P, Z) par l'équation

$$z = \Phi_1(P, T)$$

est donc une courbe $p'_1 L$ (*fig. 47*) qui monte de gauche à droite en tournant sa concavité vers l'axe OP ; cette courbe part du point p'_1 ,

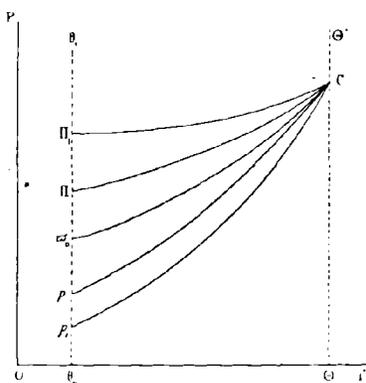


FIG. 46.

d'abscisse $Op_1 = p_1(T)$ et se prolonge indéfiniment vers la droite; la ligne $p'L$, qui représente (*fig. 29*) le potentiel thermodynamique du liquide réel, est une portion de la ligne $p'_1 L$.

La fonction $\Phi_2(P, T)$ est, nous le savons déjà, une fonction analytique uniforme des variables P et T dans le domaine $\theta_0 \Pi C \Theta$; mais, en raisonnant comme nous venons de le faire, nous prouverons que la ligne ΠC n'est pas, pour la fonction $\Phi_2(P, T)$, une coupure essentielle; que cette fonction se prolonge analytiquement au-delà de la ligne ΠC jusqu'à la ligne $\Pi_1 C$. La ligne $z = \Phi_2(P, T)$ touche en V la ligne Oz ; elle monte de gauche à droite, en tournant constamment sa concavité vers OP , jusqu'au point Π'_1 , d'abscisse $O\Pi_1 = \Pi_1(T)$. Elle rencontre la ligne $p'_1 L$ au point σ' , d'abscisse $O\sigma = \sigma(T)$. La ligne $V\Pi'$ (*fig. 29*), qui a pour ordonnée le potentiel thermodynamique sous pression constante de la vapeur réelle est une portion de la ligne $V\Pi'_1$.

L'abscisse v d'un point de l'arc mM de l'isotherme théorique relative à la température T ($T < \Theta$) est une fonction analytique uniforme de P et de T , fonction que nous désignerons par $v_1(P, T)$. Cette fonction de P et de T est définie uniquement dans le domaine $p_1 C \Pi_1$ (*fig. 46*).

Si, dans l'expression

$$F(v, T) + Pv,$$

nous remplaçons v par $v_1(P, T)$, nous obtenons une fonction analytique

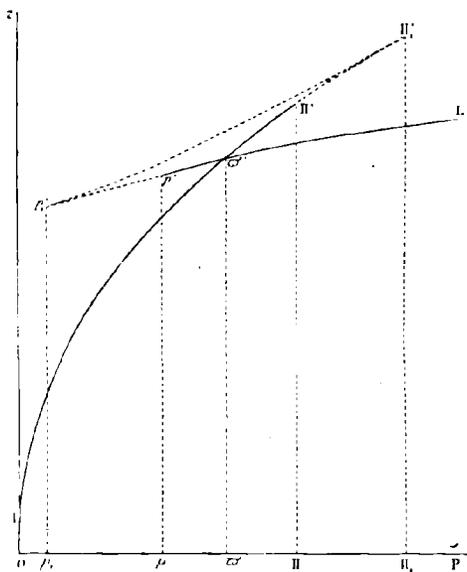


FIG. 47.

uniforme des variables $P, T, \Phi_4(P, T)$, qui est définie uniquement dans la région $p_1 C \Pi_1$. Cette fonction n'est le potentiel thermodyna-

mique sous pression constante d'aucun état réalisable du système; elle correspond seulement à des états fictifs, à la forme idéale imaginée par M. James Thomson.

Nous allons tracer, dans le plan des (P, z) , la courbe

$$z = \Phi_4(P, T).$$

Nous savons que tous les points de cette courbe correspondent à des pressions comprises entre p_1 et Π_1 .

Pour $P = p_1$, on a $v_4(P, T) = v_1(P, T)$ et, par conséquent,

$$\Phi_4(P, T) = \Phi_1(P, T);$$

l'arc de courbe considéré part donc du point p'_1 (fig. 47).

Pour $P = \Pi_1$, on a $v_4(P, T) = v_2(P, T)$ et, par conséquent, $\Phi_4(P, T) = \Phi_2(P, T)$; l'arc de courbe considéré arrive donc au point Π'_1 .

La ligne $p'_1\Pi'_1$ ne rencontre pas la ligne p'_1L hors du point p'_1 , ni la ligne VII'_1 hors du point Π'_1 .

En effet, pour que les lignes $p'_1\Pi'_1$, VII'_1 aient un point commun, hors le point Π'_1 , il faudrait que l'on ait, pour une pression différente de Π_1 ,

$$\Phi_4(P, T) = \Phi_2(P, T).$$

Supposons cette condition réalisée pour une certaine pression P ; sur les arcs mM , Mz' (fig. 45) marquons les points Q , R , qui ont pour ordonnée P ; il suffirait de reprendre la démonstration qui nous a servi à établir le théorème de Maxwell pour obtenir l'égalité

$$\text{Aire QMR} = 0,$$

qui est une absurdité évidente

On démontrerait de même que les lignes $p'_1\Pi'_1$, p'_1L ne peuvent se rencontrer hors le point p'_1 .

Les égalités

$$\begin{aligned} \Phi_4(P, T) &= F(v, T) + Pv, \\ \frac{\partial F(v, T)}{\partial v} + P &= 0 \end{aligned}$$

donnent

$$\frac{\partial \Phi_4(P, T)}{\partial P} = v_4(P, T).$$

$v_4(P, T)$ est positif pour toutes les valeurs de P comprises entre p_1 et Π_1 ; lorsque P croît de p_1 à Π_1 , $v_4(P, T)$ croît sans cesse de la valeur

$v_1(p_1, T)$ à la valeur $v_2(\Pi_1, T)$. La ligne $p'_1\Pi'_1$ monte donc sans cesse de gauche à droite en tournant sa convexité vers OP ; elle touche en p'_1 la ligne p'_1L et en Π'_1 la ligne $V\Pi'_1$.

Ainsi, à une température T inférieure à la température critique Θ , les trois courbes

$$z = \Phi_1(P, T),$$

$$z = \Phi_2(P, T),$$

$$z = \Phi_4(P, T),$$

présentent la disposition indiquée en la figure 47. Elles représentent la valeur du potentiel thermodynamique sous pression constante du fluide, pris en chacune des trois formes qu'il peut présenter : liquide, vapeur, état idéal de James Thomson.

La ligne $\varpi'L$ se réfère au liquide à l'état de véritable équilibre ;

La ligne $\varpi'V$ se réfère à la vapeur à l'état de véritable équilibre ;

La ligne $\varpi'p'$ au liquide à l'état de faux équilibre ;

La ligne $\varpi'\Pi'$ à la vapeur à l'état de faux équilibre ;

Enfin, la ligne pointillée $p'_1\Pi'_1\Pi'$ à l'état idéal de M. James Thomson.

Lorsque la température tend vers la température critique Θ , l'espace triangulaire $\varpi'p'_1\Pi'_1$ tend à se réduire à un point ; l'angle des deux courbes $V\varpi'$, $\varpi'L$ tend vers 0, et la figure tend à prendre la disposition de la figure 28, qui se rapporte aux températures supérieures à la température critique.

CHAPITRE III

L'ÉQUATION DE COMPRESSIBILITÉ DES FLUIDES

§ 1. — *L'équation de compressibilité des fluides.*

Le principe de James Thomson et le théorème de Maxwell nous montrent qu'il serait d'une haute importance de connaître l'expression analytique de la relation qui existe entre la température T , le volume spécifique v d'un fluide, et la pression P qui le maintient en équilibre sous le volume spécifique v , à la température T .

Guidé par la forme des isothermes, M. Van der Waals (1) avait proposé d'écrire l'équation d'équilibre des fluides sous la forme

$$(1) \quad P = \frac{R\Sigma T}{v - \Omega} - \frac{K}{v^2}.$$

R , Σ , Ω , K sont des constantes; la constante R a la valeur définie dans l'étude des gaz parfaits; Σ est le volume spécifique, dans les conditions normales de température et de pression, du gaz supposé [parfait; Ω est la valeur limite vers laquelle tend le volume spécifique v , lorsque la pression P croît au-delà de toute limite; cette dernière constante, qui porte le nom de *covolume*, remplace ici la fonction $\Omega(T)$ que nous avons considérée au Chapitre II.

La forme (1) de la condition d'équilibre ne conduit pas toujours à des résultats satisfaisants; aussi Clausius a-t-il proposé une forme plus compliquée qui est la suivante:

$$(2) \quad P = \frac{R\Sigma T}{v - \Omega} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2},$$

$f(T)$ étant une certaine fonction de T et β une constante positive.

(1) VAN DER WAALS, *Over de Continuïteit...*; Leyde, 1873.

Diverses formes ont été proposées pour cette fonction $f(T)$. Dans ses premières recherches, relatives à l'acide carbonique, Clausius (1) a posé $f(T) = \frac{K}{T}$, K étant une constante. M. Sarrau (2) a vérifié la relation qui résulte de ce choix particulier de $f(T)$ à l'aide des expériences très étendues de M. Amagat (3), dans lesquelles la température a varié de 15° C. à 100° C., et la pression de 25 mètres à 300 mètres de mercure; il résulte de ces vérifications que l'équation représente la compressibilité des gaz étudiés (H, Az, O, CO², CH⁴, C²H⁴) avec une exactitude suffisante.

Plus tard, Clausius (4), a proposé pour $f(T)$ la forme

$$f(T) = AT^n - BT,$$

A, B, n étant trois constantes; il s'est servi de cette forme pour représenter les propriétés de l'éther et de l'eau.

M. A. Batelli (5) a employé, pour représenter les propriétés de la vapeur d'éther, la fonction $f(T) = AT^m - BT^n$, où A, B, m, n , sont des constantes.

Dans ce qui va suivre, nous éviterons de particulariser la fonction $f(T)$.

Nous supposons seulement, au présent paragraphe, que le rapport $\frac{f(T)}{T}$ tend vers 0 lorsque la température croît au-delà de toute limite.

De cette hypothèse, il résulte que, pour les valeurs très élevées de la température, le second terme de l'équation (2) est négligeable devant le premier et que l'équation (2) devient sensiblement

$$(3) \quad P = \frac{R\Sigma T}{v - \Omega},$$

qui ne diffère de l'équation de compressibilité des gaz parfaits que par la présence du covolume Ω .

Si, en même temps que la température est très élevée, la pression

(1) R. CLAUSIUS, *Wiedemann's Annalen*, t. IX, p. 127; 1879. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXX, p. 358; 1883.

(2) E. SARRAU, *Comptes Rendus*, t. CI, p. 1148; 1885.

(3) Les recherches de M. Amagat touchant la compressibilité des fluides sont réunies dans un Mémoire publié aux *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIX; 1893.

(4) R. CLAUSIUS, *Wiedemann's Annalen*, t. XIV, p. 692; 1881; — *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXX, p. 448; 1883.

(5) A. BATELLI, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXV, p. 38; 1892.

n'est pas très grande, cas auquel le volume spécifique v est très grand, on peut négliger le covolume Ω devant le volume spécifique v et l'équation (3) se réduit aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Mais, si la température très élevée est accompagnée d'une pression très considérable, comme il arrive dans les explosions, v est petit, et il faut tenir compte du covolume Ω , qui jouera ainsi un rôle important dans les calculs relatifs aux explosifs.

Au moyen des expériences de M. Amagat, M. E. Sarrau (1) a déterminé la valeur du covolume Ω pour quelques gaz; voici ces valeurs, en décimètres cubes par gramme, accompagnées des valeurs de $\frac{\Omega}{\Sigma}$:

	Ω	$\frac{\Omega}{\Sigma}$
Hydrogène	9,900	0,000887
Azote	1,083	0,001359
Oxygène	0,621	0,000890
Formène	1,522	0,001091
Acide carbonique	0,439	0,000866
Éthylène	0,970	0,000967

§ 2. — Détermination des éléments critiques.

Ce qui va suivre est indépendant de toute hypothèse touchant la fonction $f(T)$.

L'équation d'équilibre (2) étant connue, il est facile d'en déduire, par le théorème de M. E. Sarrau (Chapitre II, § 2), les éléments critiques du fluide considéré; supposons, en effet, que l'équation d'équilibre ait la forme

$$P = \varphi(v, T);$$

les éléments critiques s'obtiendront en résolvant les trois équations [Chapitre II, équations (5)]

$$\begin{aligned} \varphi(v, \theta) &= \mathcal{F}, \\ \frac{\partial \varphi(v, \theta)}{\partial v} &= 0, \\ \frac{\partial^2 \varphi(v, \theta)}{\partial v^2} &= 0. \end{aligned}$$

(1) E. SARRAU, *Comptes Rendus*, t. XCIV, pp. 639, 718 et 8 1882

Moyennant la forme (2) de la condition d'équilibre, ces équations deviennent

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R\Sigma\Theta}{v - \Omega} - \frac{f(\Theta)}{(v + \beta)^2} = \Phi, \\ \frac{R\Sigma\Theta}{(v - \Omega)^2} - \frac{2f(\Theta)}{(v + \beta)^3} = 0, \\ \frac{R\Sigma\Theta}{(v - \Omega)^3} - \frac{3f(\Theta)}{(v + \beta)^4} = 0. \end{array} \right.$$

Il est aisé de résoudre ces équations ; si l'on pose

$$(5) \quad \gamma = \Omega + \beta,$$

elles donnent

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} v = \Omega + 2\gamma, \\ \frac{\Theta}{f(\Theta)} = \frac{8}{27} \frac{1}{R\Sigma\gamma}, \\ \Phi = \frac{1}{8} \frac{R\Sigma\Theta}{\gamma}. \end{array} \right.$$

§ 3. — *L'équation réduite.*

Le calcul de l'un des trois éléments P, v, T, lorsque l'on connaît les deux autres, est possible toutes les fois que l'équation (2) est complètement connue, mais, dans certains cas, il se présente comme peu aisé ; c'est ce qui arrive, en particulier, pour le calcul que l'on a le plus souvent à faire dans la pratique, le calcul de v en fonction de P et de T ; il exige la résolution d'une équation du troisième degré.

Clausius a montré ⁽¹⁾ que, par un changement de variables convenable, l'équation (2) était ramenée à une équation à trois inconnues, *la même pour tous les fluides* ; la résolution de cette *équation réduite* peut alors se faire au moyen de tables calculées une fois pour toutes.

Les nouvelles variables que nous prendrons seront les rapports des valeurs des quantités

$$\frac{P}{R\Sigma T}, \quad v - \Omega, \quad \frac{R\Sigma T}{f(T)}$$

(1) R. CLAUSIUS, *Wiedemann's Annalen* t. XIV, p. 279 ; 1881. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXX, p. 433 ; 1883.

aux valeurs que prennent ces mêmes quantités au point critique. Nous poserons donc

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{\frac{P}{R\Sigma T}}{\frac{p}{R\Sigma\Theta}}, \\ y = \frac{v - \Omega}{v - \Omega'}, \\ z = \frac{\frac{R\Sigma T}{f(T)}}{\frac{R\Sigma\Theta}{f(\Theta)}}. \end{array} \right.$$

En vertu des égalités (6), qui déterminent les éléments critiques, les égalités (7) deviendront

$$(7 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{R\Sigma T} = \frac{1}{8\gamma} x, \\ v - \Omega = 2\gamma y, \\ \frac{R\Sigma T}{f(T)} = \frac{8}{27\gamma} z. \end{array} \right.$$

Lorsque l'on connaîtra les valeurs des constantes Σ , Ω , β , et la forme de la fonction $f(T)$, ces équations permettront sans peine de passer de l'un des systèmes de variables

$$\begin{array}{ccc} P, & v, & T, \\ x, & y, & z, \end{array}$$

à l'autre.

Mais, d'autre part, moyennant les égalités (5) et 7 bis), l'équation (2) devient

$$(8) \quad x = \frac{4}{y} - \frac{27}{z(1 + 2y)^2}.$$

Cette équation, dont les coefficients, purement numériques, sont les mêmes pour tous les fluides, est l'équation réduite.

M. R. Mollier (1), faisant usage de cette équation, a donné des tables qui font connaître pour des températures comprises entre -20° C. et $+150^{\circ}$ C. et pour des pressions comprises entre 20 kilogrammes et 150 kilogrammes par centimètre carré, le volume spécifique de l'acide carbonique.

(1) R. MOLLIER, *Zeitschrift für die gesammte Kälte-Industrie*, t. III; 1896.

§ 4. — *Calcul de la tension de vapeur saturée et des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée.*

Si l'on connaît la forme analytique (2) de l'équation de compressibilité, on pourra, au moyen du théorème de Maxwell, déterminer à chaque température T inférieure à la température critique la tension de vapeur saturée ϖ (T), le volume spécifique σ_1 (T) du liquide saturé, et le volume spécifique σ_2 (T) de la vapeur saturée.

Le théorème de Maxwell s'exprime en effet par l'égalité (3) du Chapitre II, qui devient, en vertu de l'égalité (2) du présent Chapitre,

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \left[\frac{R\Sigma T}{v - \Omega} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2} \right] dv - \varpi (\sigma_2 - \sigma_1) = 0,$$

ou bien

$$(9) \quad R\Sigma T \log \frac{\sigma_2 - \Omega}{\sigma_1 - \Omega} + f(T) \left[\frac{1}{\sigma_2 + \beta} - \frac{1}{\sigma_1 + \beta} \right] - \varpi (\sigma_2 - \sigma_1) = 0.$$

Jointe aux deux équations

$$(10) \quad \begin{cases} \varpi = \frac{R\Sigma T}{\sigma_1 - \Omega} - \frac{f(T)}{(\sigma_1 + \beta)^2}, \\ \varpi = \frac{R\Sigma T}{\sigma_2 - \Omega} - \frac{f(T)}{(\sigma_2 + \beta)^2}, \end{cases}$$

que nous écrivons *symboliquement* pour exprimer que σ_1, σ_2 , sont la plus petite et la plus grande des trois valeurs du volume spécifique du fluide sous la pression ϖ , à la température T (la valeur intermédiaire correspondant à l'état idéal de James Thomson) l'équation (9) détermine $\varpi, \sigma_1, \sigma_2$, en fonctions de T.

Soient ξ, η_1, η_2 , les valeurs des variables x, y , qui correspondent aux valeurs $\varpi, \sigma_1, \sigma_2$ de P et de v.

Nous aurons, en vertu des égalités (7 bis),

$$(11) \quad \begin{cases} \frac{\varpi}{R\Sigma T} = \frac{1}{8\gamma} \xi, \\ \sigma_1 - \Omega = 2\gamma\eta_1, \\ \sigma_2 - \Omega = 2\gamma\eta_2, \\ \frac{R\Sigma T}{f(T)} = \frac{8}{27\gamma} x. \end{cases}$$

Ces équations fourniront aisément les valeurs de σ , σ_1 , σ_2 , qui correspondent à une certaine température T, lorsqu'on saura déterminer les valeurs de ξ , τ_1 , τ_2 , qui correspondent à une valeur donnée de z ; or, en vertu des égalités (9), (10), (11), les valeurs de ξ , τ_1 , τ_2 , qui correspondent à une valeur donnée de z sont déterminées par les équations

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{27}{8z} \left(\frac{1}{1+2\tau_1} - \frac{1}{1+2\tau_2} \right) - \frac{\xi}{4} (\tau_2 - \tau_1) = 0, \\ \frac{4}{\tau_1} - \frac{27}{z(1+2\tau_1)^2} = \xi, \\ \frac{4}{\tau_2} - \frac{27}{z(1+2\tau_2)^2} = \xi. \end{array} \right.$$

Les deux dernières sont des équations *symboliques*, exprimant que τ_1 , τ_2 , sont la plus petite et la plus grande des trois valeurs de τ qui correspondent à un système de valeurs de ξ , z .

Ces équations (12) sont indépendantes de la nature du fluide considéré. On pourra donc construire des tables donnant, pour chaque valeur de z , les valeurs de ξ , τ_1 , τ_2 . Il sera ensuite facile, lorsqu'on connaîtra les valeurs de Σ , Ω , β , et la forme de la fonction $f(T)$ qui conviennent à un corps, de déduire des équations (11) et des tables dont nous venons de parler la tension de vapeur saturée σ , le volume spécifique du liquide saturé σ_1 et le volume spécifique de la vapeur saturée σ_2 relatifs à chaque température T.

Les tables que donnent les valeurs de ξ , τ_1 , τ_2 , en fonctions de z , ont été calculées par Clausius (1).

§ 3. — Les états correspondants.

Tout ce qui précède est établi dans l'hypothèse où l'équation de compressibilité et de dilatation a la forme (2) indiquée par Clausius. Supposons maintenant que cette équation ait la forme plus simple (1), proposée par M. Van der Waals.

Nous avons, dans ce cas,

$$(13) \quad f(T) = K, \quad \beta = 0.$$

(1) R. CLAUSIUS, *Wiedmann's Annalen*. Bd XIV, p. 279 et 692; 1881. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXX, p. 435 et p. 451; 1883. Dans les tables de Clausius, z se nomme \mathfrak{z} ; ξ se nomme $\frac{\Pi}{\Pi_c}$; σ_1 se nomme $\frac{w}{w_c}$; σ_2 se nomme $\frac{W}{W_c}$.

Les égalités (5) et (6) nous donnent, en général,

$$\vartheta = 3\Omega + 2\beta.$$

Ici, cette égalité se réduit à

$$(14) \quad \vartheta = 3\Omega.$$

Le volume critique est le triple du covolume.

D'ailleurs, le covolume Ω est la limite inférieure des valeurs que peut prendre le volume spécifique du fluide; si donc on désigne par V la plus petite valeur observée du volume spécifique, on a

$$V > \Omega$$

et l'inégalité précédente peut s'écrire

$$\vartheta < 3V.$$

Le volume critique d'un fluide est inférieur au triple du plus petit volume spécifique que l'on ait observé en étudiant ce fluide.

M. Mathias (1) a vérifié cette loi pour un grand nombre de corps; elle est précieuse en ce qu'elle fournit immédiatement, pour un liquide dont on connaît la densité, une limite supérieure du volume critique.

Moyennant les égalités (13) et (14), les égalités (7) deviennent

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{P}{\vartheta} \frac{\Theta}{T} \\ y = \frac{1}{2} \left(3 \frac{v}{\vartheta} - 1 \right), \\ z = \frac{T}{\Theta}, \end{array} \right.$$

et l'équation d'équilibre (8) prend la forme

$$(16) \quad \frac{P}{\vartheta} \frac{\Theta}{T} = \frac{8}{3 \frac{v}{\vartheta} - 1} - \frac{3}{\Theta} \left(\frac{v}{\vartheta} \right)^2.$$

(1) E. MATHIAS, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. V, F (1891) et t. VI, M; 1892.

Considérons divers fluides F, F', \dots

Soient $\Theta, \Phi, \mathcal{V}$, les éléments critiques du premier ;

$\Theta', \Phi', \mathcal{V}'$, les éléments critiques du second ; ...

Portons ces gaz à des températures respectives T, T', \dots , telles que l'on ait

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{T'}{\Theta'} = \dots,$$

ce que nous exprimerons en disant que les températures T, T', \dots sont *correspondantes*.

Soumettons ces gaz à des pressions respectives P, P', \dots , telles que l'on ait

$$\frac{P}{\Phi} = \frac{P'}{\Phi'} = \dots,$$

ce que nous exprimerons en disant que les pressions P, P', \dots , sont *correspondantes*.

Ces gaz auront des volumes spécifiques v, v', \dots , et l'équation (16) montre que l'on aura

$$\frac{v}{\mathcal{V}} = \frac{v'}{\mathcal{V}'} = \dots$$

Ces égalités sont exprimées par le théorème suivant :

A des températures correspondantes et sous des pressions correspondantes, tous les gaz qui sont soumis à la loi de M. Van der Waals ont des volumes spécifiques correspondants.

En vertu des égalités (15), on a

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \frac{\frac{\sigma}{\Phi}}{\Theta}, \\ \eta_1 = \frac{1}{2} \left(3 \frac{\sigma_1}{\mathcal{V}} - 1 \right), \quad \eta_2 = \frac{1}{2} \left(3 \frac{\sigma_2}{\mathcal{V}} - 1 \right), \\ z = \frac{T}{\Theta}. \end{array} \right.$$

Or, les relations qui existent entre la variable z et les fonctions ξ, η_1, η_2 , sont les mêmes pour tous les fluides. Nous obtenons donc sans peine la proposition suivante :

Considérons plusieurs fluides F, F', F'', \dots , soumis à la loi d'équilibre indiquée par M. Van der Waals, à des températures respectives T, T', T'', \dots , qui sont correspondantes :

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{T'}{\Theta'} = \frac{T''}{\Theta''} = \dots$$

A ces températures, 1° les tensions de vapeur saturée de ces fluides sont correspondantes :

$$\frac{\sigma}{\Phi} = \frac{\sigma'}{\Phi'} = \frac{\sigma''}{\Phi''} = \dots;$$

2° Les volumes spécifiques des liquides saturés sont correspondants :

$$\frac{\sigma_1}{\Theta} = \frac{\sigma'_1}{\Theta'} = \frac{\sigma''_1}{\Theta''} = \dots;$$

3° Les volumes spécifiques des vapeurs saturées sont correspondants :

$$\frac{\sigma_2}{\Theta} = \frac{\sigma'_2}{\Theta'} = \frac{\sigma''_2}{\Theta''} = \dots$$

Les divers théorèmes énoncés au présent paragraphe sont dus à M. Van der Waals; l'approximation avec laquelle ils représentent les faits d'expérience est du même ordre que celle avec laquelle l'équation (1) exprime les lois de compressibilité et de dilatation des fluides étudiés; M. Van der Waals (1) a montré que, dans un grand nombre de cas, les tensions de vapeur saturée obéissaient assez exactement au théorème de correspondance que nous venons d'énoncer; M. É. Mathias (2) a fait une constatation analogue pour les volumes spécifiques de liquide saturé et de la vapeur saturée.

Considérons, pour un fluide F , dont les éléments critiques sont Θ, Θ, Φ , l'isotherme théorique relative à la température T :

$$P = \varphi(v, T).$$

Prenons ensuite un second fluide F' , dont les éléments critiques sont

(1) VAN DER WAALS. — *Koninklijke Akademie van Wetenschappen* (Amsterdam, 1880). — *Die continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes* (publié par F. Roth), Chapitre XII (Leipzig, 1881).

(2) É. MATHIAS. — *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. V, F (1891), — t. VI, M (1892).

Θ' , \mathcal{V}' , \mathcal{Q}' . Considérons la température T' , correspondante à la température T :

$$T' = \frac{\Theta'}{\Theta} T$$

et l'isotherme théorique du fluide F' relativement à cette température T' ,

$$P' = \varphi'(v', T').$$

Nous savons, par les théorèmes précédents, que si, dans cette équation, nous faisons $v' = \frac{\mathcal{V}'}{\mathcal{V}} v$, nous trouverons $P' = \frac{\mathcal{Q}'}{\mathcal{Q}} P$. En d'autres termes, *l'isotherme théorique du fluide F relative à la température T , deviendra superposable à l'isotherme théorique du fluide F' , relative à la température T' , correspondante de la température T , si l'on réduit dans des rapports convenables l'abscisse et l'ordonnée de chaque point de la première.*

M. Amagat ⁽¹⁾ a vérifié que cette proposition s'appliquait très exactement à l'air, à l'acide carbonique, à l'éthylène et à l'éther dans toute l'étendue du domaine qu'ont exploré les expériences.

(1) E. H. AMAGAT. *Comptes Rendus*, t. CXXIII, p. 30 et p. 83; 1896.

CHAPITRE IV

LES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES FLUIDES

Nous avons vu (Livre I, Chapitre v, § 2) que, pour achever l'étude thermodynamique d'un fluide dont on connaît l'équation de compressibilité et de dilatation, il suffisait de déterminer par l'expérience la valeur de la chaleur spécifique sous volume constant de ce fluide pour toute valeur de la température et pour une valeur particulière du volume spécifique; ou bien encore de déterminer par l'expérience la valeur de la chaleur spécifique sous pression constante de ce fluide pour toute valeur de la température et pour une valeur particulière de la pression.

Il est facile de voir que ces deux renseignements expérimentaux sont équivalents lorsque l'on connaît la loi de compressibilité et de dilatation du fluide; cette loi, en effet, peut se mettre sous les deux formes

$$(1) \quad P = \varphi(v, T),$$

$$(2) \quad v = \psi(P, T),$$

et l'on a l'égalité [Livre I, Chapitre I, égalité (21)]

$$C - c = l(v, T) \frac{\partial \psi(P, T)}{\partial T},$$

ainsi que l'égalité [Livre I, Chapitre v, égalité (14)]

$$l(v, T) = \frac{T}{E} \frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T},$$

qui donnent l'égalité

$$(3) \quad C - c = \frac{T}{E} \frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T} \frac{\partial \psi(P, T)}{\partial T}.$$

Lorsque les seconds membres des égalités (1) et (2) sont connus, cette égalité (3) permet de déduire l'une de l'autre les expressions des deux fonctions $C(P, T)$, $c(v, T)$.

Supposons que, dans l'égalité (2), on regarde P comme une fonction de v et de T définie par l'égalité (4), et différencions l'égalité (2) par rapport à T ; nous obtenons l'identité

$$\frac{\partial \psi(P, T)}{\partial T} + \frac{\partial \psi(P, T)}{\partial P} \frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T} = 0.$$

Dans l'égalité (3), remplaçons $\frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T}$ par son expression déduite de cette identité et, au symbole $\psi(P, T)$, substituons désormais le symbole $v(P, T)$; nous aurons la nouvelle égalité

$$(4) \quad C - c = -\frac{T}{E} \frac{\left[\frac{\partial v(P, T)}{\partial T} \right]^2}{\frac{\partial v(P, T)}{\partial P}},$$

qui va nous être utile.

Considérons la fonction $F(v, T)$, analytique et uniforme dans toute la région du plan des (T, v) qui correspond soit à un état réalisable du fluide, soit à l'état idéal de James Thomson. Cette fonction étant supposée analytique au voisinage de tous les points du plan, même au voisinage du point (Θ, \mathcal{O}) , ses dérivées partielles de tous les ordres sont finies et continues en tous les points du plan, même au point (Θ, \mathcal{O}) .

Cette proposition est applicable, en particulier, à la fonction $\frac{\partial^2 F(v, T)}{\partial T^2}$. Mais, si l'on pose

$$c(v, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 F(v, T)}{\partial T^2},$$

toutes les fois que les variables T, v , représenteront un état réalisable du fluide, la quantité $c(v, T)$ sera [Livre I, Chapitre v, égalité (41)] la chaleur spécifique sous volume constant du fluide pris en cet état ; nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

La chaleur spécifique sous volume constant $c(v, T)$ du fluide, pris soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur, soit à l'état de gaz, tend vers une même limite finie lorsque le point (T, v) tend, par un chemin quelconque, vers le point (Θ, \mathcal{O}) .

D'ailleurs, en vertu du postulat de Helmholtz (Livre I, Chapitre x, § 2), cette limite est certainement positive.

En vertu de l'hypothèse VII du chapitre I, les trois fonctions négatives

$$\frac{\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial P}}, \quad \frac{\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_2(P, T)}{\partial P}}, \quad \frac{\frac{\partial v_3(P, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P}}$$

demeurent finies lorsque le point (T, P) tend vers le point critique (Θ , \mathcal{P}). Au contraire, les trois fonctions

$$\frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T}, \quad \frac{\partial v_2(P, T)}{\partial T}, \quad \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial T}$$

croissent au-delà de toute limite par valeurs positives.

Dès lors, le théorème précédent et l'égalité (4) nous donnent la proposition suivante :

Les chaleurs spécifiques sous pression constante $C_1(P, T)$, $C_2(P, T)$, $C_3(P, T)$ du fluide pris sous les formes de liquide, de vapeur et de gaz, croissent au-delà de toute limite par valeurs positives lorsque le point (T, P) tend vers le point critique (Θ , \mathcal{P}).

Des deux théorèmes précédents découle immédiatement celui-ci :

Les rapports $\frac{C_1}{c_1}$, $\frac{C_2}{c_2}$, $\frac{C_3}{c_3}$, sont positifs et infinis au point critique.

Les données relatives aux chaleurs spécifiques des divers gaz, soit sous pression constante, soit sous volume constant, ne nous renseignaient point, jusqu'à ces dernières années, sur les variations de ces quantités au voisinage du point critique. Récemment, M. Joly (1) est parvenu à déterminer expérimentalement les chaleurs spécifiques sous volume constant de l'air, de l'hydrogène et de l'acide carbonique entre 0°C. et + 100° C., et dans des limites de pression relativement étendues, près de 100 atmosphères pour l'acide carbonique. D'autre part, les expériences de M. Amagat fournissaient, en ce qui concerne l'acide carbonique, toutes les données nécessaires au calcul de $\frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T}$ et de $\frac{\partial \psi(P, T)}{\partial T}$; M. Amagat (2) a donc pu, au moyen des données fournies par M. Joly et de l'équation (3), calculer les valeurs des quantités C et $\frac{C}{c}$, relatives à l'acide carbonique, entre les limites de température et de pression qui comprennent les observations de M. Joly.

(1) JOLY, *Philosophical Transactions*, vol. CLXXXI, A; 1891; — vol. CLXXXV, A; 1894.

(2) E. AMAGAT, *Comptes Rendus*, t. CXXI, p. 863; 1893.

D'autre part, M. Witkowski ⁽¹⁾ a déterminé expérimentalement la chaleur spécifique sous pression constante de l'air atmosphérique à des températures comprises entre -140° C. et 0° C. sous des pressions qui ont varié de 10 atmosphères à 70 atmosphères.

M. Witkowski ⁽²⁾ avait, au préalable, fait une étude complète de la compressibilité et de la dilatation de l'air atmosphérique ; ses expériences lui permettaient donc de déterminer les valeurs de c et de $\frac{C}{c}$.

Les valeurs de c indirectement déterminées par M. Witkowski s'accordent d'une manière satisfaisante avec les valeurs directement observées par M. Joly. Les valeurs de C données par les expériences de M. Witkowski s'accordent moins bien avec celles qu'ont fournies les expériences de M. S. Lussana ⁽³⁾ ; de celles-ci se déduisent également ⁽⁴⁾ des résultats en désaccord avec ceux de M. Joly.

Voici, d'après M. Witkowski, les valeurs de la chaleur spécifique sous pression constante de l'air atmosphérique.

PRESSIONS	TEMPÉRATURES				
	-140°	-130°	-120°	-100°	-50°
10 ^{atm}	0,408	0,302	0,272	0,258	0,244
20	0,640	0,397	0,322	0,283	0,252
30	0,993	0,536	0,389	0,309	0,262
40	2,607	0,873	0,479	0,334	0,274
50		1,826	0,614	0,363	0,286
60		1,905	0,802	0,408	0,300
70		1,855	0,777	0,469	0,312

Les valeurs de c sont liées à la pression, évaluée en atmosphères, par les formules suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 \text{à } -140^{\circ} \text{ C.} & c = 0,169 + 0,0135 (P - 1), \\
 -135^{\circ} & c = 0,169 + 0,00722 (P - 1), \\
 -130^{\circ} & c = 0,169 + 0,00432 (P - 1), \\
 -103^{\circ},5 & c = 0,169 + 0,00056 (P - 1), \\
 -78^{\circ},5 & c = 0,169 + 0,00038 (P - 1), \\
 -35^{\circ} & c = 0,169 + 0,00024 (P - 1), \\
 0^{\circ} & c = 0,169 + 0,00008 (P - 1).
 \end{array}$$

⁽¹⁾ WITKOWSKI, *Bulletin international de l'Académie de Cracovie*, année 1895, p. 52.

⁽²⁾ WITKOWSKI, *Bulletin international de l'Académie de Cracovie*, année 1891.

⁽³⁾ S. LUSSANA, *Sul calore specifico dei gas*, Pise ; 1895.

⁽⁴⁾ AMAGAT, *Comptes Rendus*, t. CXXII, p. 66 ; 1896.

On voit que, sous la pression atmosphérique, c est sensiblement indépendant de la température.

Enfin, le tableau suivant donne les valeurs de $\frac{C}{c}$ pour diverses valeurs de la température et du rapport $\rho = \frac{\Sigma}{v}$:

TEMPÉRA- TURES	VALEURS DE ρ						
	10	20	30	50	60	80	100
0°C.	1,42	1,43	1,44	1,51	1,53	1,53	1,60
— 20°	1,42	1,43	1,45	1,51	1,53	1,55	1,61
— 40°	1,42	1,43	1,46	1,53	1,55	1,57	1,65
— 60°	1,42	1,44	1,49	1,55	1,58	1,61	1,72
— 80°	1,42	1,45	1,50	1,58	1,64	1,69	1,85
— 100°	1,44	1,47	1,53	1,63	1,71	1,80	2,10
— 120°	1,45	1,49	1,56	1,67	1,79	1,92	—
— 140°	1,38	1,41	1,46	1,50	1,54	1,70	1,80

Conformément aux indications de la théorie, C et $\frac{C}{c}$ croissent rapidement lorsque l'on s'approche du point critique.

CHAPITRE V

TRANSFORMATIONS ADIABATIQUES DES VAPEURS SATURÉES

§ 1. — *Application des équations générales de la Thermodynamique à un système formé de liquide et de vapeur saturée.*

Imaginons qu'un système, de masse totale \mathfrak{K} , renferme une masse M_1 de liquide et une masse M_2 de vapeur ; supposons que T soit la température absolue ; que le liquide ait pour volume spécifique $\sigma_1(T)$ et que la vapeur ait pour volume spécifique $\sigma_2(T)$. A cause de l'égalité

$$(1) \quad M_1 + M_2 = \mathfrak{K},$$

l'état de ce système sera entièrement défini par la connaissance des deux seules variables M_2 et T .

Si le système est soumis à une pression normale et uniforme P , ces variables ne seront pas des variables normales. On aura, en effet,

$$d\bar{e} = -PdV,$$

dV étant la différentielle du volume total du système, lequel a pour expression

$$(2) \quad V = M_1\sigma_1(T) + M_2\sigma_2(T).$$

En vertu de l'égalité (1), ces égalités donnent

$$(3) \quad d\bar{e} = \Lambda dM_2 + \Theta dT,$$

avec

$$(3 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda = -P[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)], \\ \Theta = -P \left[M_1 \frac{d\sigma_1(T)}{dT} + M_2 \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right]. \end{array} \right.$$

Nous savons que, pour qu'un pareil système soit en équilibre, il faut et il suffit que la pression P soit égale à la tension de vapeur saturée $\varpi(T)$ relative à la température T :

$$(4) \quad P = \varpi(T).$$

Les valeurs des coefficients Λ et Θ , lorsque l'équilibre est établi, sont donc :

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda = - [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \varpi(T); \\ \Theta = - \left[M_1 \frac{d\sigma_1(T)}{dT} + M_2 \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right] \varpi(T). \end{array} \right.$$

La quantité de chaleur dQ dégagée par une modification infiniment petite et réversible du système pourra s'écrire sous la forme

$$(6) \quad dQ = - LdM_2 - \Gamma dT.$$

L et Γ seront les coefficients calorifiques du système en équilibre. L est évidemment la *chaleur de vaporisation* du liquide à la température T ; quant à Γ , on peut évidemment l'écrire

$$(7) \quad \Gamma = M_1 \gamma_1(T) + M_2 \gamma_2(T),$$

$\gamma_1(T)$ et $\gamma_2(T)$ étant deux fonctions de la température que nous nommerons *chaleur spécifique du liquide saturé* et *chaleur spécifique de la vapeur saturée*; et, en effet, les égalités (6) et (7) montrent que $\gamma_1 dT$ est la quantité de chaleur absorbée, lorsque la température croît de dT , par l'unité de masse du liquide constamment en équilibre sous l'action d'une pression, variable avec la température, qui, pour chaque valeur de la température, vérifie l'égalité $P = \varpi(T)$; tandis que $\gamma_2 dT$ est la quantité de chaleur absorbée, lorsque la température croît de dT , par l'unité de masse de la vapeur constamment en équilibre sous la même pression.

$\gamma_1(T)$ n'est pas la chaleur spécifique du liquide sous volume constant: $c_1[\sigma_1(T), T]$; car, dans l'opération où l'on porte ce liquide de la température T à la température $(T + dT)$, le volume spécifique passe de la valeur $\sigma_1(T)$ à la valeur $\sigma_1(T + dT)$; ce n'est pas non plus la chaleur spécifique sous pression constante: $C_1[\varpi(T), T]$; car, dans cette même opération, la pression passe de la valeur $\varpi(T)$ à la valeur $\varpi(T + dT)$. Nous trouverons plus loin la relation qui existe entre $\gamma_1(T)$ et $C_1[\varpi(T), T]$, d'une part, entre $\gamma_1(T)$ et $c_1[\sigma_1(T), T]$, d'autre part.

$\gamma_2(T)$ donne lieu à des observations analogues.

Les équations générales de la Thermodynamique [Livre I, Chapitre v, égalités (11)] donnent

$$(8) \quad L = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial M_2} \right),$$

A et Θ ayant les valeurs (5) qui conviennent à l'équilibre.

Mais, en vertu de ces égalités (5) et de l'égalité (1), on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} &= - \left[\sigma_2(T) - \sigma_1(T) \right] \frac{d\tau(T)}{dT} - \left[\frac{d\sigma_2(T)}{dT} - \frac{d\sigma_1(T)}{dT} \right] \tau(T), \\ \frac{\partial \Theta}{\partial M_2} &= - \left[\frac{d\sigma_2(T)}{dT} - \frac{d\sigma_1(T)}{dT} \right] \tau(T). \end{aligned}$$

On a donc

$$(9) \quad L = \frac{T}{E} [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\tau(T)}{dT}.$$

C'est l'équation de Clapeyron et de Clausius, ainsi obtenue par une voie différente de celle que nous avons suivie au Chapitre I du Livre III.

Les équations générales de la Thermodynamique [Livre I, Chapitre v, égalités (12)] nous donnent également

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial M_2} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial M_2 \partial T} \right),$$

A et Θ ayant les valeurs (5) qui conviennent à l'équilibre.

Mais l'égalité (8) donne :

$$-\frac{1}{E} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial M_2 \partial T} \right) = \frac{d}{dT} \frac{L(T)}{T},$$

tandis que les égalités (1) et (7) donnent

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial M_2} = \gamma_2(T) - \gamma_1(T).$$

On a donc

$$(10) \quad \gamma_2(T) - \gamma_1(T) = T \frac{d}{dT} \frac{L(T)}{T},$$

relation importante qui a été donnée par Clausius.

Les chaleurs spécifiques $\gamma_1(T)$ et $\gamma_2(T)$ du liquide saturé et de la vapeur saturée ne sont pas respectivement égales aux chaleurs spécifiques $C_1[\tau(T), T]$, $C_2[\tau(T), T]$ du liquide et de la vapeur sous une

pression qui, entre les températures T et $(T + dT)$, demeurerait constamment égale à $\sigma(T)$; il est aisé de trouver les relations qui existent entre γ_1 et C_1 d'une part, entre γ_2 et C_2 d'autre part.

Prenons une masse de liquide égale à l'unité, portée à la température T , et en équilibre sous une pression égale à $\sigma(T)$; élevons la température de dT et la pression de $\frac{d\sigma(T)}{dT} dT$.

Par définition, le système dégage une quantité de chaleur

$$dQ = -\gamma_1(T) dT.$$

D'autre part, on peut écrire [Livre I, Chapitre I, égalité (20)]

$$dQ = -\left\{ h_1[\sigma(T), T] \frac{d\sigma(T)}{dT} + C_1[\sigma(T), T] \right\} dT.$$

On a d'ailleurs [Livre I, Chapitre V, égalité (17)]

$$h_1(P, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial v_1(P, T)}{\partial T}.$$

Ces trois égalités donnent la première des deux relations

$$(11) \quad \begin{cases} \gamma_1(T) = C_1[\sigma(T), T] - \frac{T}{E} \frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial T} \frac{d\sigma(T)}{dT}, \\ \gamma_2(T) = C_2[\sigma(T), T] - \frac{T}{E} \frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial T} \frac{d\sigma(T)}{dT}. \end{cases}$$

La seconde se démontre d'une manière analogue.

Ces relations sont également dues à Clausius.

§ 2. — Variations des chaleurs spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée.

1° Supposons d'abord la température très inférieure à la température critique; $\frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial T}$ est une quantité dont la valeur absolue est fort petite; la première équation (11) donne sensiblement

$$(12) \quad \gamma_1(T) = C_1[\sigma(T), T].$$

La détermination de la chaleur spécifique du liquide saturé est alors ramenée à la détermination de la chaleur spécifique sous pression constante du même liquide, détermination que, dans un grand nombre de cas, l'on sait effectuer.

En vertu de l'égalité (12), l'égalité (10) devient

$$(13) \quad \gamma_2(T) = C_1 [\sigma(T), T] + T \frac{d}{dT} \frac{L(T)}{T}.$$

Aux températures notablement inférieures à la température critique, on peut calculer la chaleur spécifique de la vapeur saturée lorsque l'on connaît :

- 1° La chaleur spécifique sous pression constante du liquide ;
- 2° La chaleur de vaporisation.

Clausius s'est servi de la relation (13) et des valeurs de $L(T)$ déterminées par Regnault pour calculer la valeur de $\gamma_2(T)$ pour certaines substances ; il a ainsi mis en évidence ce résultat paradoxal : *La chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est négative*. Voici, en effet, les valeurs de cette chaleur spécifique à diverses températures :

Températures T — 273°	$\gamma_2(T)$
+ 58°,21 C.	— 1,398
77,49	— 1,263
92,60	— 1,206
117,17	— 1,017
131,78	— 0,901
144,74	— 0,807.

Si donc nous prenons, à une température notablement inférieure au point critique, un système qui renferme une masse M_1 d'eau liquide et une masse M_2 de vapeur, la capacité calorifique de ce système, défini par les variables qui ont été indiquées au commencement de ce Chapitre, aura sensiblement pour valeur

$$r = M_1 C_1 [\sigma(T), T] + M_2 \gamma_2(T).$$

Si M_2 est suffisamment grand par rapport à M_1 , cette capacité calorifique est négative. *Ce résultat ne contredit pas au postulat de Helmholtz [Livre I, Chapitre x, § 2], le système que nous étudions n'étant pas défini par des variables normales.*

Le résultat obtenu par Clausius touchant le signe de la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée n'est pas général ; voici, en effet, les

valeurs de $\gamma_2(T)$ pour d'autres substances, à des températures éloignées du point critique :

T — 273°	$\gamma_2(T)$	T — 273°	$\gamma_2(T)$
<i>Sulfure de carbone</i>		<i>Benzine</i>	
0°	— 0,184	0°	— 0,155
40	— 0,174	70	— 0,038
80	— 0,164	140	+ 0,048
120	— 0,163	210	+ 0,044
160	— 0,157		
<i>Acétone</i>		<i>Chloroforme</i>	
0°	— 0,158	0°	— 0,107
70	— 0,065	40	— 0,047
140	— 0,027	80	+ 0,004
		120	+ 0,050
		160	+ 0,072
<i>Éther</i>		<i>Chlorure de carbone CCl₄</i>	
0°	+ 0,116	0°	— 0,044
40	+ 0,120	80	— 0,042
80	+ 0,128	160	+ 0,006
120	+ 0,133		

Ainsi, pour l'eau, le sulfure de carbone et l'acétone, la chaleur spécifique de vapeur saturée est négative à toutes les températures étudiées; pour l'éther, elle est positive; enfin, pour la benzine, le chloroforme et le chlorure de carbone, elle est négative aux basses températures et positive aux températures plus élevées; elle change de signe pour une certaine valeur de la température, spéciale à chacun de ces corps, et que l'on nomme *température d'inversion*.

L'inspection des nombres précédents met en évidence la loi suivante :

Lorsque la température est assez basse, la chaleur spécifique de la vapeur saturée est toujours une fonction croissante de la température.

Il est aisé de voir que cette loi doit être générale; en effet, aux basses températures, $C_1[\varpi(T), T]$ peut être regardée comme une constante C_1 ; l'égalité (43) donne alors

$$\gamma_2(T) = C_1 + \frac{dL(T)}{dT} - \frac{L(T)}{T}.$$

Lorsque T tend vers 0, le terme principal du second membre est $-\frac{L(T)}{T}$; donc, lorsque T tend vers 0, $\gamma_2(T)$ devient négatif, et sa valeur

absolue croît au-delà de toute limite ; nous pouvons, dès lors, énoncer la proposition suivante :

Aux très basses températures, la chaleur spécifique de vapeur saturée est négative, très grande en valeur absolue et croissante avec la température.

Lorsque la chaleur spécifique de la vapeur saturée est positive, comme il arrive pour l'éther, on doit admettre que la température où l'on a déterminé cette chaleur spécifique est supérieure à une certaine température d'inversion, au-dessous de laquelle la chaleur spécifique de la vapeur saturée était négative.

2° Supposons maintenant *la température voisine de la température critique.*

Nous avons [Chapitre iv, égalité (4)]

$$C_1 - c_1 = - \frac{T}{E} \frac{\left[\frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial T} \right]^2}{\frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial \sigma}},$$

$$C_2 - c_2 = - \frac{T}{E} \frac{\left[\frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial T} \right]^2}{\frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial \sigma}},$$

c_1, c_2 , étant les chaleurs spécifiques sous volume constant du liquide et de la vapeur.

Si l'on observe que l'on a

$$\frac{d\sigma_1(T)}{dT} = \frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial T} + \frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma(T)}{dT},$$

$$\frac{d\sigma_2(T)}{dT} = \frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial T} + \frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma(T)}{dT},$$

on voit que les égalités (11) peuvent s'écrire :

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_1(T) = c_1 [\sigma_1(T), T] - \frac{T}{E} \frac{\frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_1(\sigma, T)}{\partial \sigma}} \frac{d\sigma_1(T)}{dT}, \\ \gamma_2(T) = c_2 [\sigma_2(T), T] - \frac{T}{E} \frac{\frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial \sigma}} \frac{d\sigma_2(T)}{dT}. \end{array} \right.$$

Ces égalités vont nous permettre de décider comment se comportent

les chaleurs spécifiques $\gamma_1(T)$, $\gamma_2(T)$, du liquide saturé et de la vapeur saturée, au voisinage du point critique.

Commençons par étudier la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

Nous avons vu au Chapitre IV que la quantité $c_2 \sigma_2(T)$, T_+ , toujours positive d'après le postulat de Helmholtz, demeure finie au point critique. D'après l'hypothèse VII du Chapitre I, lorsque la température T tend vers la température critique, le rapport

$$\frac{\partial v_2(\sigma, T)}{\partial \sigma} = J_2(\sigma, T)$$

tend vers une limite finie et négative. D'après l'hypothèse III du même Chapitre (seconde hypothèse de van der Waals), $\frac{d\sigma_2}{dT}$ est négatif, et sa valeur absolue croît au-delà de toute limite lorsque la température T tend vers la température critique. La seconde égalité (14) entraîne donc la proposition suivante :

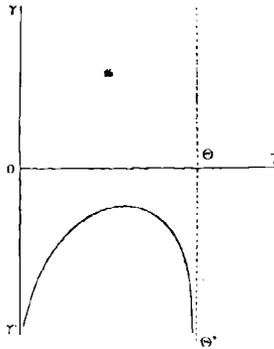


FIG. 48.

La chaleur spécifique de la vapeur saturée $\gamma_2(T)$ est négative lorsque la température T est suffisamment voisine de la température critique Θ ; lorsque T tend vers Θ , la valeur absolue de $\gamma_2(T)$ croît au-delà de toute limite.

Négative et infinie pour $T = 0$, négative et infinie pour $T = \Theta$, la chaleur spécifique de la vapeur saturée passera au moins par une valeur maxima pour une température intermédiaire. Nous admettrons qu'elle ne présente pas plus d'un maximum. Deux cas peuvent donc se présenter :

1° La chaleur spécifique de la vapeur saturée est toujours négative. La courbe qui représente les variations de $\gamma_2(T)$ avec la température a la forme présentée par la figure 48 ;

2° La chaleur spécifique de la vapeur saturée est positive pour certaines valeurs de la température. La courbe qui représente les variations de $\gamma_2(T)$ avec la température a la forme présentée par la figure 49; elle rencontre l'axe OT en deux points d'inversion I_1, I_2 ; lorsque la température, en croissant, traverse la première température d'inversion,

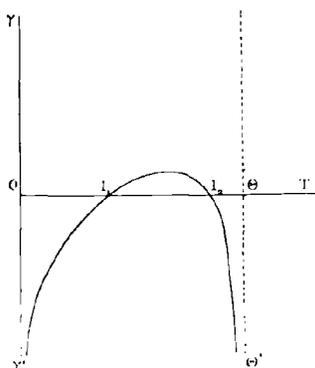


FIG. 49.

$T = I_1$, la chaleur spécifique de la vapeur saturée passe d'une valeur négative à une valeur positive; le contraire a lieu lorsque la température traverse la seconde température d'inversion, $T = I_2$; entre les températures $I_1, I_2, \gamma_2(T)$ passe par un maximum.

Par une méthode dont il sera question au paragraphe suivant, M. E. Mathias⁽¹⁾ a soumis ces propositions au contrôle direct de l'expérience; il a trouvé que la chaleur spécifique de vapeur saturée de l'anhydride sulfureux avait les valeurs suivantes :

$T - 273$	$\gamma_2(T)$	$T - 273$	$\gamma_2(T)$
0°	- 0,410	+ 110°	+ 0,062
+ 10°	- 0,390	+ 120°	- 0,078
+ 20°	- 0,357	+ 125°	- 0,176
+ 30°	- 0,330	+ 130°	- 0,306
+ 40°	- 0,300	+ 135°	- 0,452
+ 50°	- 0,270	+ 140°	- 0,620
+ 60°	- 0,233	+ 145°	- 0,848
+ 70°	- 0,205	+ 150°	- 1,233
+ 80°	- 0,163	+ 155°	- 3,850
+ 90°	- 0,095		
+ 100°	+ 0,027		

(1) E. MATHIAS, *Comptes Rendus*, t. CXIX, p. 849; 1894. — *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. X, M; 1896. — Les nombres indiqués dans le premier de ces deux Mémoires sont entachés d'une cause d'erreur, corrigée dans le second.

Cette chaleur spécifique, négative et croissante aux basses températures, s'annule en un premier point d'inversion dont la température I_1 est voisine de $+ 97^{\circ},5$ C. ; elle continue à croître par valeurs positives, passe par un maximum à une température voisine de $+ 106^{\circ}$ C., décroît ensuite et s'annule en un second point d'inversion I_2 , dont la température est $+ 114^{\circ}$ C. Aux températures plus élevées, elle est négative et sa valeur absolue croît rapidement ; la forme de la courbe qui représente les variations de $\gamma_2(T)$ avec T indique nettement l'existence d'une asymptote verticale correspondant à la température critique de l'anhydride sulfureux.

Voyons maintenant ce que devient la chaleur spécifique du liquide saturé, $\gamma_1(T)$, lorsque la température T tend vers la température critique Θ .

Nous avons vu, au Chapitre IV, que la quantité $c_1[\sigma_1(T), T]$, positive en vertu du postulat Helmholtz, demeurerait finie au point critique.

La quantité

$$\frac{\frac{\partial v_1(\varpi, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_1(\varpi, T)}{\partial \varpi}} = J_1(\varpi, T)$$

est toujours négative ; elle demeure finie lorsque la température T tend vers le point critique.

Enfin, si l'on exclut les températures trop basses pour les liquides qui présentent un maximum de densité, la quantité $\frac{d\sigma_1(T)}{dT}$ est toujours positive ; elle est infinie au point critique.

Nous pouvons donc, de la première égalité (14), déduire le résultat suivant :

La chaleur spécifique $\gamma_1(T)$ du liquide saturé est toujours positive ; elle est infinie au point critique.

D'ailleurs, pour les liquides qui, comme l'eau, admettent un maximum de densité, cette conclusion demeure vraie même pour les températures inférieures au maximum de densité, car, à ces températures, on a sensiblement $\gamma_1(T) = C_1$.

Cherchons vers quelle limite tend le rapport $\frac{\gamma_1(T)}{\gamma_2(T)}$ lorsque la température T tend vers la température critique Θ .

D'après les égalités (14) et les renseignements que nous a fournis la discussion précédente, la limite de ce rapport est la même que la limite

du rapport

$$\frac{J_1(\varpi, T) \frac{d\sigma_1(T)}{dT}}{J_2(\varpi, T) \frac{d\sigma_2(T)}{dT}}$$

Or, au Chapitre I, nous avons vu que l'hypothèse IV nous donnait

$$\lim_{T=\theta} \left[\frac{\frac{d\sigma_1(T)}{dT}}{\frac{d\sigma_2(T)}{dT}} \right] = -1,$$

tandis que l'on avait [Chapitre I, inégalité (3)]

$$\lim_{T=\theta} \left[\frac{J_1(\varpi, T)}{J_2(\varpi, T)} \right] > 1.$$

On a donc

$$(15) \quad \lim_{T=\theta} \left[\frac{\gamma_1(T)}{\gamma_2(T)} \right] < -1,$$

M. Raveau⁽¹⁾ a établi le premier de quelle manière la chaleur spécifique $\gamma_1(T)$ du liquide saturé se comportait au voisinage de la température critique. M. E. Mathias⁽²⁾ a soumis les prévisions de M. Raveau au contrôle direct de l'expérience.

Voici, d'après les expériences de M. Mathias, les valeurs de la chaleur spécifique de l'anhydride sulfureux liquide et saturé aux températures comprises entre -20°C. et la température critique $+156^\circ \text{C.}$

(1) RAVEAU, *Journal de Physique*, 3^e série, t. I, p. 46; 1892.

(2) E. MATHIAS, *Comptes Rendus*, t. CXIX, p. 414. 1894; — *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. X, M; 1896. — Les nombres donnés dans le premier Mémoire sont entachés d'une cause d'erreur corrigée dans le second.

T - 273	$\gamma_1(T)$	T - 273	$\gamma_1(T)$
- 20°	+ 0,315	+ 110°	+ 0,442
- 10°	0,316	+ 120°	0,470
0°	0,317	+ 130°	0,510
+ 10°	0,3195	+ 135°	0,550
+ 20°	0,324	+ 140°	0,620
+ 30°	0,330	+ 145°	0,720
+ 40°	0,338	+ 148°	0,800
+ 50°	0,347	+ 150°	0,872
+ 60°	0,359	+ 151°	0,920
+ 70°	0,372	+ 152°	0,980
+ 80°	0,387	+ 153°	1,070
+ 90°	0,403	+ 154°	1,355
+ 100°	0,422	+ 155°	1,800
		+ 155°,5	2,85

Si l'on trace une courbe ayant pour abscisses les températures et pour ordonnées les valeurs de γ_1 , on voit clairement que cette courbe tend à s'élever indéfiniment, lorsque la température tend vers la température critique.

§ 3. — *Étude calorimétrique complète d'un système saturé.*
— *Méthode de M. E. Mathias.*

D'après les principes posés au § 1, l'étude calorimétrique d'un système formé d'une certaine masse liquide et d'une certaine masse de vapeur saturée sera complète lorsque l'on connaîtra, pour toute valeur de la température T, les trois coefficients calorifiques L (T), $\gamma_1(T)$, $\gamma_2(T)$.

La chaleur de vaporisation L (T) peut être déterminée directement, pour les liquides éloignés de leur point critique, par la méthode de Regnault; M. E. Mathias⁽¹⁾ a montré que cette méthode pouvait être modifiée de manière à s'appliquer aux fluides pris au voisinage de leur état critique, pourvu que cette température fût voisine de la température ordinaire; c'est ainsi qu'il a pu déterminer, jusqu'au voisinage de la température critique, les valeurs de la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote. Mais les procédés en question ne

(1) E. MATHIAS. *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série t. XXI, p. 69; 1890. — *Journal de Physique*, 2^e série, t. IX, p. 449; 1890.

permettent pas de déterminer les valeurs de $L(T)$ jusqu'au point critique, lorsque la température critique est notablement plus élevée que la température ordinaire.

Quant à $\gamma_1(T)$ et $\gamma_2(T)$, nous avons vu au paragraphe précédent comment on en pouvait déterminer les valeurs aux températures T très éloignées du point critique; aucune méthode ne permet, jusqu'ici, de déterminer, au voisinage de la température critique, les valeurs de $\gamma_1(T)$, $\gamma_2(T)$.

M. E. Mathias⁽¹⁾ s'est proposé de combler les lacunes que nous venons de signaler et de déterminer expérimentalement, pour toute valeur de T , jusqu'au voisinage du point critique, les valeurs de $L(T)$, $\gamma_1(T)$, $\gamma_2(T)$.

Il suppose que l'on ait déterminé, au préalable, par les méthodes déjà connues :

1° Les valeurs de la tension de vapeur saturée $\varpi(T)$, du volume spécifique du liquide saturé $\sigma_1(T)$, et du volume spécifique de la vapeur saturée $\sigma_2(T)$, pour toute température T , jusqu'au point critique ;

2° La valeur de la chaleur de vaporisation aux températures voisines de la température ordinaire.

Il ne se propose pas de déterminer directement les trois coefficients calorifiques $L(T)$, $\gamma_1(T)$, $\gamma_2(T)$, mais trois autres quantités reliées à celles-là.

1° Soient $U_1(P, T)$, $U_2(P, T)$, l'énergie interne de l'unité de masse du liquide et de l'unité de masse de la vapeur, sous la pression P , à la température T . Lorsque l'unité de masse de la vapeur passe à l'état liquide à la température T , sous la pression constante $\varpi(T)$, la quantité de chaleur dégagée est $L(T)$, le travail externe est $\varpi(T) [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)]$; on a donc :

$$L(T) = U_2[\varpi(T), T] - U_1[\varpi(T), T] + \frac{\varpi(T)}{E} [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)].$$

On pourra donc calculer $L(T)$, si l'on connaît la valeur de la quantité

$$p(T) = U_2[\varpi(T), T] - U_1[\varpi(T), T],$$

que l'on nomme la *chaleur interne de vaporisation* à la température T .

2° Supposons que l'on porte l'unité de masse du liquide de la température θ à la température T , ce liquide étant maintenu saturé; on devra

⁽¹⁾ E. MATHIAS, *Comptes Rendus*, t. CXIX, p. 404 et p. 846; 1894. — *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. X, M; 1896.

lui fournir une quantité de chaleur

$$Q = \int_{\theta}^T \gamma_1(t) dt$$

que l'on peut encore écrire

$$Q = \Gamma_1(\theta, T) (T - \theta),$$

en posant

$$\Gamma_1(\theta, T) = \frac{1}{T - \theta} \int_{\theta}^T \gamma_1(t) dt.$$

$\Gamma_1(\theta, T)$ est la *chaleur spécifique moyenne du liquide saturé* entre les températures θ et T .

On voit facilement que $\Gamma_1(\theta, T)$ étant connu, on en peut déduire $\gamma_1(T)$ par la relation

$$\gamma_1(T) = \Gamma_1(\theta, T) + (T - \theta) \frac{\partial \Gamma_1(\theta, T)}{\partial T}.$$

3° De même, si l'on connaît la *chaleur spécifique moyenne de la vapeur saturée* entre les températures θ et T :

$$\Gamma_2(\theta, T) = \frac{1}{T - \theta} \int_{\theta}^T \gamma_2(t) dt,$$

on en déduit $\gamma_2(T)$ par la relation

$$\gamma_2(T) = \Gamma_2(\theta, T) + (T - \theta) \frac{\partial \Gamma_2(\theta, T)}{\partial T}.$$

Les trois quantités $\rho(T)$, $\Gamma_1(\theta, T)$, $\Gamma_2(\theta, T)$ sont celles que M. E. Mathias s'est proposé de déterminer.

Cela posé, imaginons qu'une masse M de fluide soit enfermée dans un récipient de volume *sensiblement invariable* V . Portons ce récipient à une température T , puis plongeons-le dans un calorimètre; soit θ la température finale (voisine de la température ordinaire) du calorimètre. A la température T , le volume V du récipient renfermait des masses M_1, M_2 de liquide et de vapeur; à la température θ , le volume U du récipient renferme des masses μ_1, μ_2 de liquide et de vapeur; M_1, M_2, μ_1, μ_2 ,

peuvent être calculés au moyen des équations

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_1 + M_2 = \mathfrak{M}, \\ \mu_1 + \mu_2 = \mathfrak{M}, \\ M_1\sigma_1(T) + M_2\sigma_2(T) = V, \\ \mu_1\sigma_1(\theta) + \mu_2\sigma_2(\theta) = U. \end{array} \right.$$

La variation de volume ($U - V$) qui accompagne la transformation, est extrêmement petite; la quantité de chaleur Q dégagée par le fluide et déterminée par l'expérience précédente se réduit sensiblement à la diminution d'énergie interne du système

$$Q = M_1 U_1 [\sigma(T), T] + M_2 U_2 [\sigma(T), T] \\ - \mu_1 U_1 [\sigma(\theta), \theta] - \mu_2 U_2 [\sigma(\theta), \theta].$$

Cette égalité peut s'écrire

$$Q = M_2 \rho(T) - \mu_2 \rho(\theta) + \mathfrak{M} \{ U_1 [\sigma(T), T] - U_1 [\sigma(\theta), \theta] \}$$

et aussi

$$Q = M_1 \rho(T) - \mu_1 \rho(\theta) + \mathfrak{M} \{ U_2 [\sigma(T), T] - U_2 [\sigma(\theta), \theta] \}.$$

Mais on voit sans peine que l'on a, en vertu du principe de la conservation de l'énergie,

$$\Gamma_1(\theta, T) = U_1 [\sigma(T), T] - U_1 [\sigma(\theta), \theta] \\ + \frac{1}{E} \int_{\theta}^T \sigma(t) \frac{d\sigma_1(t)}{dt} dt,$$

$$\Gamma_2(\theta, T) = U_2 [\sigma(T), T] - U_2 [\sigma(\theta), \theta] \\ + \frac{1}{E} \int_{\theta}^T \sigma(t) \frac{d\sigma_2(t)}{dt} dt,$$

en sorte que les égalités précédentes deviennent

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = M_2 \rho(T) - \mu_2 \rho(\theta) + \mathfrak{M} \Gamma_1(\theta, T) \\ \quad - \frac{\mathfrak{M}}{E} \int_{\theta}^T \sigma(t) \frac{d\sigma_1(t)}{dt} dt, \\ Q = M_1 \rho(T) - \mu_1 \rho(\theta) + \mathfrak{M} \Gamma_2(\theta, T) \\ \quad - \frac{\mathfrak{M}}{E} \int_{\theta}^T \sigma(t) \frac{d\sigma_2(t)}{dt} dt. \end{array} \right.$$

$\rho(\theta)$, $\tau(T)$, $\sigma_1(T)$, $\sigma_2(T)$ étant, par hypothèse, des quantités connues, on voit que l'expérience précédente, répétée entre les mêmes limites de température, avec deux valeurs différentes de \mathcal{M} , permettra de déterminer $\rho(T)$, $\Gamma_1(\theta, T)$, $\Gamma_2(\theta, T)$, au moyen des équations (16) et (17). Tel est le principe de la méthode générale imaginée par M. E. Mathias, et appliquée par lui à l'étude calorimétrique complète de l'anhydride sulfureux.

§ 4. — *Transformations adiabatiques d'un mélange de liquide et de vapeur saturée.*

Nous nous proposons d'étudier les transformations que l'on peut faire subir à un système renfermant du liquide et de la vapeur en supposant remplies à chaque instant les conditions suivantes :

1° La température a , à chaque instant, la même valeur en tous les points du système ;

2° Le liquide et la vapeur sont, à chaque instant, saturés.

La première condition sera aisément remplie dans les modifications lentes d'un système ; elle le sera encore sensiblement si le système qui éprouve des modifications brusques, telles que des détente ou des compressions adiabatiques, est formé d'un fluide homogène, vapeur sèche, ou liquide purgé de vapeur ; mais, si un système formé d'une masse liquide et d'une masse de vapeur éprouve une compression ou une détente brusque, en général les deux masses s'échaufferont ou se refroidiront inégalement ; la condition indiquée ne sera sensiblement vérifiée que si le liquide a la forme de gouttelettes très fines en suspension dans la vapeur ou, en d'autres termes, que si l'on a affaire à de la *vapeur humide* ; dans ce cas, il est vrai, on devrait tenir compte des actions capillaires qui peuvent, dans certains cas, modifier les conséquences de la théorie qui va être exposée.

La seconde condition mentionnée peut également, dans certains cas, n'être pas réalisable ; il pourrait arriver, par exemple, qu'elle exige la formation d'une certaine quantité de vapeur, alors que le système ne contient plus de liquide, ou la condensation d'une certaine quantité de vapeur dans un système qui n'en renferme plus ; dans le premier cas, le système demeurera à l'état de vapeur homogène, mais qui deviendra de la vapeur surchauffée ; dans le second cas, le système demeurera à l'état de liquide homogène, mais qui ne sera plus saturé.

Ces conditions posées, nous prenons un système qui, sous le volume V ,

à la température T , renferme une masse M de fluide, dont une partie, M_1 , est à l'état de liquide saturé, l'autre partie, M_2 , à l'état de vapeur saturée. On accroît de dV le volume du système et, en même temps, on lui enlève une quantité de chaleur dQ . On se propose de déterminer les variations dM_2 , dT , des variables qui, ainsi qu'il a été dit au § 1, fixent l'état du système.

Les égalités (6) et (7) donnent :

$$(18) \quad dQ = -L(T) dM_2 - [M_1 \gamma_1(T) + M_2 \gamma_2(T)] dT,$$

tandis que l'égalité (2) donne

$$(19) \quad dV = [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] dM_2 + \left[M_1 \frac{d\sigma_1(T)}{dT} + M_2 \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right] dT.$$

Résolvons ces égalités (18) et (19) par rapport à dM_2 et dT ; posons, dans ce but,

$$(20) \quad K = \left\{ L(T) \frac{d\sigma_1(T)}{dT} - [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \gamma_1(T) \right\} M_1 \\ + \left\{ L(T) \frac{d\sigma_2(T)}{dT} - [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \gamma_2(T) \right\} M_2,$$

et nous aurons

$$(21) \quad KdT = [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] dQ + L(T) dV, \\ KdM_2 = - \left[M_1 \frac{d\sigma_1(T)}{dT} + M_2 \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right] dQ \\ - [M_1 \gamma_1(T) + M_2 \gamma_2(T)] dV.$$

Telles sont les égalités qui déterminent dT et dM_2 lorsqu'on connaît dQ et dV . La pression P étant toujours égale à la tension de vapeur saturée $\sigma(T)$, on peut y joindre, si l'on veut, la relation

$$(22) \quad dP = \frac{d\sigma(T)}{dT} dT.$$

Supposons dorénavant qu'il s'agisse d'une modification adiabatique; dans ce cas, on a

$$dQ = 0,$$

et les égalités (22) et (21) deviennent

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} KdT = L(T) dV, \\ KdP = L(T) \frac{d\sigma(T)}{dT} dV, \\ KdM_2 = - [M_1 \gamma_1(T) + M_2 \gamma_2(T)] dV. \end{array} \right.$$

Ces équations (20) et (23) renferment la théorie de la transformation adiabatique d'un mélange saturé de liquide et de vapeur.

Transformons, tout d'abord, l'expression de K. En vertu des égalités (9) et (14), l'égalité (20) devient

$$K = [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \left[\left\{ \frac{T}{E} \frac{d\sigma_1(T)}{dT} \left[\frac{d\tau(T)}{dT} + \frac{\frac{\partial v_1(\tau, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_1(\tau, T)}{\partial \tau}} \right] - c_1(\tau, T) \right\} M_1 + \left\{ \frac{T}{E} \frac{d\sigma_2(T)}{dT} \left[\frac{d\tau(T)}{dT} + \frac{\frac{\partial v_2(\tau, T)}{\partial T}}{\frac{\partial v_2(\tau, T)}{\partial \tau}} \right] - c_2(\tau, T) \right\} M_2 \right]$$

Mais on a

$$\frac{d\sigma_1(T)}{dT} = \frac{\partial v_1(\tau, T)}{\partial T} + \frac{\partial v_1(\tau, T)}{\partial \tau} \frac{d\tau(T)}{dT},$$

$$\frac{d\sigma_2(T)}{dT} = \frac{\partial v_2(\tau, T)}{\partial T} + \frac{\partial v_2(\tau, T)}{\partial \tau} \frac{d\tau(T)}{dT}.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(24) \quad K = [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \left[\left\{ \frac{T}{E} \frac{\left[\frac{d\sigma_1(T)}{dT} \right]^2}{\frac{\partial v_1(\tau, T)}{\partial \tau}} - c_1(\tau, T) \right\} M_1 + \left\{ \frac{T}{E} \frac{\left[\frac{d\sigma_2(T)}{dT} \right]^2}{\frac{\partial v_2(\tau, T)}{\partial \tau}} - c_2(\tau, T) \right\} M_2 \right].$$

Les quantités $\frac{\partial v_1(\tau, T)}{\partial \tau}$, $\frac{\partial v_2(\tau, T)}{\partial \tau}$, sont négatives en vertu de la loi du déplacement isothermique de l'équilibre stable; les quantités $c_1(\tau, T)$, $c_2(\tau, T)$, sont positives, en vertu du postulat de Helmholtz; enfin $[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)]$ est une quantité toujours positive; nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

La quantité K est toujours négative.

Au voisinage du point critique, les quantités

$$[\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\sigma_1(T)}{dT}, \quad [\sigma_2(T) - \sigma_1(T)] \frac{d\sigma_2(T)}{dT}$$

demeurent finies, en vertu de la seconde hypothèse de Van der Waals. Quant aux quantités

$$\frac{\frac{d\sigma_1(T)}{dT}}{\frac{\partial v_1(\varpi, T)}{\partial \varpi}}, \quad \frac{\frac{d\sigma_2(T)}{dT}}{\frac{\partial v_2(\varpi, T)}{\partial \varpi}},$$

que l'on peut écrire

$$\frac{d\sigma(T)}{dT} + J_1(\varpi, T), \quad \frac{d\sigma(T)}{dT} + J_2(\varpi, T),$$

elles demeurent également finies, en vertu des hypothèses I et VII du Chapitre I. Donc, la quantité K demeure finie lorsque la température T tend vers la température critique.

Cette proposition, rapprochée des deux premières égalités (23), donne les conséquences suivantes :

Tout accroissement de volume est accompagné d'une diminution de pression et d'un abaissement de température; toute diminution de volume est accompagnée d'un accroissement de pression et d'une élévation de température.

Ces propositions s'accordent avec les lois du déplacement isentropique de l'équilibre (Livre I, Chapitre x, § 4 et § 6).

Quant au signe de la quantité dM_2 , deux cas sont à distinguer :

Premier cas. — On a l'inégalité :

$$(25) \quad M_1\gamma_1(T) + M_2\gamma_2(T) > 0.$$

Dans ce cas, la dernière équation (23) entraîne les conséquences suivantes :

Tout accroissement de volume du système produit une vaporisation, à moins que le système ne renferme pas de liquide, auquel cas la vapeur se surchauffe.

Toute diminution de volume du système produit une condensation de vapeur, à moins que le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur.

Deuxième cas. — On a l'inégalité :

$$(26) \quad M_1\gamma_1(T) + M_2\gamma_2(T) < 0.$$

Ce cas ne se présentera jamais, si le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur ($M_2 = 0$), puisque $\gamma_1(T)$ est toujours positif.

Dans ce cas, la dernière égalité (23) entraîne les conséquences suivantes :

Tout accroissement de volume du système produit une condensation de la vapeur.

Toute diminution de volume du système produit une vaporisation du liquide, à moins que le système ne se compose que de vapeur saturée sèche, cas auquel la vapeur se surchauffe.

Les conséquences que nous venons d'énumérer peuvent se présenter sous une autre forme :

Premier cas. — A la température T, la chaleur spécifique de la vapeur saturée est positive. — L'inégalité (25) est alors vérifiée, quelles que soient les masses M_1 , M_2 , du liquide et de la vapeur; toute compression adiabatique du système produit une condensation de la vapeur, à moins que le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur; toute détente adiabatique du système produit une vaporisation du liquide, à moins que le système ne contienne que de la vapeur sèche; dans ce cas, celle-ci se surchauffe.

Deuxième cas. — A la température T, la chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative.

Nommons degré d'humidité de la vapeur le rapport $h = \frac{M_1}{M_2}$; nommons humidité limite relative à la température T le rapport

$$(27) \quad \gamma(T) = -\frac{\gamma_2(T)}{\gamma_1(T)}.$$

Si l'humidité h de la vapeur est supérieure à l'humidité limite $\gamma(T)$, l'inégalité (25) est vérifiée; si, au contraire, l'humidité h de la vapeur est inférieure à l'humidité limite $\gamma(T)$, l'inégalité (26) est vérifiée. Nous pouvons donc énoncer les propositions suivantes :

Si l'humidité de la vapeur est supérieure à l'humidité limite, une détente adiabatique provoque une vaporisation; une compression adiabatique provoque une condensation, à moins que le système ne renferme que du liquide purgé de vapeur.

Si l'humidité de la vapeur est inférieure à l'humidité limite, une détente adiabatique provoque une condensation; une compression adiabatique provoque une vaporisation, à moins que le système ne renferme que de la vapeur sèche; dans ce cas, celle-ci se surchauffe.

Nous savons que l'état d'un système en véritable équilibre est déterminé lorsque l'on connaît sa température T et son volume spécifique moyen u ; proposons-nous de décider, d'après la position que le point représentatif (T, u) occupe dans le plan des (T, v), l'effet que produira une compression adiabatique ou une détente adiabatique.

Par le point d'abscisse T , élevons (*fig. 50*) une parallèle à Ov ; elle rencontre la courbe $\sigma_1 v \sigma_2$ en deux points s_1, s_2 . Sur cette ligne, marquons un point h qui divise harmoniquement le segment $s_2 s_1$, dans le rapport $\frac{\gamma_2(T)}{\gamma_1(T)}$:

$$\frac{s_2 h}{s_1 h} = \frac{\gamma_2(T)}{\gamma_1(T)}$$

Si $\gamma_2(T)$ est positif, ce point se trouvera, comme l'on sait, en dehors du segment s_1, s_2 . Si $\gamma_2(T)$ est négatif (c'est le cas de la figure 50), il se trouvera entre les points s_1, s_2 ; dans ce cas, le point h représentera un système dont la constitution correspondra précisément à l'humidité limitée relative à la température T .

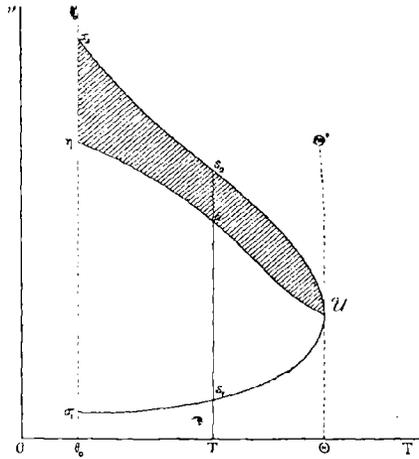


FIG. 50.

Soit v_η le lieu des points h déterminés comme nous venons de l'indiquer.

Deux cas sont à distinguer :

Premier cas : $\gamma_2(T)$ est négatif à toute température. — La ligne v_η est alors tout entière dans la région intérieure à la courbe $\sigma_1 v \sigma_2$; c'est le cas auquel correspond la figure 50.

Si le point figuratif est dans la région située entre $\sigma_1 v$ et ηv , une détente adiabatique provoque une vaporisation; une compression adiabatique provoque une condensation.

Si le point figuratif est dans la région située entre $\sigma_2 v$ et ηv (région ombrée), une détente adiabatique provoque une condensation; une compression adiabatique provoque une vaporisation.

Deuxième cas : $\sigma_2(T)$ est positif pour certaines valeurs de la température. — Soient $T = I_1$ et $T = I_2$ les deux températures d'inversion ; $\gamma_2(T)$, égal à 0 pour $T = I_1$ et $T = I_2$, est positif pour les valeurs de T comprises entre I_1 et I_2 , et négatif pour les valeurs de T inférieures à I_1 ou supérieures à I_2 . La courbe $\gamma\mathcal{O}$ (fig. 51) rencontre la courbe $\sigma_2\mathcal{O}$ aux

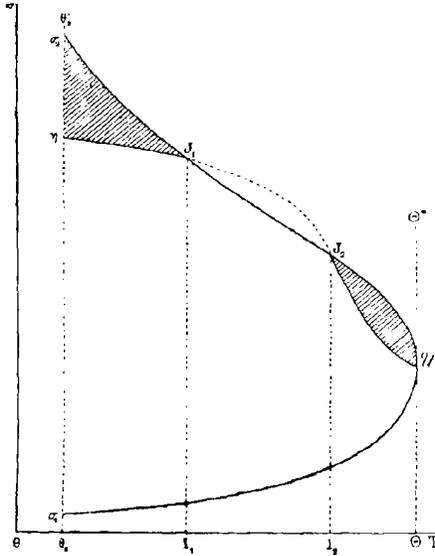


FIG. 51.

deux points J_1 , d'abscisse I_1 , et J_2 , d'abscisse I_2 . Entre les points J_1 , J_2 , la courbe $\gamma\mathcal{O}$ est extérieure à la courbe $\sigma_1\mathcal{O}\sigma_2$; elle lui est intérieure le long des autres parties de son parcours ; il y a donc, à l'intérieur de la courbe $\sigma_1\mathcal{O}\sigma_2$, deux régions (régions ombrées) qui sont situées au-dessus de la courbe $\gamma\mathcal{O}$.

Si le point figuratif se trouve dans une région ombrée, toute compression adiabatique provoque une vaporisation, toute détente adiabatique provoque une condensation.

Si le point figuratif est dans la partie non ombrée de la région du plan intérieure à la courbe $\sigma_1\mathcal{O}\sigma_2$, toute détente adiabatique provoque une vaporisation, toute compression adiabatique provoque une condensation.

M. Raveau ⁽¹⁾ et M. Ladislas Natanson ⁽²⁾ ont exposé cette discussion

⁽¹⁾ C. RAVEAU, *Journal de Physique*, 3^e série, t. I, p. 461 ; 1892.

⁽²⁾ L. NATANSON, *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie*, Avril 1895.

au moyen de courbes tracées dans le plan des (v, P) ; le lecteur passera aisément de la méthode précédente à la méthode qu'ils ont employée.

§ 5. — *Vérifications expérimentales.*

Clausius ⁽¹⁾ et Rankine ⁽²⁾ ont annoncé simultanément que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée était négative et que, par conséquent, la vapeur d'eau saturée, détendue adiabatiquement, devait non point se surchauffer, comme on l'admettait jusque-là, mais, au contraire, se condenser en partie.

A l'appui de ce résultat paradoxal, Clausius citait une observation rapportée par Pambour dans son *Traité des Locomotives* et dans sa *Théorie des Machines à vapeur*; mais cette observation était trop complexe pour constituer une vérification expérimentale suffisante de la proposition énoncée par Clausius et Rankine.

Cette vérification a été donnée par Hirn ⁽³⁾. Une chaudière produisant de la vapeur d'eau à haute pression est mise en communication avec un cylindre de cuivre terminé par des glaces épaisses; lorsque ce récipient est bien purgé d'air et a pris la température de la chaudière, la vapeur qui le remplit est complètement transparente; on ferme alors le robinet d'admission de la vapeur, et on ouvre brusquement un robinet de détente; aussitôt le cylindre se remplit d'un brouillard dû à la condensation d'une partie de la vapeur.

A l'inverse de la vapeur d'eau, la vapeur saturée d'éther, dont la chaleur spécifique est positive, doit demeurer transparente lorsqu'on la soumet à une détente, tandis qu'une compression brusque doit y déterminer un brouillard; c'est également ce que Hirn a constaté ⁽⁴⁾.

Aux températures voisines du point critique, la chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative pour tous les corps, tandis que la chaleur spécifique du liquide saturé est positive; une détente adiabatique doit donc, aux températures voisines du point critique, provoquer la vaporisation partielle d'un liquide purgé de vapeur et la condensation partielle d'une vapeur saturée sèche; il est aisé de soumettre cette pro-

⁽¹⁾ CLAUSIUS, *Poggendorff's Annalen*, t. LXXIX, p. 368 et p. 503; 1850. — *Théorie mécanique de la Chaleur*, 1^{re} édition, mémoire 1.

⁽²⁾ RANKINE, *Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, vol. XX, part. 1, p. 157; 1850.

⁽³⁾ HIRN, *Bulletin n° 133 de la Société industrielle de Mulhouse*.

⁽⁴⁾ HIRN, *Cosmos*, 10 avril 1863.

position au contrôle de l'expérience; de l'acide carbonique liquide étant, dans un tube de Cailletet, au contact de la vapeur saturée, on provoque une très légère détente; durant cette détente rapide, on observe les mêmes phénomènes que si l'on détendait, d'une part, de la vapeur sèche d'acide carbonique, et, d'autre part, de l'acide carbonique liquide purgé de vapeur, l'équilibre de température n'ayant pas le temps de s'établir entre les deux masses; à chacune d'elles la théorie précédente doit être appliquée séparément; on voit alors des bulles de vapeur se former et s'élever dans le liquide, tandis qu'un brouillard, se résolvant en une pluie de fines gouttelettes liquides, prend naissance au sein de la vapeur.

§ 6. — *Formules approchées de Clausius.*

Nous avons étudié, au § 3, les effets d'une modification adiabatique élémentaire; mais il est fort utile, surtout au point de vue de l'étude des machines à vapeur, de donner des formules immédiatement applicables à une modification finie; d'ailleurs, des formules approchées suffiront à cet objet.

Nous admettons les hypothèses suivantes :

1° La température est notablement inférieure au point critique, en sorte que le volume spécifique $\sigma_1(T)$ du liquide saturé est négligeable en présence du volume spécifique $\sigma_2(T)$ de la vapeur saturée ;

2° La chaleur spécifique sous pression constante C_1 du liquide est indépendante de la température.

Cela posé, supposons que l'on se donne :

1° La masse initiale μ_1 du liquide et la masse initiale μ_2 de la vapeur dont le mélange forme une masse $\partial\mathcal{U} = \mu_1 + \mu_2$ de vapeur saturée humide;

2° Le volume initial V_0 du système ;

3° La température initiale T_0 ;

4° La température finale T .

Nous allons voir que l'on peut obtenir sous forme finie :

1° La masse finale M_1 du liquide et la masse finale M_2 de la vapeur ;

2° Le volume final V ;

3° Le travail $\bar{\epsilon}$ accompli par la pression extérieure durant cette modification adiabatique.

La première et la dernière égalité (23) nous donnent, en effet,

$$(28) \quad dM_2 = - \frac{M_1 \gamma_1(T) + M_2 \gamma_2(T)}{L(T)} dT,$$

On a d'ailleurs, en vertu des approximations indiquées,

$$\gamma_1(T) = C_1,$$

en sorte que l'égalité (13) devient

$$\gamma_2(T) = C_1 + T \frac{d}{dT} \frac{L(T)}{T}.$$

Si l'on observe que $M_1 + M_2 = \mu_1 + \mu_2 = \mathfrak{R}$, on trouve que l'égalité (28) devient

$$dM_2 = - \left[\frac{\mathfrak{R} C_1}{L(T)} + M_2 \frac{T}{L(T)} \frac{d}{dT} \frac{L(T)}{T} \right] dT,$$

ou bien

$$\frac{d}{dT} \left[M_2 \frac{L(T)}{T} \right] = - \frac{\mathfrak{R} C_1}{T}.$$

En intégrant cette équation entre les valeurs T_0 et T de T , on trouve

$$(29) \quad M_2 \frac{L(T)}{T} = \mu_2 \frac{L(T_0)}{T_0} - \mathfrak{R} C_1 \log \frac{T}{T_0}.$$

L'égalité

$$M_1 + M_2 = \mu_1 + \mu_2 = \mathfrak{R}$$

donne alors

$$(30) \quad (\mathfrak{R} - M_1) \frac{L(T)}{T} = (\mathfrak{R} - \mu_1) \frac{L(T_0)}{T_0} - \mathfrak{R} C_1 \log \frac{T}{T_0}.$$

Les formules (29) et (30) permettent de calculer M_1 et M_2 .

On a, en général,

$$V = M_1 \sigma_1(T) + M_2 \sigma_2(T).$$

En vertu de la première des hypothèses admises, cette égalité devient

$$V = M_2 \sigma_2(T).$$

Mais $\sigma_2(T)$ peut être tiré de l'équation de Clapeyron et Clausius (9), où l'on néglige $\sigma_1(T)$; on a donc

$$(31) \quad V = EM_2 \frac{L(T)}{T} \frac{1}{\frac{d\sigma(T)}{dT}}.$$

M_2 étant connu par l'égalité (29), cette formule fait connaître V .
Enfin, nous avons

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= - \int_{V_0}^V P dV \\ &= \varpi(T_0) V_0 - \varpi(T) V + \int_{T_0}^T V \frac{d\varpi(T)}{dT} dT. \end{aligned}$$

En vertu de l'égalité (31), la formule précédente devient

$$\bar{\tau} = \varpi(T_0) V_0 - \varpi(T) V + E \int_{T_0}^T \frac{M_2}{T} L(T) dT.$$

En vertu de l'égalité (29), cette formule devient

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \varpi(T_0) V_0 - \varpi(T) V + E \mu_2 \frac{T - T_0}{T_0} L(T_0) \\ &\quad - E \rho C_4 \int_{T_0}^T \log \frac{T}{T_0} dT, \end{aligned}$$

ou, en effectuant l'intégration indiquée,

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \varpi(T_0) V_0 - \varpi(T) V + E \mu_2 \frac{L(T_0)}{T_0} (T - T_0) \\ &\quad + E \rho C_4 (T - T_0) - E \rho C_4 T (\log T - \log T_0). \end{aligned}$$

Ces formules sont dues à Clausius ⁽¹⁾; elles lui ont servi à calculer des tables qui permettent de suivre la détente adiabatique d'un système formé de vapeur d'eau saturée et humide.

⁽¹⁾ CLAUSIUS, *Poggendorff's Annalen*, t. XCVII, p. 441 et p. 513; 1856. — *Théorie mécanique de la Chaleur*, trad. Folie, 1^{re} édition, t. I, p. 180.

LIVRE V

DISSOCIATION DANS LES SYSTÈMES QUI RENFERMENT UN MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

CHAPITRE I

LOIS RELATIVES AUX VOLUMES SPÉCIFIQUES ET AUX CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ PARFAITS

§ 1. — *Loi d'Avogadro et d'Ampère.*

Nous allons, dans ce chapitre, étudier certaines lois, d'origine purement expérimentale, qui relient le volume spécifique et les chaleurs spécifiques d'un gaz *parfait* à son poids moléculaire. Ces lois n'ont aucun lien avec la Thermodynamique ; mais, parfois, il nous sera commode d'en faire usage pour simplifier ou pour discuter les résultats généraux fournis par la Thermodynamique.

Pour représenter par des formules analogues les composés chimiques analogues, les chimistes ont été amenés à attribuer à chaque corps simple un nombre abstrait que l'on nomme le *poids atomique* de ce corps simple. C'est ce nombre que représente la lettre, particulière à chaque corps simple, que l'on fait figurer dans les formules chimiques : H pour l'hydrogène, C pour le carbone, etc. Il n'entre pas dans notre plan de détailler ni les considérations qui permettent de définir le poids atomique d'un corps simple, ni les procédés qui permettent de le déterminer : ce sont des questions qui concernent la Chimie pure et que nous regarderons ici comme résolues.

Pour un *corps simple*, nous conviendrons de nommer *poids moléculaire* le double du poids atomique.

Un *corps composé* possède une *formule chimique*. Nous ne discuterons pas ici les considérations qui conduisent à la notion de formule chimique, considérations qui sont du ressort de la Chimie pure. Étant donnée la formule chimique d'un corps composé, prenons le poids atomique de

chacun des corps simples qui y figurent; multiplions ce nombre par le chiffre que, dans cette formule, le symbole de ce corps simple porte en exposant; ajoutons ensemble tous les produits ainsi obtenus; nous aurons le *poids moléculaire* du corps composé.

Ainsi, la formule de l'eau étant H^2O , le poids moléculaire de l'eau est la somme du poids atomique de l'oxygène et de deux fois le poids atomique de l'hydrogène.

Nous avons donné deux définitions distinctes du poids moléculaire: l'une convient aux corps simples, l'autre aux corps composés; on peut faire rentrer la première dans la seconde, si l'on convient d'attribuer à chaque corps simple une formule chimique représentée par son symbole affecté de l'exposant 2; si l'on convient, par exemple, de dire que la formule de l'hydrogène est H^2 , que celle du phosphore est Ph^2 , que celle du mercure est Hg^2 .

Bon nombre de chimistes ont été conduits à attribuer une formule chimique même aux corps simples par des considérations différentes de la précédente; cette formule chimique une fois fixée, ils calculent le poids moléculaire d'un corps simple suivant la même règle que le poids moléculaire d'un corps composé. Le poids moléculaire d'un corps simple, ainsi calculé, coïnciderait toujours avec le poids moléculaire calculé selon la définition que nous avons donnée, si ces chimistes attribuaient toujours à un corps simple, pour formule chimique, son poids atomique doublé; mais cela n'a pas toujours lieu. Ainsi, les chimistes dont nous parlons attribuent à l'hydrogène la formule H^2 , à l'azote la formule Az^2 ; le poids moléculaire de l'hydrogène, de l'azote, a la même valeur selon leur définition et selon la nôtre; mais ils attribuent au phosphore la formule Ph^4 , au mercure la formule Hg ; le poids moléculaire du phosphore est deux fois plus grand, le poids moléculaire du mercure est deux fois plus petit selon leur définition que selon la nôtre.

Une définition de nom étant toujours libre, pourvu que l'on s'y tienne, nous conserverons la définition du poids moléculaire d'un corps simple que nous avons donnée, qui nous semble se prêter plus commodément à la discussion de certaines lois.

Soient $\varpi, \varpi', \varpi'', \dots$, les poids moléculaires de divers gaz, simples ou composés, G, G', G'', \dots . Soient V, V', V'', \dots les volumes qu'occuperaient, dans des conditions déterminées de température et de pression, les masses $\varpi, \varpi', \varpi'', \dots$, de ces gaz, supposés à l'état parfait; nous énoncerons la loi suivante: *Aux gaz G, G', G'', \dots , on peut faire correspondre des nombres entiers simples $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$, tels que l'on ait*

$$(1) \quad \alpha V = \alpha' V' = \alpha'' V'' = \dots$$

Ces nombres $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$, sont fixés à un facteur commun près, que l'on déterminera en convenant d'affecter à la molécule d'hydrogène H^2 le nombre $\alpha = 2$.

Les nombres $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$, ainsi déterminés, se nomment les *atomicités* ⁽¹⁾ des gaz G, G', G'', \dots .

Un gaz dont l'atomicité $\alpha = 1$ est dit *monoatomique*; un gaz dont l'atomicité $\alpha = 2$ est dit *diatomique*, etc...

Soient $\sigma, \sigma', \sigma''$, les volumes spécifiques des gaz G, G', G'', \dots , supposés parfaits, dans les conditions normales de température et de pression; dans ces conditions, des masses de ces gaz, respectivement égales à leurs poids moléculaires, occuperont des volumes

$$V = \sigma\alpha, \quad V' = \sigma'\alpha', \quad V'' = \sigma''\alpha'', \quad \dots$$

Soit, dans les mêmes conditions, Σ le volume spécifique de l'hydrogène, dont le poids moléculaire est 2. La molécule d'hydrogène occupera, dans les conditions considérées, un volume

$$U = 2\Sigma.$$

Soient $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$, les atomicités des gaz G, G', G'', \dots ; 2 est, par définition, l'atomicité de l'hydrogène; on a donc, en vertu des égalités (1),

$$\alpha V = \alpha' V' = \alpha'' V'' = \dots = 2U,$$

ou, en remplaçant V, V', V'', \dots, U , par leurs valeurs

$$(2) \quad \sigma = \frac{4\Sigma}{\alpha\sigma}, \quad \sigma' = \frac{4\Sigma}{\alpha'\sigma'}, \quad \sigma'' = \frac{4\Sigma}{\alpha''\sigma''}, \quad \dots,$$

formules dont nous ferons un fréquent usage.

Si les gaz G, G', G'', \dots , sont des gaz simples, on aura, en désignant par p, p', p'', \dots , leurs poids atomiques

$$p = \frac{\sigma}{2}, \quad p' = \frac{\sigma'}{2}, \quad p'' = \frac{\sigma''}{2}, \quad \dots,$$

et les égalités (2) pourront s'écrire

$$(2 \text{ bis}) \quad \sigma = \frac{2\Sigma}{\alpha p}, \quad \sigma' = \frac{2\Sigma'}{\alpha' p'}, \quad \sigma'' = \frac{2\Sigma''}{\alpha'' p''}, \quad \dots$$

(1) Il faut bien se garder de confondre l'atomicité d'un corps gazeux, telle qu'on la définit ici, et sa *valence*, que l'on nommait autrefois son *atomicité*; la notion d'atomicité que nous définissons ici, n'a aucune relation avec la notion de valence; nous n'aurons pas, au cours du présent ouvrage, à faire usage de cette dernière notion.

Considérons un composé Γ formé au moyen de composants $G, G', G'' \dots$. Soit Π le poids moléculaire du composé; soient $\varpi, \varpi', \varpi'', \dots$, les poids moléculaires des composants. Une masse Π du corps Γ renferme une masse $n\varpi$ du corps G , une masse $n'\varpi'$ du corps G' , une masse $n''\varpi''$ du corps G'' , ..., n, n', n'' , étant des nombres entiers ou fractionnaires *souvent simples*; la connaissance des nombres n, n', n'' , ..., fixe la *formule chimique* du composé Γ ; on a $\Pi = n\varpi + n'\varpi' + n''\varpi'' + \dots$

Supposons que le composé Γ et les composants G, G', G'', \dots , soient amenés à l'état gazeux parfait. Un volume W du gaz Γ se compose de volumes V, V', V'', \dots , des gaz G, G', G'', \dots , tous ces volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression. On a

$$V = KW, \quad V' = K'W, \quad V'' = K''W, \quad \dots$$

Les nombres K, K', K'', \dots définissent la *composition en volume* du gaz Γ .

Soit S le volume spécifique du gaz Γ dans les conditions normales de température et de pression; soient $\sigma, \sigma', \sigma'', \dots$, les volumes spécifiques des gaz G, G', G'', \dots , dans les mêmes conditions. Nous aurons

$$\frac{V}{n\varpi\sigma} = \frac{V'}{n'\varpi'\sigma'} = \frac{V''}{n''\varpi''\sigma''} = \dots = \frac{W}{\Pi S}$$

ou bien

$$\frac{K}{n\varpi\sigma} = \frac{K'}{n'\varpi'\sigma'} = \frac{K''}{n''\varpi''\sigma''} = \dots = \frac{1}{\Pi S}$$

En vertu des égalités (2), si l'on désigne par \mathfrak{A} l'atomicité du gaz Γ et par $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$ les atomicités des gaz G, G', G'', \dots , les égalités précédentes deviendront

$$(3) \quad K = \frac{\mathfrak{A}}{\alpha} n, \quad K' = \frac{\mathfrak{A}}{\alpha'} n', \quad K'' = \frac{\mathfrak{A}}{\alpha''} n'', \quad \dots,$$

formules qui font connaître la composition en volume d'un corps composé lorsque l'on connaît sa formule chimique, son atomicité et l'atomicité de chacun de ses composants.

Les nombres $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots, \mathfrak{A}$, sont des nombres entiers simples (1, 2, 3, 4, 6); les nombres n, n', n'', \dots , sont des nombres entiers ou fractionnaires, *souvent simples*, les nombres K, K', K'', \dots , sont donc des nombres entiers ou fractionnaires, *souvent simples*. On retrouve ainsi la loi connue de *Gay-Lussac*. La loi qui sert à définir l'atomicité n'en est qu'une forme un peu plus précise.

On donne le nom de *loi d'Avogadro et d'Ampère* à la loi suivante :
Tous les corps, tant simples que composés, sont diatomiques :

$$\alpha = \alpha' = \alpha'' = \dots = \alpha_b = 2.$$

Dès lors, la première des égalités (2) devient

$$(4) \quad \varpi = \frac{2\Sigma}{\sigma}.$$

La détermination du volume spécifique d'un gaz parfait, simple ou composé, dans les conditions normales de température et de pression, fait connaître le poids moléculaire de ce gaz.

Les égalités (3) deviennent

$$n = K, \quad n' = K', \quad n'' = K'', \quad \dots,$$

La détermination de la composition en volume d'une combinaison gazeuse fait immédiatement connaître sa formule chimique.

Si l'on s'en tient aux définitions que nous avons données, la loi d'Avogadro et d'Ampère offre des exceptions ; ce sont, par exemple, parmi les corps simples :

Le mercure, le cadmium, l'iode au-delà de 1500°, qui sont monoatomiques ;

L'oxygène à l'état d'ozone, qui est triatomique ;

Le phosphore, l'arsenic, qui sont tétratomiques ;

Le soufre vers 500°, qui est hexatomique.

On peut faire disparaître ces exceptions en renonçant à la définition du poids moléculaire des corps simples que nous avons donnée et en attribuant à chaque gaz simple aberrant une formule chimique choisie précisément de telle sorte que son poids moléculaire vérifie l'égalité (4) ; il suffira d'attribuer :

Au mercure, au cadmium, à l'iode au-delà de 1500°, les formules Hg, Cd, I, au lieu des formules Hg², Cd², I², qu'exigerait notre définition du poids moléculaire des corps simples ;

A l'ozone, la formule O³ au lieu de la formule O² ;

Au phosphore, à l'arsenic, les formules P⁴, As⁴, au lieu des formules P², As² ;

Au soufre à 500°, la formule S⁶ au lieu de la formule S².

Les considérations purement chimiques ne fournissent aucun argument pour ou contre ce choix de formules.

Les corps composés offrent peu d'exceptions à la loi d'Avogadro et d'Ampère; en effet, dans un grand nombre de cas, les considérations purement chimiques ne déterminent le poids moléculaire d'un corps composé qu'à un facteur entier près que l'on peut choisir arbitrairement; *on choisit alors ce facteur de manière que la loi d'Avogadro et d'Ampère soit vérifiée*; il est toutefois des cas où les raisons purement chimiques conduisent à attribuer à un corps composé une formule et, partant, un poids moléculaire, inconciliable avec la loi d'Avogadro et d'Ampère. Ainsi la loi d'Avogadro et d'Ampère exige que l'on donne au peroxyde d'azote la formule AzO^2 , tandis que les considérations de la chimie pure conduisent plutôt à adopter la formule Az^2O^1 , qui fait du peroxyde d'azote un gaz monoatomique. Il faut d'ailleurs observer que les raisons chimiques n'ont pas et ne peuvent jamais avoir une valeur pleinement démonstrative, en sorte que l'on est libre de ne les pas suivre dans ce cas pour s'attacher à la loi d'Avogadro et d'Ampère, *qui devient alors une véritable définition du poids moléculaire*.

Les chimistes qui définissent ainsi le poids moléculaire du corps ne se servent plus de la définition de l'atomicité donnée par les égalités (2); l'atomicité ainsi définie serait, pour eux, toujours égale à 2. Mais, pour ces chimistes, le poids moléculaire ρ d'un gaz simple n'est plus forcément égal au double de son poids atomique p ; si l'on pose $\rho = \lambda p$, c'est à ce coefficient λ qu'ils donnent le nom d'*atomicité*.

Il est aisé de voir que la valeur attribuée par ces chimistes au coefficient λ relatif à un gaz simple donné est toujours égale à la valeur que nous attribuons au coefficient α relatif au même gaz.

Désignons, en effet, par ρ le poids moléculaire d'un gaz simple selon ces chimistes; on a, par définition,

$$(4) \quad \begin{aligned} \rho &= \frac{2\Sigma}{\sigma}, \\ \rho &= \lambda p. \end{aligned}$$

D'autre part, d'après nos définitions, on a

$$(2 \text{ bis}) \quad \alpha p = \frac{2\Sigma}{\sigma}.$$

On a donc

$$\lambda = \alpha.$$

§ 2. — *Loi de Delaroche et Bérard.*

Delaroche et Bérard, puis Dulong, et enfin Regnault, ont énoncé la loi suivante comme conséquence de l'expérience : *Le quotient de la chaleur spécifique sous pression constante d'un gaz simple, voisin de l'état parfait, par son volume spécifique a une valeur qui est sensiblement la même pour tous les gaz dont il s'agit.*

Les nombres suivants montrent avec quelle exactitude cette loi s'applique à des gaz voisins de l'état parfait :

Gaz	$\frac{C}{\sigma}$
Oxygène	0,24049
Azote	0,23680
Hydrogène	0,23590

Lorsque les lois qui définissent l'état gazeux parfait cessent de donner sensiblement une représentation des propriétés d'un gaz, cette loi cesse, elle aussi, de s'appliquer à ce gaz; il y a plus : si l'on calcule le volume spécifique d'un gaz au voisinage du point critique par les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on commet une erreur qui peut être grande, mais qui demeure finie; au contraire, comme la chaleur spécifique sous pression constante d'un gaz est infinie au point critique de ce gaz (Livre IV, chapitre IV), on commettrait une *erreur infinie* en calculant cette chaleur spécifique par la loi précédente; il est donc naturel que la loi de Delaroche et Bérard s'applique avec beaucoup moins d'exactitude à un gaz peu éloigné de l'état critique que la loi qui définit l'atonicité; c'est ainsi que, pour le chlore et le brome, le rapport $\frac{C}{\sigma}$ a une valeur beaucoup plus grande que pour les gaz parfaits :

Gaz	$\frac{C}{\sigma}$
Chlore	0,29643
Brome	0,30400

Les divers gaz dont nous venons de parler sont tous des gaz diatomiques. On a alors, en vertu de l'égalité (4),

$$\sigma C = 2\Sigma \frac{C}{\sigma},$$

égalité qui permet d'énoncer de la manière suivante la loi de Delaroche et Bérard :

Pour tous les gaz simples, diatomiques, voisins de l'état parfait, le produit de la chaleur spécifique sous pression constante par le poids moléculaire a sensiblement une même valeur A.

Comparons cette égalité

$$(5) \quad \omega C = A$$

à l'égalité, vraie pour tous les gaz parfaits [Livre I, chapitre VII, égalité (21)],

$$(6) \quad C - c = \frac{R\sigma}{E}$$

qui, pour les gaz diatomiques, devient, en vertu de l'égalité (4),

$$\omega(C - c) = \frac{2R\Sigma}{E}.$$

Nous trouvons

$$(7) \quad \omega c = A - \frac{2R\Sigma}{E} = B.$$

Le second membre a la même valeur pour tous les gaz parfaits diatomiques ; on peut donc donner de la loi de Delaroche et Bérard ce nouvel énoncé :

Pour tous les gaz simples, diatomiques, voisins de l'état parfait, le produit de la chaleur spécifique sous volume constant par le poids moléculaire a la même valeur.

Les égalités (5) et (7) donnent

$$\frac{C}{c} = \frac{A}{B}.$$

La loi de Delaroche et Bérard entraîne donc la conséquence suivante :

Pour tous les gaz simples, diatomiques, voisins de l'état parfait, le rapport des deux chaleurs spécifiques a une même valeur.

Voici quelques nombres qui vérifient cette loi :

Gaz	$\frac{c}{c}$
Oxygène.....	1,401 Masson.
	1,41 Cazin.

Gaz	$\frac{C}{c}$
Azote	1,401 Masson. 1,41 Cazin.
Hydrogène.....	1,376 Masson. 1,41 Cazin. 1,3852 Röntgen. 1,384 Maneuvrier.

Cette loi ne s'applique avec quelque exactitude qu'aux gaz très voisins de l'état parfait ; en l'appliquant à un gaz pris à l'état critique, on commettrait une erreur infinie (Livre IV, chapitre IV).

Soit $p = \frac{\sigma}{2}$ le poids atomique du gaz diatomique considéré.

On voit que, pour un gaz simple, diatomique, on peut donner de la loi de Delaroche et Bérard quatre énoncés qui sont exactement équivalents :

1^{er} ÉNONCÉ. — *Le quotient $\frac{C}{\sigma}$ a la même valeur pour tous les gaz simples diatomiques.*

2^e ÉNONCÉ. — *Le quotient $\frac{c}{\sigma}$ a la même valeur pour tous les gaz simples diatomiques.*

3^e ÉNONCÉ. — *Le produit pC a la même valeur pour tous les gaz simples diatomiques.*

4^e ÉNONCÉ. — *Le produit pc a la même valeur pour tous les gaz simples diatomiques.*

Si l'on cherche à étendre ces énoncés aux gaz simples non diatomiques, on s'aperçoit qu'ils cessent d'être équivalents entre eux, en sorte qu'il y aura lieu d'examiner quel est celui qui peut s'étendre aux gaz simples non diatomiques.

1^{er} ÉNONCÉ. — *On a, pour tous les gaz simples.*

$$\frac{C}{\sigma} = \frac{C'}{\sigma'} = \dots$$

L'égalité (6) donne alors

$$\frac{c}{\sigma} = \frac{c'}{\sigma'} = \dots$$

L'exactitude du premier énoncé pour tous les gaz simples entraîne l'exactitude du second énoncé pour tous les gaz simples, et réciproquement.

Les deux suites d'égalités que nous venons d'écrire donnent

$$\frac{C}{c} = \frac{C'}{c'} = \dots$$

Le rapport des deux chaleurs spécifiques a la même valeur pour tous les gaz simples.

3^e ÉNONCÉ. — On a pour tous les gaz simples,

$$(8) \quad pC = p'C' = \dots = \frac{A}{2}.$$

Moyennant les égalités (2 bis), ces égalités donnent

$$\frac{C}{\alpha\sigma} = \frac{C'}{\alpha'\sigma'} = \dots$$

Le quotient $\frac{C}{\sigma}$ a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; cette valeur est proportionnelle à l'atomicité du gaz.

On a

$$pc = pC - p(C - c),$$

égalité que les égalités (2 bis) et (6) transforment en

$$(9) \quad pc = pC - \frac{2R\Sigma}{E_{\alpha}} = \frac{A}{2} - \frac{2R\Sigma}{E_{\alpha}}.$$

Le produit pc a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; cette valeur est d'autant plus grande que l'atomicité est plus grande.

En vertu des égalités (2 bis), l'égalité (9) devient

$$\frac{c}{\sigma} = \frac{A\alpha}{4\Sigma} - \frac{R}{E}.$$

Le quotient $\frac{c}{\sigma}$ a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; cette valeur est d'autant plus grande que l'atomicité est plus grande.

Les égalités (8) et (9) donnent

$$(10) \quad \frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{4R\Sigma}{AE_{\alpha}}}.$$

Le quotient $\frac{C}{c}$ a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; ce rapport est d'autant plus grand que l'atomicité est plus petite.

4° ÉNONCÉ. — On a, pour tous les gaz simples,

$$(11) \quad pc = p'c' = \dots = \frac{B}{2}.$$

Moyennant les égalités (2 bis), ces égalités (11) donnent

$$\frac{c}{\alpha\sigma} = \frac{c'}{\alpha'\sigma'} = \dots$$

Le quotient $\frac{c}{\sigma}$ a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; cette valeur est proportionnelle à l'atomicité du gaz.

On a

$$pC = pc + p(C - c),$$

égalité que les égalités (2 bis), (6) et (11) transforment en

$$(12) \quad pC = \frac{B}{2} + \frac{2R\Sigma}{Ez}.$$

Le produit pC a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; cette valeur est d'autant plus grande que l'atomicité est plus petite.

Les égalités (11) et (12) donnent

$$(13) \quad \frac{C}{c} = 1 + \frac{4R\Sigma}{EBz}.$$

Le rapport $\frac{C}{c}$ a la même valeur pour tous les gaz simples de même atomicité; cette valeur est d'autant plus grande que l'atomicité est plus petite.

Pour décider entre les trois lois différentes que nous venons de développer, il faudrait des renseignements expérimentaux portant sur des gaz non diatomiques et voisins de l'état parfait. Malheureusement, ces renseignements font défaut. Nous connaissons seulement, grâce à MM. Kundt et Warburg, la valeur de $\frac{C}{c}$ pour la vapeur de mercure à 275° et 366°, et, grâce à M. de Lucchi, la valeur de $\frac{C}{c}$ pour la vapeur

de phosphore à 300°. Si nous comparons ces résultats à ceux que donnent les divers énoncés, en admettant la valeur $\frac{C}{c} = 1,40$ pour les gaz simples diatomiques, nous obtenons le tableau suivant :

Valeurs de $\frac{C}{c}$

	1 ^{er} et 2 ^e ÉNONCÉ	3 ^e ÉNONCÉ	4 ^e ÉNONCÉ	OBSERVÉES
Gaz diatomiques...	1,40	1,40	1,40	
Mercure.....	1,40	2,333	1,80	1,66
Phosphore.....	1,40	1,166	1,20	1,175

Ces résultats amèneraient à rejeter les deux premiers énoncés et même le troisième et à donner la préférence au quatrième. Mais les deux gaz étudiés sont certainement beaucoup trop éloignés de l'état parfait pour qu'une telle conclusion soit légitime. Nous verrons, au contraire, que d'autres considérations nous conduisent à accepter le troisième énoncé.

Ces considérations s'obtiendront en traitant des gaz composés.

Soit un composé gazeux, de poids moléculaire Π , formé au moyen de gaz simples ayant pour poids moléculaires respectifs ϖ , ϖ' ,... Supposons que l'on ait

$$\Pi = n\varpi + n'\varpi' + \dots,$$

n , n' , ..., étant des nombres entiers ou fractionnaires.

Soient p , p' , ..., les poids atomiques des divers gaz simples qui entrent dans la composition de ce composé gazeux ; on a, *par définition*, $p = \frac{\varpi}{2}$, $p' = \frac{\varpi'}{2}$, ... ; ce composé renferme donc $2n$ atomes du premier gaz, $2n'$ atomes du second gaz, ... ; nommons, avec Wœestyne, *poids atomique moyen* du gaz composé le nombre

$$(14) \quad P = \frac{np + n'p' + \dots}{n + n' + \dots} = \frac{\Pi}{2(n + n' + \dots)},$$

et énonçons la loi suivante :

Pour tous les gaz voisins de l'état parfait, le produit du poids atomique moyen par la chaleur spécifique sous pression constante a la même

valeur $\frac{A}{2}$:

$$(15) \quad PC = \frac{A}{2}$$

Pour les gaz simples, la notion de poids atomique moyen coïncide avec la notion de poids atomique ; la loi que nous venons d'énoncer redonne donc, pour les gaz simples diatomiques, la loi de Delaroché et Bérard, que nous savons être exacte pour ces gaz. Pour les gaz simples non diatomiques, elle redonne le troisième énoncé : si donc nous montrons que cette loi, vraie pour les gaz simples diatomiques, est vraie également, d'une manière générale, pour les gaz composés, nous aurons de sérieuses raisons de croire qu'elle s'applique aux gaz simples non diatomiques, ce qui tranchera le litige pendant au sujet de ces gaz.

Or, voici quelques nombres qui montrent avec quelle approximation la loi précédente s'applique à divers gaz simples ou composés, voisins de l'état parfait :

1° *Gaz simples diatomiques*

Gaz.	Valeurs de $P \times C$.
Oxygène.....	3,4800
Azote.....	3,4112
Hydrogène.....	3,4128

2° *Gaz composés formés sans condensation*

Gaz.	Valeurs de $P \times C$.
Bioxyde d'azote.....	3,4800
Oxyde de carbone.....	3,4128
Acide chlorhydrique.....	3,3744

3° *Gaz composés formés avec condensation*

Gaz.	Valeurs de $P \times C$.
Acide carbonique.....	3,4792
Protoxyde d'azote.....	3,3168
Acide sulfureux.....	3,2912

Admettant cette loi comme vraie pour tous les gaz, simples ou composés, voyons quelles en sont les conséquences pour les gaz composés voisins de l'état parfait ; occupons-nous tout d'abord des *gaz composés formés sans condensation*.

Tous les gaz composés formés sans condensation qui ont été étudiés sont formés par l'union de 1 atome d'un gaz diatomique G et de 1 atome

d'un autre gaz diatomique G'. Leur poids moléculaire Π est la somme du demi-poids moléculaire du gaz G et du demi-poids moléculaire du gaz G'; on a donc, en vertu de l'égalité (14), l'égalité $P = \frac{\Pi}{2}$, qui permet de remplacer l'égalité

$$P \times C = \frac{A}{2}$$

par l'égalité

$$(16) \quad \Pi \times C = A.$$

Le produit du poids moléculaire par la chaleur spécifique sous pression constante a la même valeur pour tous les gaz composés, voisins de l'état parfait, formés sans condensation; cette valeur est la même que pour les gaz simples.

Tous les gaz considérés sont diatomiques, en sorte que l'on peut écrire, en vertu des égalités (2),

$$\Pi = \frac{2\Sigma}{\sigma},$$

σ désignant le volume spécifique du gaz dans les conditions normales de température et de pression; cette égalité nous montre que la précédente peut s'écrire.

$$(17) \quad \frac{C}{\sigma} = \frac{A}{2\Sigma}.$$

Le quotient de la chaleur spécifique sous pression constante par le volume spécifique, dans les conditions normales de température et de pression, a la même valeur pour tous les gaz composés formés sans condensation; cette valeur est la même que pour les gaz simples diatomiques.

L'égalité (6) transforme l'égalité (17) en

$$(18) \quad \frac{c}{\sigma} = \frac{A}{2\Sigma} - \frac{R}{E},$$

qui peut encore s'écrire

$$(19) \quad \Pi c = A - \frac{2R\Sigma}{E}.$$

Les deux lois précédentes demeurent vraies si l'on remplace, dans leur

énoncé, les mots : *chaleur spécifique sous pression constante*, par les mots : *chaleur spécifique sous volume constant*.

Enfin, les égalités (17) et (18) donnent

$$(20) \quad \frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{2R\Sigma}{AE}}$$

Le rapport des deux chaleurs spécifiques a la même valeur pour tous les gaz composés formés sans condensation ; cette valeur est la même que pour les gaz simples diatomiques.

Nous avons vu que, pour tous les gaz simples, diatomiques, voisins de l'état parfait, le rapport $\frac{C}{c}$ était voisin de 1,40 ; ce rapport doit avoir sensiblement la même valeur pour les gaz composés formés sans condensation. Voici quelques nombres qui vérifient cette loi :

Gaz.	$\frac{C}{c}$	
Oxyde de carbone.....	1,438	Dulong.
—	1,409	Masson.
—	1,410	Cazin.
— à 0°.....	1,40320	Wüllner.
— à 100°.....	1,39465	—
Bioxyde d'azote.....	1,390	Masson.
Acide chlorhydrique.....	1,3980	Müller.
— à 20°.....	1,389	Strecker.
— à 100°.....	1,400	—
—	1,392	Masson.
Acide bromhydrique.....	1,3647	Müller.
— à 20°.....	1,422	Strecker.
— à 100°.....	1,440	—
Acide iodhydrique à 20°.....	1,397	—
— à 100°.....	1,396	—

Traisons maintenant des *gaz composés formés avec condensation*.

Les égalités (14) et (15) donnent, pour de tels gaz,

$$(21) \quad HC = (n + n' + \dots) A.$$

Le produit de chaleur spécifique sous pression constante par le poids moléculaire n'a pas la même valeur pour tous les gaz composés ; cette

valeur est proportionnelle à la somme $2(n + n' + \dots)$ des nombres qui figurent en exposants dans sa formule chimique.

Soient σ le volume spécifique du gaz composé et \mathfrak{A} son atomicité; on a, en vertu des égalités (2),

$$\sigma = \frac{4\Sigma}{\mathfrak{A}\Pi}$$

et l'égalité (21) devient

$$(22) \quad \frac{C}{\sigma} = \frac{(n + n' + \dots) \mathfrak{A}A}{4\Sigma}$$

Le quotient de la chaleur spécifique sous pression constante par le volume spécifique normal n'a pas la même valeur pour tous les gaz composés; il est proportionnel à l'atomicité \mathfrak{A} du gaz composé et à la somme $2(n + n' + \dots)$ des nombres qui figurent en exposants dans sa formule chimique.

En vertu de l'égalité (6), l'égalité (22) devient

$$(23) \quad \frac{c}{\sigma} = \frac{(n + n' + \dots) \mathfrak{A}A}{4\Sigma} - \frac{R}{E}$$

tandis que l'égalité (23) devient

$$(24) \quad \Pi c = (n + n' + \dots) A - \frac{4R\Sigma}{\mathfrak{A}E}$$

Ces égalités expriment ce que deviennent les lois précédentes, lorsqu'on veut faire usage de la chaleur spécifique sous volume constant.

Les égalités (22) et (23) donnent

$$(25) \quad \frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{4R\Sigma}{(n + n' + \dots) \mathfrak{A}AE}}$$

Le quotient $\frac{C}{c}$ n'a pas la même valeur pour tous les gaz composés; sa valeur est d'autant plus grande :

- 1° Que l'atomicité \mathfrak{A} du composé est plus grande;
- 2° Que la somme $2(n + n' + \dots)$ des nombres qui figurent en exposants dans sa formule chimique est plus grande.

Considérons le cas, de beaucoup le plus fréquent, où LE COMPOSÉ ET LES GAZ QUI LE COMPOSENT SONT TOUS DIATOMIQUES.

Un volume W du composé renferme des volumes

$$V = KW, \quad V' = K'W, \quad \dots,$$

des gaz composants, tous ces volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression; on nomme *fraction de condensation* le rapport

$$(26) \quad \psi = \frac{(V + V' + \dots) - W}{V + V' + \dots} = \frac{(K + K' + \dots) - 1}{K + K' + \dots}.$$

Lorsque les composants et le composé sont tous diatomiques,

$$\alpha = \alpha' = \dots = \alpha_n = 2,$$

les égalités (3) donnent

$$K = n, \quad K' = n', \quad \dots,$$

en sorte que l'égalité (26) devient

$$\psi = \frac{(n + n' + \dots) - 1}{n + n' + \dots},$$

relation qui peut aussi s'écrire

$$n + n' + \dots = \frac{1}{1 - \psi}.$$

Moyennant cette égalité, les égalités (21), (22), (23), (24) et (25) deviennent

$$(21 \text{ bis}) \quad \Pi C = \frac{\Lambda}{1 - \psi},$$

$$(22 \text{ bis}) \quad \frac{C}{\sigma} = \frac{\Lambda}{2(1 - \psi)\Sigma},$$

$$(23 \text{ bis}) \quad \frac{c}{\sigma} = \frac{\Lambda}{2(1 - \psi)\Sigma} - \frac{R}{E},$$

$$(24 \text{ bis}) \quad \Pi c = \frac{\Lambda}{1 - \psi} - \frac{2R\Sigma}{E},$$

$$(25 \text{ bis}) \quad \frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{2R\Sigma}{(1 - \psi)\Lambda E}}.$$

Ces égalités représentent, moyennant la restriction indiquée touchant les atomicités des gaz que l'on considère, les conséquences logiques de la loi expérimentalement vérifiée

$$(13) \quad P \times C = \frac{A}{2}.$$

On ne doit pas oublier que ces lois, relatives à l'état parfait des gaz, peuvent s'écarter beaucoup de la vérité lorsqu'on s'éloigne de cet état; les égalités (13), (21), (22) et (23) entraîneraient une erreur *infinie* si on les appliquait à un gaz pris dans l'état critique. Quelques nombres relatifs à des gaz pour lesquels $\psi = \frac{1}{3}$ montreront l'erreur que comporte l'application de l'une de ces formules, la formule (23 *bis*), même dans des conditions qui diffèrent notablement des conditions critiques :

	Valeurs de $\frac{C}{c}$	
Formule (23 <i>bis</i>).....	$\frac{C}{c} = 1,235$	
Acide carbonique.....	1,298	Maneuvrier.
Protoxyde d'azote à 0°.....	1,3106	Wüllner.
— à 100°.....	1,2723	—
—	1,267	Masson.
—	1,285	Cazin.
Acide sulfureux.....	1,262	—
—	1,248	Masson.
Acide sulfhydrique.....	1,2759	Müller.
—	1,258	Masson.
Vapeur d'eau.....	1,277	De Lucchi.
—	1,287	Cohen.

On voit donc que la loi de Delaroche et Bérard est applicable aux gaz pris à l'état parfait; mais elle s'écarte rapidement de la vérité lorsque le gaz s'éloigne de l'état parfait; appliquée à l'état critique, elle entraînerait une erreur infinie; dans des conditions où l'on obtient encore une approximation suffisante en calculant le volume spécifique d'un gaz au moyen des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on peut obtenir un résultat très inexact en calculant les chaleurs spécifiques de ce gaz par la loi de Delaroche et Bérard; aussi, dans les études qui vont suivre touchant les gaz parfaits, appliquerons-nous dès le principe les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, tandis que nous n'introduirons la loi de Delaroche et Bérard que dans les formules finales, après avoir tiré de

la discussion de ces formules tout ce qu'elles peuvent donner sans que l'on invoque cette loi.

§ 3. — *Relation entre la chaleur spécifique d'un composé gazeux et les chaleurs spécifiques des gaz composants.*

Soit un composé gazeux G_3 ; une molécule de ce gaz renferme n_1 molécules du gaz simple G_1 , dont le poids moléculaire est ϖ_1 , et n_2 molécules du gaz simple G_2 , dont le poids moléculaire est ϖ_2 .

Les égalités (14) et (15) donnent

$$\varpi_1 C_1 = \varpi_2 C_2 = \frac{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}{n_1 + n_2} C_3 = \Lambda,$$

ou

$$(27) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3 - n_1 \varpi_1 C_1 - n_2 \varpi_2 C_2 = 0.$$

Cette formule une fois démontrée pour le cas où les gaz G_1 , G_2 , sont des gaz simples, s'étendrait sans peine au cas où ces gaz sont, eux-mêmes, composés.

Mais on a [Livre I, chapitre VII, égalité (21)]

$$C_1 = c_1 + \frac{R\varpi_1}{E},$$

$$C_2 = c_2 + \frac{R\varpi_2}{E},$$

$$C_3 = c_3 + \frac{R\varpi_3}{E}.$$

L'égalité (27) peut donc aussi s'écrire

$$(28) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3 - n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2 = \frac{R}{E} [n_1 \varpi_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2 \varpi_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \varpi_3].$$

Cette dernière égalité peut se mettre sous une autre forme.

La masse $(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)$ du gaz G_3 occupe, dans les conditions normales de température et de pression, un volume

$$W = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \varpi_3.$$

Elle renferme une masse $n_1 \varpi_1$ du gaz G_1 et une masse $n_2 \varpi_2$ du gaz G_2 ,

qui occuperaient respectivement, dans les conditions normales de température et de pression, des volumes

$$V_1 = n_1 \varpi_1 \sigma_1, \quad V_2 = n_2 \varpi_2 \sigma_2.$$

L'égalité (26) peut donc s'écrire

$$(26 \text{ bis}) \quad \psi = \frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2},$$

ce qui transforme l'égalité (28) en

$$(28 \text{ bis}) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3 - n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2 = \frac{R}{E} \psi (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2).$$

Si le composé considéré est formé sans condensation, cette égalité devient

$$(28 \text{ ter}) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3 = n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2.$$

CHAPITRE II

LES MÉLANGES DE GAZ PARFAITS

§ 1. — *Définition d'un mélange de gaz parfaits.*

Pour garder au présent chapitre, qui est le fondement de toutes les théories qui seront exposées en ce Livre V, une entière généralité, nous aurons soin de n'employer, dans la définition des gaz parfaits, que les deux lois de Mariotte et de Gay-Lussac [Livre I, chapitre VII, § 2 et § 3]. Nous n'invoquerons ni la loi de Clausius [Livre I, chapitre VII, § 6], selon laquelle les chaleurs spécifiques des gaz parfaits sont indépendantes de la température, ni la loi de Delaroche et Bérard, étudiée au chapitre précédent.

Le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse d'un gaz parfait dont la température est T et le volume spécifique v sera alors [Livre I, chapitre VII, égalité (23)]

$$(1) \quad F(v, T) = -R\sigma T \log v + g(T).$$

Le potentiel thermodynamique sous la pression constante P de l'unité de masse du même gaz sera [*Ibid.*, égalité (24)]

$$(2) \quad \Phi(P, T) = R\sigma T \log P + R\sigma T (1 - \log R\sigma T) + g(T).$$

Nous allons chercher à *définir* ce que l'on entendra par *mélange de plusieurs gaz parfaits*; montrons d'abord la nécessité d'une semblable définition.

Mettons en communication, dans l'obscurité, un réservoir renfermant de l'hydrogène et un réservoir renfermant du chlore, à raison de 33^{gr},5 de chlore par gramme d'hydrogène contenu dans le premier réservoir;

au bout d'un certain temps, les deux réservoirs sont remplis d'un gaz homogène ayant certaines propriétés; abandonnons les deux réservoirs à la lumière diffuse; au bout d'un nouveau laps de temps, les deux réservoirs renfermeront un nouveau gaz homogène dont les propriétés ne seront pas les mêmes que celles du premier gaz.

Qu'est-ce qui fait dire aux chimistes que le premier gaz est un *mélange* d'hydrogène et de chlore et que le second est une *combinaison* d'hydrogène et de chlore, l'acide chlorhydrique? Une sorte d'intuition; mais si l'on venait à nier à un chimiste que le premier gaz soit un mélange ou que le second soit une combinaison, quel principe logique pourrait-il invoquer pour réduire son contradicteur au silence? Évidemment aucun, car le mot *mélange* n'est ni un mot qui ait été défini, ni un de ces mots dont le sens est clair sans aucune définition.

Si nous voulions introduire dans les formules de la thermodynamique l'hypothèse qu'un gaz donné est un mélange ou une combinaison, le sens vague de ces mots ne nous fournirait aucun moyen de le faire.

Il est donc nécessaire que nous précisions le sens de ces mots : *plusieurs gaz sont simplement mélangés sans aucune combinaison*, et cela de telle manière que la définition donnée du mot *mélange gazeux* permette d'exprimer, au moyen des formules de la thermodynamique, si un corps résultant de l'union de plusieurs gaz est ou n'est pas un simple mélange.

La définition thermodynamique d'un corps est complète lorsqu'on possède sur ce corps un ensemble de renseignements qui font connaître la forme de son potentiel thermodynamique interne. Si donc on veut que le mélange de plusieurs gaz soit un corps défini au point de vue de la thermodynamique lorsque les gaz qui le forment sont définis au point de vue de la thermodynamique, on devra formuler une règle qui permette de former le potentiel thermodynamique interne du mélange, lorsque l'on connaîtra l'expression des potentiels thermodynamiques internes des gaz composants pris isolément.

Cette règle n'est pas entièrement arbitraire; elle doit s'accorder avec certains caractères que les physiciens et les chimistes ont toujours, d'un commun accord, attribués au mélange de plusieurs gaz parfaits; ces caractères sont les suivants :

1° Un mélange de gaz parfaits, de composition donnée, l'air atmosphérique par exemple, possède toutes les propriétés physiques d'un gaz parfait unique;

2° La pression qui, à une certaine température, maintient un mélange de gaz parfaits en équilibre sous un certain volume, est la somme des

pressions qui, à la même température, maintiendraient en équilibre, sous le même volume, chacun des gaz mélangés ;

3° Si l'on met en communication deux récipients renfermant deux gaz différents, à la même température, ces deux gaz ne demeurent pas en équilibre; ils se diffusent l'un dans l'autre jusqu'à former un mélange homogène; le phénomène n'est pas réversible ;

4° Cette diffusion, *accomplie en vase clos*, à température constante, ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

Si donc nous donnons une définition des mots : *mélange de gaz parfaits*, cette définition ne pourra être acceptée, à moins qu'elle n'implique ces quatre caractères.

Considérons n gaz parfaits G_1, G_2, \dots, G_n . Nous dirons qu'un gaz formé par l'union de masses M_1, M_2, \dots, M_n , des gaz G_1, G_2, \dots, G_n est un simple mélange de ces n masses, si sous le volume V , à la température T , ce gaz possède un potentiel thermodynamique interne égal à la somme :

Du potentiel thermodynamique interne de la masse M_1 du gaz G_1 ,

Du potentiel thermodynamique interne de la masse M_2 du gaz G_2 ,

.....

Du potentiel thermodynamique interne de la masse M_n du gaz G_n ,

Chacune de ces masses occupant isolément, à la température T , un volume égal à V .

Nous allons prouver que cette définition satisfait bien aux quatre conditions que nous avons énumérées.

Nous supposerons, dans quelques-uns des raisonnements que nous allons faire, que le mélange se compose seulement de deux gaz G_1, G_2 ; cette hypothèse ne diminue en rien la généralité de ces raisonnements, et elle simplifie les écritures.

Si la masse M_1 du gaz G_1 occupait seule le volume V du mélange, elle admettrait un potentiel thermodynamique interne qui aurait pour valeur, d'après l'égalité (1),

$$(3) \quad M_1 F_1(v_1, T) = - M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V}{M_1} + M_1 g_1(T),$$

σ_1 étant le volume spécifique du gaz G_1 dans les conditions normales de température et de pression, et $g_1(T)$ une fonction qui dépend de la nature du gaz G_1 .

De même, la masse M_2 du gaz G_2 , prise sous le volume V , à la température T , admet pour potentiel thermodynamique interne

$$(3 \text{ bis}) \quad M_2 F_2(v_2, T) = - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V}{M_2} + M_2 g_2(T).$$

Soit $\mathcal{F}(M_1, M_2, V, T)$ le potentiel thermodynamique interne du mélange ; nous aurons, d'après la définition précédente,

$$(4) \quad \mathcal{F}(M_1, M_2, V, T) = -M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V}{M_1} + M_1 g_1(T) \\ - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V}{M_2} + M_2 g_2(T).$$

Soit P la pression qui maintient le mélange en équilibre sous le volume V , à la température T ; nous aurons [Livre I, chapitre VII, égalité (2)]

$$\frac{\partial}{\partial V} \mathcal{F}(M_1, M_2, V, T) = -P,$$

ou bien, en vertu de l'égalité (4),

$$(5) \quad P = R \sigma_1 T \frac{M_1}{V} + R \sigma_2 T \frac{M_2}{V}.$$

Mais $R \sigma_1 T \frac{M_1}{V}$, c'est la pression p_1 qui maintiendrait en équilibre, à la température T et sous le volume V , la masse M_1 du gaz G_1 , prise isolément,

$R \sigma_2 T \frac{M_2}{V}$, c'est la pression p_2 qui maintiendrait en équilibre, sous le volume V et à la température T , la masse M_2 du gaz G_2 , prise isolément.

L'égalité (5) peut donc s'écrire

$$(5 \text{ bis}) \quad P = p_1 + p_2.$$

La pression qui maintient en équilibre, sous un certain volume et à une certaine température, un mélange de gaz parfaits, est égale à la somme des pressions qui maintiendraient respectivement en équilibre, sous le même volume et à la même température, chacun des gaz mélangés pris isolément.

Si nous posons

$$(6) \quad \Sigma = \frac{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2}{M_1 + M_2},$$

l'égalité (5) peut s'écrire

$$(6 \text{ bis}) \quad PV = (M_1 + M_2) R \Sigma T.$$

Cette égalité est générale ; soient : P_0 la pression normale, T_0 la température absolue de la glace fondante, V_0 le volume du mélange gazeux sous cette pression et à cette température ; l'égalité (6 bis) nous donnera

$$P_0 V_0 = (M_1 + M_2) R \Sigma T_0.$$

Mais, par définition (Livre I, chapitre VII, § 3),

$$R = \frac{P_0}{T_0}.$$

L'égalité précédente devient donc

$$\Sigma = \frac{V_0}{M_1 + M_2},$$

ce qui nous apprend que la quantité Σ , déterminée par l'égalité (6), est le volume spécifique du mélange dans les conditions normales de température et de pression.

Si nous posons

$$(7) \quad (M_1 + M_2) G(T, M_1, M_2) = M_1 [g_1(T) + TR\sigma_1 \log M_1] \\ + M_2 [g_2(T) + TR\sigma_2 \log M_2] \\ - (M_1 + M_2) TR\Sigma \log(M_1 + M_2),$$

les égalités (4) et (6) permettront d'écrire

$$(8) \quad \mathcal{F} = -(M_1 + M_2) \left[R\Sigma T \log \frac{V}{M_1 + M_2} - G(T, M_1, M_2) \right].$$

D'ailleurs l'égalité (6) permet de mettre l'égalité (7) sous la forme

$$G(T, M_1, M_2) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} g_1(T) + \frac{M_2}{M_1 + M_2} g_2(T) \\ + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \sigma_1 RT \log \frac{M_1}{M_1 + M_2} \\ + \frac{M_2}{M_1 + M_2} \sigma_2 RT \log \frac{M_2}{M_1 + M_2},$$

d'après laquelle la fonction $G(T, M_1, M_2)$ ne dépend des masses M_1, M_2 que par leurs rapports à la masse totale $(M_1 + M_2)$ du mélange. Cette fonction dépend donc seulement de la température et de la composition du mélange.

Le potentiel thermodynamique interne du mélange de composition donnée a la même forme que le potentiel thermodynamique interne d'un gaz parfait unique ; par conséquent : *Un mélange de gaz parfaits de composition donnée se comportera comme un gaz parfait unique.*

Soient $\gamma(T)$ et $\Gamma(T)$ les chaleurs spécifiques sous volume constant et sous pression constante du mélange ; ce mélange pouvant être traité comme un gaz parfait unique, nous aurons [Livre I, chapitre VII, égalité (25)]

$$\gamma(T) = -\frac{T}{E} \frac{d^2G(T)}{dT^2},$$

et [Livre I, chapitre VII, égalité (21)]

$$\Gamma(T) = \gamma(T) + \frac{R\Sigma}{E}.$$

En vertu des égalités (6) et (7), ces égalités deviendront

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= -\frac{T}{E} \left[\frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{d^2g_1(T)}{dT^2} + \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{d^2g_2(T)}{dT^2} \right], \\ \Gamma(T) &= \frac{M_1}{E(M_1 + M_2)} \left[R\sigma_1 - T \frac{d^2g_1(T)}{dT^2} \right] + \frac{M_2}{E(M_1 + M_2)} \left[R\sigma_2 - T \frac{d^2g_2(T)}{dT^2} \right] \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des mêmes égalités (21) et (25) du Livre I, chapitre VII,

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= \frac{M_1c_1(T) + M_2c_2(T)}{M_1 + M_2}, \\ \Gamma(T) &= \frac{M_1C_1(T) + M_2C_2(T)}{M_1 + M_2}. \end{aligned}$$

Chacune des deux chaleurs spécifiques, sous volume constant et sous pression constante, d'un mélange de gaz parfaits se déduit, par la règle dite des mélanges, des chaleurs spécifiques correspondantes des gaz mélangés.

Imaginons qu'une masse M_1 du gaz G_1 occupe un récipient solide de volume V_1 , à la température T ; qu'une masse M_2 du gaz G_2 occupe un récipient solide de volume V_2 , à la même température T ; ... Le potentiel thermodynamique interne du système gazeux, pris dans cet état, a

pour valeur, d'après les égalités (3), (3 bis), ...,

$$(9) \quad \begin{aligned} \mathcal{F}_0 = & - M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V_1}{M_1} + M_1 g_1 (T) \\ & - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V_2}{M_2} + M_2 g_2 (T) \\ & - \dots \end{aligned}$$

Mettons en communication les récipients V_1, V_2, \dots , qui étaient d'abord isolés et imaginons que les gaz se diffusent jusqu'à remplir le volume $V = V_1 + V_2 + \dots$ d'un mélange homogène, de même température T . Le potentiel thermodynamique interne de ce mélange aura pour valeur, d'après l'égalité (4),

$$(9 \text{ bis}) \quad \begin{aligned} \mathcal{F}_1 = & - M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V}{M_1} + M_1 g_1 (T) \\ & - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V}{M_2} + M_2 g_2 (T) \\ & - \dots \end{aligned}$$

La modification s'est produite à l'intérieur d'une enceinte invariable formée par les récipients V_1, V_2, \dots ; elle n'a donc entraîné aucun travail des forces extérieures; le travail non compensé τ , accompli durant cette modification, se réduit à la diminution du potentiel thermodynamique interne :

$$\tau = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1$$

ou bien, en vertu des égalités (9) et (9 bis),

$$\tau = RT \left(M_1 \sigma_1 \log \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V_1} + M_2 \sigma_2 \log \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V_2} + \dots \right).$$

Ce travail est certainement positif; donc, *si l'on met en communication, à une même température, des récipients renfermant des gaz parfaits différents, ces gaz se diffusent jusqu'à remplir d'un mélange homogène l'ensemble des récipients; ce phénomène n'est pas réversible.*

La modification que nous venons d'étudier n'entraîne aucun travail des forces extérieures; la quantité de chaleur Q qu'elle dégage se réduit à la diminution de l'énergie interne du système :

$$Q = U_0 - U_1,$$

U_0, U_1 , étant les valeurs initiale et finale de l'énergie interne.

Mais on a [Livre I, chapitre v, égalité (37)]

$$U_0 = \frac{1}{E} \left(\mathcal{F}_0 - T \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial T} \right),$$

$$U_1 = \frac{1}{E} \left(\mathcal{F}_1 - T \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T} \right).$$

Les égalités (9) et (9 bis) donnent alors sans peine :

$$Q = 0.$$

Le mélange de plusieurs gaz parfaits, s'effectuant à température constante, dans une enceinte invariable, n'entraîne aucun phénomène calorifique.

Ainsi, la définition que nous avons donnée des mots : *mélange de gaz parfaits*, s'accorde avec les quatre propositions imposées par l'usage.

Réciproquement, ces quatre propositions suffiraient-elles à définir les mots : *mélange de gaz parfaits*? En d'autres termes, suffiraient-elles à déterminer la forme du potentiel thermodynamique interne d'un semblable mélange? C'est ce que nous allons maintenant examiner.

Pour qu'un *mélange de gaz parfaits, de composition donnée, possède toutes les propriétés d'un gaz parfait unique*, il faut et il suffit que le potentiel thermodynamique interne de ce mélange soit de la forme (8), Σ étant le volume spécifique du mélange dans les conditions normales de température et de pression, et $G(T, M_1, M_2)$ une fonction des trois variables T, M_1, M_2 , ne dépendant de ces deux dernières variables que par leur rapport.

La pression P , qui maintient ce mélange en équilibre sous le volume V , à la température T , a pour valeur, d'après l'égalité (8),

$$P = - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = \frac{(M_1 + M_2) R \Sigma T}{V}.$$

Pour que *cette pression soit égale à la somme des pressions qui maintiendraient respectivement en équilibre à la même température T , sous le même volume V , les masses M_1, M_2 , des gaz G_1, G_2 , prises isolément*, il faut et il suffit que l'on ait

$$P = M_1 R \sigma_1 \frac{T}{V} + M_2 R \sigma_2 \frac{T}{V},$$

ou bien

$$(6) \quad \Sigma = \frac{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2}{M_1 + M_2}.$$

Reprenons maintenant l'expérience de diffusion imaginée tout à l'heure; l'énergie interne du système au début de la modification a pour valeur

$$U_0 = \frac{1}{E} \left(\mathfrak{F}_0 - T \frac{\partial \mathfrak{F}_0}{\partial T} \right),$$

\mathfrak{F}_0 étant donné par l'égalité (9), ou bien

$$U_0 = \frac{M_1}{E} \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] + \frac{M_2}{E} \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] + \dots$$

L'énergie interne du système à la fin de la modification a pour valeur

$$U_1 = \frac{1}{E} \left(\mathfrak{F}_1 - T \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial T} \right),$$

\mathfrak{F}_1 étant donné par une égalité de la forme (8), en sorte que

$$U_1 = \frac{M_1 + M_2 + \dots}{E} \left[G(T, M_1, M_2, \dots) - T \frac{\partial G(T, M_1, M_2, \dots)}{\partial T} \right].$$

Pour que la diffusion de plusieurs gaz parfaits l'un dans l'autre, accomplie à température constante, dans une enceinte invariable, ne mette en jeu aucune quantité de chaleur, il faut et il suffit que l'on ait

$$U_0 - U_1 = 0,$$

ou bien

$$\begin{aligned} (M_1 + M_2 + \dots) \left[G(T, M_1, M_2, \dots) - T \frac{\partial G(T, M_1, M_2, \dots)}{\partial T} \right], \\ = M_1 \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] \\ + M_2 \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] \\ + \dots \end{aligned}$$

Posons

$$\begin{aligned} (10) \quad & \Gamma(T, M_1, M_2, \dots) \\ = & (M_1 + M_2 + \dots) [G(T, M_1, M_2, \dots) + R\Sigma T \log(M_1 + M_2 + \dots)] \\ & - M_1 [g_1(T) + R\sigma_1 T \log M_1] \\ & - M_2 [g_2(T) + R\sigma_2 T \log M_2] \\ & - \dots \end{aligned}$$

L'égalité précédente deviendra

$$\Gamma (T, M_1, M_2, \dots) - T \frac{\delta \Gamma (T, M_1, M_2, \dots)}{\delta T} = 0,$$

relation qui, intégrée, donne

$$(11) \quad \Gamma (T, M_1, M_2, \dots) = T \varphi (M_1, M_2, \dots),$$

φ étant une fonction arbitraire de M_1, M_2, \dots , qui ne dépend que des rapports de ces variables à l'une d'entre elles.

Moyennant les égalités (6) (10) et (11), l'expression (8) du potentiel thermodynamique interne d'un mélange de gaz parfaits devient

$$(12) \quad \begin{aligned} \mathfrak{F} = & - M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V}{M_1} + M_1 g_1 (T) \\ & - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V}{M_2} + M_2 g_2 (T) \\ & - \dots + \dots \\ & + T \varphi (M_1, M_2, \dots). \end{aligned}$$

Pour que la diffusion dont nous venons de parler soit un phénomène irréversible, il faut et il suffit que l'on ait

$$\mathfrak{F}_0 - \mathfrak{F}_1 > 0,$$

\mathfrak{F}_0 étant donné par l'égalité (9) et \mathfrak{F}_1 par l'égalité (12), où l'on fait

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

L'inégalité précédente devient

$$RT \left(M_1 \sigma_1 \log \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V_1} + M_2 \sigma_2 \log \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V_2} + \dots \right) - T \varphi (M_1, M_2, \dots) > 0.$$

Cette inégalité ne détermine pas la fonction $\varphi (M_1, M_2, \dots)$; pour qu'elle ait certainement lieu, il suffit que cette fonction $\varphi (M_1, M_2, \dots)$ ne prenne jamais de valeurs négatives.

Les quatre conditions qui sont imposées d'avance à toute définition des mots : mélange de gaz parfaits, ne suffisent donc pas à fixer cette définition; elles laissent indéterminé, dans l'expression du potentiel thermodynamique interne de ce mélange, un terme de la forme $T \varphi (M_1, M_2, \dots)$,

où $\varphi (M_1, M_2, \dots)$ est une fonction des rapports des masses M_1, M_2, \dots à l'une d'entre elles.

La définition que nous avons adoptée suppose cette fonction égale à 0.

Nous verrons, au § 4, que si l'on joignait aux quatre conditions que nous venons d'énumérer la *loi du mélange des gaz et des vapeurs*, la fonction $\varphi (M_1, M_2, \dots)$ se trouverait déterminée et égale à 0.

§ 2. — Autre forme de la définition précédente.

Soient $U_1 (T)$, $S_1 (v, T)$ l'énergie interne et l'entropie de l'unité de masse du gaz G_1 , sous le volume v , à la température T ; $U_2 (T)$, $S_2 (v, T)$, l'énergie interne et l'entropie de l'unité de masse du gaz G_2 , sous le volume v , à la température T ; U , S , l'énergie interne et l'entropie d'un mélange formé par les masses M_1, M_2, \dots des gaz G_1, G_2, \dots sous le volume V à la température T . Nous avons [Livre I, chapitre v, égalités (36) et (37)]

$$\begin{aligned} S_1 &= -\frac{1}{E} \frac{\partial F_1 (v, T)}{\partial T}, & U_1 &= \frac{1}{E} \left[F_1 (v, T) - T \frac{\partial F_1 (v, T)}{\partial T} \right], \\ S_2 &= -\frac{1}{E} \frac{\partial F_2 (v, T)}{\partial T}, & U_2 &= \frac{1}{E} \left[F_2 (v, T) - T \frac{\partial F_2 (v, T)}{\partial T} \right], \\ S &= -\frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}, & U &= \frac{1}{E} \left(\mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right). \end{aligned}$$

Si l'on observe que, sous le volume V , la masse M_1 a le volume spécifique $\frac{V}{M_1}$ et la masse M_2 le volume spécifique $\frac{V}{M_2}$, on voit que la définition d'un mélange de gaz parfaits donne

$$\mathcal{F} = M_1 F_1 \left(\frac{V}{M_1}, T \right) + M_2 F_2 \left(\frac{V}{M_2}, T \right),$$

en sorte que les égalités précédentes permettent d'écrire

$$(13) \quad U = M_1 U_1 (T) + M_2 U_2 (T),$$

$$(14) \quad S = M_1 S_1 \left(\frac{V}{M_1}, T \right) + M_2 S_2 \left(\frac{V}{M_2}, T \right).$$

L'énergie interne d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des énergies internes qu'auraient, à la même température, les diverses masses gazeuses mélangées, si on les considérait isolément.

L'entropie d'un mélange gazeux est la somme des entropies qu'auraient les diverses masses gazeuses mélangées, si chacune d'elles occupait isolément, à la même température, le volume entier du mélange.

La condition indiquée en capitales est essentielle; faute d'en avoir tenu compte, certains auteurs ont énoncé, sur les mélanges de gaz parfaits, des propositions absurdes. Il est évidemment inutile de prendre la même précaution lorsqu'il s'agit de l'énergie interne du mélange.

Ces deux propositions peuvent être regardées comme constituant par leur ensemble une nouvelle définition d'un mélange de gaz parfaits, définition exactement équivalente à la précédente. Il suffit, en effet, de se souvenir que l'on a par définition

$$\begin{aligned} F_1(v, T) &= E[U_1(T) - TS_1(v, T)], \\ F_2(v, T) &= E[U_2(T) - TS_2(v, T)], \\ \mathcal{F} &= E(U - TS), \end{aligned}$$

pour voir que les égalités (13) et (14), qui expriment les deux propositions précédentes, redonnent l'égalité

$$(15) \quad \mathcal{F} = M_1 F_1\left(\frac{V}{M_1}, T\right) + M_2 F_2\left(\frac{V}{M_2}, T\right),$$

qui exprime la définition d'un mélange de gaz parfaits donnée au § 1.

Soit $\Phi(P, T)$ le potentiel thermodynamique du mélange gazeux sous la pression constante P , à la température T ; nous aurons, par définition,

$$\Phi(P, T) = \mathcal{F} + PV,$$

ou bien, en vertu des égalités (15) et (5 bis),

$$\begin{aligned} \Phi(P, T) &= M_1 \left[F_1\left(\frac{V}{M_1}, T\right) + p_1 \frac{V}{M_1} \right] \\ &\quad + M_2 \left[F_2\left(\frac{V}{M_2}, T\right) + p_2 \frac{V}{M_2} \right], \end{aligned}$$

ou bien encore

$$(16) \quad \Phi(P, T) = M_1 \Phi_1(p_1, T) + M_2 \Phi_2(p_2, T),$$

$\Phi_1(p_1, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du

gaz G_1 , sous la pression constante p_1 , à la température T et $\Phi_1(p_1, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du gaz G_2 , sous la pression constante p_2 , à la température T : *Le potentiel thermodynamique sous pression constante d'un mélange de gaz parfaits est égal à la somme des potentiels thermodynamiques sous pression constante qui conviendraient aux diverses masses gazeuses mélangées, SI CHACUNE D'ELLES OCCUPAIT ISOLEMENT, A LA MÊME TEMPÉRATURE, LE VOLUME ENTIER DU MÉLANGE.*

Cette proposition peut, à son tour, être prise comme une définition des mots : *mélange de gaz parfaits*, définition équivalente à celle qui a été donnée au § 1.

La définition thermodynamique d'un mélange de gaz parfaits est due à M. HORTSMANN ⁽¹⁾, à Lord RAYLEIGH ⁽²⁾ et à M. J.-W. GIBBS ⁽³⁾.

§ 3. — *Objection à la définition précédente. — Paradoxe de J.-W. Gibbs.*

La définition d'un mélange de gaz parfaits, donnée dans ce qui précède, conduit à une conséquence paradoxale que l'on a parfois transformée en objection et qu'il nous faut examiner de près.

Ce paradoxe peut se formuler de la manière suivante :

Si l'on applique les formules relatives au mélange de deux gaz au cas où les deux gaz sont identiques, on peut être conduit à des résultats absurdes.

Par exemple, prenons deux gaz G_1, G_2 , de masses M_1, M_2 , contenus respectivement dans des volumes V_1, V_2 ; supposons qu'on mette ces volumes en communication et que les deux gaz se mélangent; le potentiel thermodynamique interne du mélange aura pour valeur

$$\begin{aligned} \bar{J} = & - M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V_1 + V_2}{M_1} + M_1 g_1(T) \\ & - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V_1 + V_2}{M_2} + M_2 g_2(T). \end{aligned}$$

Essayons d'appliquer cette formule au cas où les deux gaz G_1, G_2

(1) A. HORTSMANN, *Liebig's Annalen*, t. CLXX, p. 493; 1873.

(2) LORD RAYLEIGH, *Philosophical Magazine*, 4^e série, Vol. XLIX, p. 314; 1875.

(3) J.-W. GIBBS, *Transactions of Academy of Connecticut*, Vol. III, p. 240; 1876.

sont identiques entre eux, nous aurons alors

$$\sigma_1 = \sigma_2, \quad g_1(T) = g_2(T),$$

et nous pourrions énoncer la proposition suivante:

Si un gaz unique, de masse $M = M_1 + M_2$, est distribué dans un volume $V = V_1 + V_2$, son potentiel thermodynamique interne est exprimé par la formule

$$\mathcal{F} = R\sigma T \log \frac{M_1^{M_1} M_2^{M_2}}{V^M} + Mg(T).$$

Non seulement cette formule ne coïncide pas avec l'expression du potentiel thermodynamique interne d'une masse M du gaz G , occupant le volume V , à la température T , expression qui est, d'après l'égalité (1),

$$\mathcal{F} = MR\sigma T \log \frac{M}{V} + Mg(T),$$

mais encore elle est absurde *en soi*, car elle fait dépendre la valeur du potentiel thermodynamique interne du gaz de la manière arbitraire dont nous décomposons par la pensée sa masse totale M en deux masses partielles M_1, M_2 .

Selon M. Carl Neumann (1), les considérations développées par M. J.-W. Gibbs (2) au sujet de ce paradoxe ne suffisent pas à en dissiper l'obscurité et laissent subsister l'objection que l'on en peut tirer contre la définition d'un mélange de gaz parfaits.

Cette objection peut se formuler ainsi :

La notion de mélange de deux gaz *quelconques* implique nécessairement la notion de mélange de deux masses de gaz *de même nature*; en sorte que toute proposition vraie pour un mélange de deux gaz quelconques doit demeurer vraie pour un mélange de deux masses de même nature, constituant un gaz unique.

Or, la définition donnée pour un mélange de deux gaz quelconques conduit à des résultats absurdes lorsqu'on l'applique au mélange de deux masses du même gaz.

Donc cette définition est inacceptable.

La majeure de ce syllogisme doit être niée : la notion de mélange de deux gaz différents quelconques ne peut, en aucun cas, être regardée

(1) C. NEUMANN, *Berichte der k. Gesellschaft zu Leipzig*, Année 1891, p. 75.

(2) J.-W. GIBBS, *loc. cit.*, p. 228.

comme impliquant, à titre de forme particulière, la notion de mélange de deux gaz identiques.

En effet, deux gaz différents *quelconques*, étant pris à la même température sous la même pression, et étant mis en contact, ne seront pas en équilibre; ils se diffuseront l'un dans l'autre; quelque définition que l'on veuille adopter du mélange des gaz, elle devra conduire à cette conséquence, *quels que soient les deux gaz différents mis en contact*; cette définition ne pourra donc *jamais* s'appliquer au mélange de deux masses du *même gaz*, car, dans les conditions que nous venons d'indiquer, ces deux masses, mises en contact, sont en équilibre.

Donc, *toute définition acceptable d'un mélange de deux gaz quelconques, mais différents, doit conduire à des résultats absurdes lorsqu'on veut l'appliquer au mélange de deux masses du même gaz*. Nous ne devons pas nous étonner que la définition donnée au § 1 soit soumise à cette loi.

§ 4. — *Loi du mélange des gaz et des vapeurs.*

Imaginons qu'un mélange de gaz G_1, G_2, \dots , regardés comme parfaits, soumis à la pression P , portés à la température T , soit en contact avec un liquide L_1 dont G_1 est la vapeur.

Soit $\Psi_1(P, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P , à la température T , du liquide L_1 . Soit μ_1 la masse du liquide L_1 ; soient M_1, M_2, \dots , les masses des gaz G_1, G_2, \dots ; soit V le volume occupé par le mélange gazeux.

D'après l'égalité (12), le potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , du système aura pour valeur

$$\begin{aligned} \Phi = & - M_1 R \sigma_1 T \log \frac{V}{M_1} + M_1 g_1(T) \\ & - M_2 R \sigma_2 T \log \frac{V}{M_2} + M_2 g_2(T) \\ & \dots \dots \dots + \dots \\ & + T \varphi(M_1, M_2, \dots) + PV \\ & + \mu_1 \Psi_1(P, T). \end{aligned}$$

Supposons que le volume spécifique du liquide L_1 soit négligeable et désignons par $u_1(P, T)$ ce volume spécifique; l'égalité bien connue

$$\frac{\partial \Psi_1(P, T)}{\partial P} = u_1(P, T)$$

nous apprend que $\Psi_1(P, T)$ peut être regardé comme une simple fonction de T , $\psi_1(T)$.

Posons

$$p_1 = \frac{M_1 R \sigma_1 T}{V}, \quad p_2 = \frac{M_2 R \sigma_2 T}{V}.$$

Nous aurons, en vertu de l'égalité (5),

$$P = p_1 + p_2 + \dots$$

et l'expression de Φ pourra s'écrire

$$(17) \quad \begin{aligned} \Phi = & M_1 R \sigma_1 T \log p_1 + M_1 R \sigma_1 T (1 - \log R \sigma_1 T) + M_1 g_1(T) \\ & + M_2 R \sigma_2 T \log p_2 + M_2 R \sigma_2 T (1 - \log R \sigma_2 T) + M_2 g_2(T) \\ & + \dots \\ & + T \varphi(M_1, M_2, \dots) + \mu_1 \psi_1(T). \end{aligned}$$

Imaginons qu'à la température constante T , sous la pression constante P , il se produise dans le système soit une vaporisation, soit une condensation du corps 1 ; les masses M_2, \dots ne varieront pas ; les masses M_1, μ_1 subiront des variations liées par la relation

$$(18) \quad dM_1 + d\mu_1 = 0.$$

On aura, en outre,

$$(19) \quad dP = dp_1 + dp_2 + \dots = 0.$$

Φ éprouvera une variation

$$\begin{aligned} d\Phi = & \left[R \sigma_1 T \log p_1 + R \sigma_1 T (1 - \log R \sigma_1 T) + g_1(T) \right. \\ & \left. + T \frac{\partial \varphi(M_1, M_2, \dots)}{\partial M_1} \right] dM_1 \\ & + \psi_1(T) d\mu_1 \\ & + \frac{M_1 R \sigma_1 T}{p_1} dp_1 + \frac{M_2 R \sigma_2 T}{p_2} dp_2 + \dots \end{aligned}$$

Mais, par définition des pressions partielles p_1, p_2, \dots , on a

$$\frac{M_1 R \sigma_1 T}{p_1} = \frac{M_2 R \sigma_2 T}{p_2} = \dots = V.$$

Dès lors, en vertu des égalités (18) et (19), l'expression de $d\Phi$ devient

$$d\Phi = \left[R_{\sigma_1} T \log p_1 + R_{\sigma_1} T (1 - \log R_{\sigma_1} T) + g_1(T) - \psi_1(T) + T \frac{\partial \varphi(M_1, M_2, \dots)}{\partial M_1} \right] dM_1.$$

La condition d'équilibre du système, obtenue en égalant $d\Phi$ à 0, sera

$$(20) \quad R_{\sigma_1} T \log p_1 + R_{\sigma_1} T (1 - \log R_{\sigma_1} T) + g_1(T) - \psi_1(T) + T \frac{\partial \varphi(M_1, M_2, \dots)}{\partial M_1} = 0.$$

Imaginons maintenant que le liquide L_1 soit surmonté seulement de sa vapeur G_1 ; nous trouverons qu'à la température T l'équilibre sera assuré si le système est soumis à une pression f , donnée par l'égalité

$$(21) \quad R_{\sigma_1} \log f + R_{\sigma_1} T (1 - \log R_{\sigma_1} T) + g_1(T) - \psi_1(T) = 0,$$

obtenue en égalant le potentiel thermodynamique sous la pression constante f de l'unité de masse de la vapeur au potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse du liquide.

La loi du mélange des gaz et des vapeurs consiste à affirmer que, lorsqu'un liquide L_1 se vaporise en présence de gaz étrangers G_2, \dots , l'équilibre s'établit au moment où la pression partielle p_1 de la vapeur G_1 dans le mélange gazeux est égale à la tension de vapeur saturée f du liquide L_1 , à la même température :

$$(22) \quad p_1 = f.$$

Vouloons-nous que cette loi soit exacte sous les deux conditions suivantes :

Le volume spécifique V_1 est négligeable.

Les gaz et vapeurs que renferme le système se comportent comme des gaz parfaits ?

La comparaison des égalités (20) et (21) nous montre que, pour que l'égalité (22) soit vérifiée dans ces circonstances, il faut et il suffit que l'on ait

$$\frac{\partial \varphi(M_1, M_2, \dots)}{\partial M_1} = 0,$$

quels que soient M_1, M_2, \dots

Si les gaz G_2, \dots , sont les vapeurs de certains liquides L_2, \dots , et si la

loi du mélange des gaz et des vapeurs s'applique également à la vaporisation de ces liquides, on aura aussi

$$\frac{\partial \varphi (M_1, M_2, \dots)}{\partial M_2} = 0,$$

.

et la fonction $\varphi (M_1, M_2, \dots)$ se réduira à une constante ; d'ailleurs, la fonction $\varphi (M_1, M_2, \dots)$ étant évidemment égale à 0 lorsque toutes les masses M_1, M_2, \dots , sauf une, se réduisent à 0, de telle sorte que le système ne renferme plus qu'un seul gaz, cette constante ne peut être que zéro. La loi du mélange des gaz et des vapeurs, jointe aux quatre lois que doit vérifier tout mélange de gaz parfaits, détermine entièrement la forme du potentiel thermodynamique interne d'un mélange de gaz parfaits et la forme qui se trouve ainsi déterminée est celle à laquelle conduit notre définition d'un mélange de gaz parfaits.

On pourrait développer des considérations analogues au sujet de la dissociation d'un corps tel que le carbonate de chaux, dans une atmosphère formée d'un gaz inerte ; l'analogie avec la vaporisation d'un liquide dans une atmosphère gazeuse est trop complète pour qu'il soit utile d'insister.

CHAPITRE III

DISSOCIATION DANS LES SYSTÈMES HOMOGENES GAZEUX

§ 1. — *Etablissement de la condition d'équilibre.*

La définition thermodynamique d'un mélange de gaz parfaits une fois obtenue, il nous est facile d'étudier les phénomènes de dissociation dans un système qui ne contient que des gaz parfaits.

Cette théorie a été créée par M. Hortsmann⁽¹⁾ et par M. J.-W. Gibbs⁽²⁾.

Considérons un mélange de quatre gaz parfaits G_1 , G_2 , G_3 , Γ . Le gaz Γ est un gaz inerte, en sorte que sa masse μ demeure invariable en toute modification du système

$$(1) \quad d\mu = 0.$$

Au contraire, le gaz G_3 est formé par la combinaison des gaz G_1 , G_2 ; les gaz G_1 , G_2 ont respectivement pour poids moléculaires τ_1 , τ_2 , et le gaz G_3 est formé par l'union de n_1 molécules du gaz G_1 et de n_2 molécules du gaz G_2 ; les masses M_1 , M_2 , M_3 , des gaz G_1 , G_2 , G_3 peuvent donc varier, mais leurs variations sont liées par les relations

$$(2) \quad \frac{dM_1}{n_1\tau_1} = \frac{dM_2}{n_2\tau_2} = - \frac{dM_3}{n_1\tau_1 + n_2\tau_2}.$$

Le potentiel thermodynamique interne du système aura pour valeur,

(1) HORTSMANN, *Liebig's Annalen*, t. CLXX, p. 193; 1873.

(2) J.-W. GIBBS, *Transactions of Connecticut Academy*, t. III, p. 210; 1876.

d'après les principes posés au chapitre précédent,

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & M_1 \left[g_1(T) + R\sigma_1 T \log \frac{M_1}{V} \right] \\ & + M_2 \left[g_2(T) + R\sigma_2 T \log \frac{M_2}{V} \right] \\ & + M_3 \left[g_3(T) + R\sigma_3 T \log \frac{M_3}{V} \right] \\ & + \mu \left[\gamma(T) + R\sigma T \log \frac{\mu}{V} \right], \end{aligned}$$

T désignant la température et V le volume du mélange.

Imaginons qu'à la température T, sous le volume constant V, une réaction infiniment petite se produise dans le système; \mathcal{F} éprouvera une variation $d\mathcal{F}$ qui sera donnée, en vertu des égalités (1) et (2), par l'égalité

$$(3) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)d\mathcal{F} = \left\{ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left[g_3(T) + R\sigma_3 T \left(1 + \log \frac{M_3}{V} \right) \right. \right. \\ \left. \left. - n_1\varpi_1 \left[g_1(T) + R\sigma_1 T \left(1 + \log \frac{M_1}{V} \right) \right] \right. \right. \\ \left. \left. - n_2\varpi_2 \left[g_2(T) + R\sigma_2 T \left(1 + \log \frac{M_2}{V} \right) \right] \right\} dM_3.$$

On exprimera que le système est en équilibre en écrivant que $d\mathcal{F}$ est égal à 0, quel que soit dM_3 , ce qui donnera la condition d'équilibre suivante

$$(4) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left[g_3(T) + R\sigma_3 T \left(1 + \log \frac{M_3}{V} \right) \right] \\ - n_1\varpi_1 \left[g_1(T) + R\sigma_1 T \left(1 + \log \frac{M_1}{V} \right) \right] \\ - n_2\varpi_2 \left[g_2(T) + R\sigma_2 T \left(1 + \log \frac{M_2}{V} \right) \right] = 0.$$

Cette condition d'équilibre peut se mettre sous une autre forme.

Désignons par ψ la *condensation* qui accompagne la formation du gaz G_3 aux dépens des gaz G_1 , G_2 .

Nous aurons [chapitre I, égalité (26)]

$$(5) \quad \psi = \frac{n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}{n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2}.$$

Il est alors facile de voir que l'égalité (4) peut s'écrire

$$(6) \quad \log \left[V^{\psi(n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2)} \frac{M_3^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}}{M_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} M_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}} \right] = \varphi(T),$$

avec

$$(7) \quad \varphi(T) = \psi(n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2) + \frac{n_1\varpi_1g_1(T) + n_2\varpi_2g_2(T) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)g_3(T)}{RT}.$$

La quantité sur laquelle, au premier membre de l'égalité (6), porte le signe log., peut s'écrire, en vertu de l'égalité (5),

$$\frac{\left(\frac{M_3}{V}\right)^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}}{\left(\frac{M_1}{V}\right)^{n_1\varpi_1\sigma_1} \left(\frac{M_2}{V}\right)^{n_2\varpi_2\sigma_2}}.$$

Mais, d'autre part, si l'on désigne par p_1, p_2, p_3 les pressions partielles des gaz G_1, G_2, G_3 dans le mélange, on a

$$p_1 = \frac{M_1 R \sigma_1 T}{V},$$

$$p_2 = \frac{M_2 R \sigma_2 T}{V},$$

$$p_3 = \frac{M_3 R \sigma_3 T}{V}.$$

On voit donc que l'égalité (6) peut encore s'écrire

$$(6 \text{ bis}) \quad \log \left[\frac{p_3^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}}{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}} \right] = \varphi(T)$$

$$+ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3 \log R\sigma_3 T - n_1\varpi_1\sigma_1 \log R\sigma_1 T - n_2\varpi_2\sigma_2 \log R\sigma_2 T.$$

Enfin, soient $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ les atomicités des gaz G_1, G_2, G_3 ; nous aurons [chapitre 1, égalités (2)]

$$\varpi_1\sigma_1 = \frac{4\Sigma}{\alpha_1},$$

$$\varpi_2\sigma_2 = \frac{4\Sigma}{\alpha_2},$$

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3 = \frac{4\Sigma}{\alpha_3},$$

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales

de température et de pression ; l'égalité (5) devient alors

$$\psi = \frac{\frac{n_1}{\alpha_1} + \frac{n_2}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_3}}{\frac{n_1}{\alpha_1} + \frac{n_2}{\alpha_2}}$$

et l'égalité (6) peut s'écrire

$$(6 \text{ ter}) \quad \log \left[V \left(\frac{n_1}{\alpha_1} + \frac{n_2}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_3} \right) \frac{M_3 \alpha_3^{\frac{1}{\alpha_3}}}{M_1^{\frac{n_1}{\alpha_1}} M_2^{\frac{n_2}{\alpha_2}}} \right] = \frac{\psi(T)}{4\Sigma}$$

tandis que l'égalité (6 bis) peut s'écrire

$$(6 \text{ quater}) \quad \log \left[\frac{p_3 \alpha_3^{\frac{1}{\alpha_3}}}{p_1^{\frac{n_1}{\alpha_1}} p_2^{\frac{n_2}{\alpha_2}}} \right] \\ = \frac{1}{4\Sigma} \left[\psi(T) + (n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2) \sigma_3 \log R \sigma_3 T - n_1 \sigma_1 \sigma_1 \log R \sigma_1 T - n_2 \sigma_2 \sigma_2 \log R \sigma_2 T \right].$$

Ces dernières formes ont l'avantage que les exposants qui affectent les diverses quantités placées sous le signe log. sont des nombres simples, immédiatement connus lorsque l'on connaît la formule chimique du composé G_3 .

Si l'on se donne le volume V occupé par le système et la température T à laquelle il est porté, la condition d'équilibre prise sous l'une des formes (4), (6), (6 bis) ou (6 ter), ne suffit pas à déterminer les masses M_1 , M_2 , M_3 ; il y faut joindre deux autres équations qui nous sont données par la connaissance de la constitution élémentaire du système. Soient \mathfrak{M}_1 , \mathfrak{M}_2 , les masses totales des gaz G_1 , G_2 , que le système renferme soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison. On a évidemment

$$(8) \quad \begin{cases} M_1 + \frac{n_1 \sigma_1}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} M_3 = \mathfrak{M}_1, \\ M_2 + \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2} M_3 = \mathfrak{M}_2. \end{cases}$$

Examinons les propriétés de l'équilibre déterminé de la sorte.

1° Je dis d'abord que si l'on se donne les masses μ , \mathfrak{M}_1 , \mathfrak{M}_2 , c'est-à-dire la composition élémentaire du système, le volume V que le système occupe et la température T à laquelle il est porté, *il existe un*

et un seul état d'équilibre, qui ne correspond ni à une combinaison intégrale ni à une dissociation complète.

Considérons, en effet, l'ensemble de tous les systèmes de valeurs de M_1, M_2, M_3 que définissent les égalités (8); rangeons ces systèmes dans l'ordre où M_3 va croissant d'une manière continue depuis 0 (on a alors $M_1 = \partial\mathcal{U}_1, M_2 = \partial\mathcal{U}_2$) jusqu'à la plus grande valeur que cette quantité puisse prendre (l'une au moins des deux quantités M_1, M_2 est alors égale à 0). Dans ces conditions, la quantité

$$\log \left[\frac{M_3^{(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3}}{M_1^{n_1\sigma_1\sigma_1} M_2^{n_2\sigma_2\sigma_2}} \right]$$

croît d'une manière continue de $-\infty$ à $+\infty$; cette quantité devient donc une et une seule fois égale à

$$\varphi(T) - \log V \psi^{(n_1\sigma_1\sigma_1 + n_2\sigma_2\sigma_2)}.$$

En d'autres termes, parmi les systèmes de valeurs de M_1, M_2, M_3 qui vérifient les égalités (8), il en est un et un seul pour lequel l'égalité (6) se trouve vérifiée; aucune des valeurs de M_1, M_2, M_3 , qui composent ce système n'est égale à 0; la proposition énoncée est ainsi démontrée.

2° Soit M_1, M_2, M_3 le système de valeurs de ces trois masses qui assure l'équilibre dans un système maintenu sous le volume V , à la température T ; M_1, M_2, M_3 vérifient les égalités (4) et (8).

Soit M'_1, M'_2, M'_3 un autre système de valeurs de M_1, M_2, M_3 vérifiant les égalités (8); on a, ou bien

$$(9) \quad M'_1 < M_1, \quad M'_2 < M_2, \quad M'_3 > M_3,$$

ou bien les inégalités contraires

$$(9 \text{ bis}) \quad M'_1 > M_1, \quad M'_2 > M_2, \quad M'_3 < M_3.$$

Dans le premier cas, on conclut aisément de l'égalité (4) que l'on a

$$\begin{aligned} & (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) \left[g_3(T) + R\sigma_3 T \left(1 + \log \frac{M'_3}{V} \right) \right] \\ & - n_1\sigma_1 \left[g_1(T) + R\sigma_1 T \left(1 + \log \frac{M'_1}{V} \right) \right] \\ & - n_2\sigma_2 \left[g_2(T) + R\sigma_2 T \left(1 + \log \frac{M'_2}{V} \right) \right] > 0, \end{aligned}$$

en sorte que, d'après l'égalité (3), $d\mathcal{F}$ sera de même signe que dM_3

pour un système renfermant des masses M'_1, M'_2, M'_3 des gaz G_1, G_2, G_3 ; maintenu sous le volume V , à la température T , ce système éprouvera une modification faisant décroître M'_3 et faisant, par conséquent, croître M'_1, M'_2 , c'est-à-dire une dissociation.

Dans le second cas, on trouve de même que $d\mathcal{F}$ est de signe contraire à dM_3 pour un système renfermant des masses M'_1, M'_2, M'_3 des gaz G_1, G_2, G_3 ; maintenu sous le volume V , à la température T , ce système éprouvera une modification faisant croître M'_3 et, partant, faisant décroître M'_1, M'_2 , c'est-à-dire une combinaison.

En résumé, si un système, maintenu sous le volume V , à la température T , renferme des masses M'_1, M'_2, M'_3 , des gaz G_1, G_2, G_3 , différentes des masses M_1, M_2, M_3 qui assureraient l'équilibre de ce système, il s'y produit une réaction qui tend à ramener les masses M'_1, M'_2, M'_3 aux valeurs M_1, M_2, M_3 . Par conséquent, *l'équilibre du système maintenu sous le volume constant V , à la température constante T , est un équilibre stable.*

3° La masse μ du gaz Γ n'intervient dans aucune des égalités (4), (6), (6 bis), (6 ter), (8); donc *l'introduction d'une masse quelconque d'un gaz parfait, ne prenant part à aucune réaction, dans le récipient de volume V , de température T , qui contient un système homogène gazeux, n'influe en rien sur la composition que présente ce système au moment où l'équilibre est établi.*

4° Si, sans modifier ni la température T , ni le volume V livré au système, on multiplie les deux masses $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2$ par un même nombre λ , les valeurs des masses M_1, M_2, M_3 , qui assurent l'équilibre, seront aussi multipliées par ce facteur λ . Ce résultat peut s'énoncer ainsi :

A la même température et sous le même volume, dans des systèmes semblables, l'équilibre s'établit d'une manière semblable.

5° Étudions maintenant comment varie la composition du système au moment de l'équilibre si, sans faire varier ni le volume V , ni la température T , on vient à faire varier la composition élémentaire $\frac{\partial \mathcal{N}_2}{\partial \mathcal{N}_1}$.

Soit un premier système renfermant sous le volume V , à la température T , une masse \mathcal{N}_1 du gaz G_1 , tant libre que combiné et une masse \mathcal{N}_2 du gaz G_2 , tant libre que combiné. Au moment où l'équilibre est établi en ce système, il renferme des masses M_1, M_2, M_3 des gaz G_1, G_2, G_3 , masses qui vérifient l'égalité (4).

Prenons un second système, renfermant sous le même volume V , à la même température T , la même masse \mathcal{N}_1 du gaz G_1 , tant libre que combiné, et une masse \mathcal{N}'_2 , supérieure à \mathcal{N}_2 , du gaz G_2 , tant libre que combiné. Supposons qu'en ce système, la masse du gaz G_3 ait pris la

valeur M_3 ; la masse du gaz G_1 a alors la valeur M_1 , mais la masse du gaz G_2 a une valeur M'_2 , supérieure à M_2 ; l'égalité (4) entraîne l'inégalité

$$\begin{aligned} & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left[g_3(T) + R\sigma_3 T \left(1 + \log \frac{M_3}{V} \right) \right] \\ & - n_1\varpi_1 \left[g_1(T) + R\sigma_1 T \left(1 + \log \frac{M_1}{V} \right) \right] \\ & - n_2\varpi_2 \left[g_2(T) + R\sigma_2 T \left(1 + \log \frac{M'_2}{V} \right) \right] < 0. \end{aligned}$$

Dans le système ainsi constitué, $d\mathcal{F}$ a, d'après l'égalité (3), un signe contraire à celui de dM_3 ; il s'y produit une réaction qui fait croître M_3 , c'est-à-dire une combinaison; donc, au moment où ce système parviendra à l'état d'équilibre, il renfermera une masse du gaz G_3 supérieure à M_3 .

Par conséquent, si deux systèmes renferment, sous le même volume et à la même température, la même masse totale (libre ou combinée) de l'un des deux gaz composants, et une masse totale différente de l'autre gaz composant, celui qui renferme une plus grande proportion de ce dernier composant renfermera, au moment de l'équilibre, une masse plus considérable du composé.

Si, à une température donnée et sous un volume donné, on laisse fixe la masse totale de l'un des deux gaz composants, et si l'on fait croître au-delà de toute limite la masse totale de l'autre composant, le premier tendra à passer en totalité à l'état de combinaison.

§ 2. — Déplacement isothermique de l'équilibre.

Si la condensation ψ qui accompagne la combinaison considérée est égale à 0, le volume V disparaît de la condition d'équilibre (6) : Lorsque la combinaison qui peut se produire dans un système homogène gazeux n'entraîne aucune condensation, la composition du système en équilibre est, toutes choses égales d'ailleurs, indépendante du volume livré au système.

Si la combinaison qui peut se produire dans le système considéré est accompagnée de condensation, le nombre ψ est positif; $V^{\psi(n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2)}$ a une valeur d'autant plus grande que le volume V est plus grand; l'égalité (6) exige alors que le rapport $\frac{M_3^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}}{M_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} M_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}}$ soit d'autant plus petit que V est plus grand, la température étant donnée; mais

toute dissociation produite dans le système fait croître M_1 , M_2 , décroître M_3 et, par conséquent, décroître le rapport considéré; on peut donc énoncer le théorème suivant :

A une température déterminée, une combinaison formée avec condensation, contenue dans un système homogène gazeux, est d'autant plus profondément dissociée que le volume livré au système est plus grand.

§ 3. — *Chaleur de formation sous volume constant.*

L'énergie interne U du mélange gazeux est liée à son potentiel thermodynamique interne \mathcal{F} par la relation générale [Livre I, chapitre v, égalité (37)]

$$U = \frac{1}{E} \left(\mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right),$$

en sorte que l'on a

$$\begin{aligned} U = & \frac{M_1}{E} \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] \\ & + \frac{M_2}{E} \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] \\ & + \frac{M_3}{E} \left[g_3(T) - T \frac{dg_3(T)}{dT} \right] \\ & + \frac{\mu}{E} \left[\gamma(T) - T \frac{d\gamma(T)}{dT} \right]. \end{aligned}$$

Supposons qu'une réaction infiniment petite se produise, à température constante, dans le système; en vertu de l'égalité précédente et des égalités (1), (2), U éprouve un accroissement dU donné par l'égalité

$$dU = \lambda(T) dM_3$$

avec

$$\begin{aligned} (10) \quad E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda(T) = & n_1\varpi_1 \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] \\ & + n_2\varpi_2 \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] \\ & - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left[g_3(T) - T \frac{dg_3(T)}{dT} \right]. \end{aligned}$$

Si la réaction en question est accomplie sous volume constant, elle

dégage une quantité de chaleur

$$dQ = - dU,$$

ou bien

$$dQ = \lambda (T) dM_3.$$

Lors donc qu'une combinaison se produit, sous volume constant, dans un système homogène gazeux, la quantité de chaleur dégagée est le produit de la masse formée du composé par un facteur qui est indépendant :

1° Des gaz inertes que le système peut renfermer;

2° De la composition élémentaire du système et de l'état plus ou moins complet de dissociation au moment où s'effectue la combinaison;

3° Du volume que le système occupe.

Ce facteur ne dépend que de la température.

Ce facteur $\lambda (T)$ se nomme *chaleur de formation du composé, sous volume constant, à la température T.*

L'égalité (10) donne

$$(11) \quad E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{d\lambda(T)}{dT} = - n_1\varpi_1 T \frac{d^2g_1(T)}{dT^2} \\ - n_2\varpi_2 T \frac{d^2g_2(T)}{dT^2} \\ + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) T \frac{d^2g_3(T)}{dT^2}.$$

Soient $c_1 (T)$, $c_2 (T)$, $c_3 (T)$, les chaleurs spécifiques sous volume constant, à la température T , des trois gaz G_1 , G_2 , G_3 ; nous aurons [Livre I, chapitre VII, égalité (25)]

$$c_1 (T) = - \frac{T}{E} \frac{d^2g_1(T)}{dT^2}, \\ c_2 (T) = - \frac{T}{E} \frac{d^2g_2(T)}{dT^2}, \\ c_3 (T) = - \frac{T}{E} \frac{d^2g_3(T)}{dT^2}.$$

L'égalité (11) devient donc

$$(12) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{d\lambda(T)}{dT} = n_1\varpi_1 c_1(T) + n_2\varpi_2 c_2(T) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) c_3(T),$$

relation qui aurait pu se déduire de la loi générale de G. Kirchhoff [Livre I, chapitre II, égalité (5)].

§ 4. — *Chaleur de formation sous pression constante.*

Supposons que, dans le système maintenu à une température constante T et sous une pression constante P , une masse dM_3 du composé prenne naissance; le volume du système croît de dV ; il se dégage une quantité de chaleur

$$(13) \quad dQ = \lambda(T) dM_3 - \frac{1}{E} P dV.$$

Calculons dV .

Nous avons

$$\begin{aligned} p_1 V &= RTM_1\sigma_1, \\ p_2 V &= RTM_2\sigma_2, \\ p_3 V &= RTM_3\sigma_3, \\ \varpi V &= RT \mu s, \end{aligned}$$

p_1, p_2, p_3, ϖ étant les pressions partielles des gaz G_1, G_2, G_3, Γ dans le mélange; nous avons également

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \varpi$$

et, par conséquent,

$$(14) \quad PV = RT (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s).$$

La réaction considérée, étant soumise aux conditions (1) et (2), entraîne une variation de volume dV donnée par l'égalité

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) PdV = RT [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3 - n_1\varpi_1\sigma_1 - n_2\varpi_2\sigma_2] dM_3.$$

L'égalité (13) peut donc s'écrire

$$dQ = L(T) dM_3,$$

avec

$$(15) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) L(T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \lambda(T) + \frac{R}{E} T [n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3].$$

Lors donc qu'une combinaison se produit, sous pression constante, dans un système homogène gazeux, la quantité de chaleur dégagée est le

produit de la masse formée du composé par un facteur qui est indépendant :

1° Des gaz inertes que le système renferme ;

2° De la composition élémentaire du système et de l'état plus ou moins complet de dissociation au moment où s'effectue la combinaison ;

3° De la pression que le système supporte.

Ce facteur ne dépend que de la température.

Ce facteur $I(T)$ se nomme : *chaleur de formation du composé, sous pression constante, à la température T.*

En vertu de l'égalité (3), l'égalité (13) devient

$$(13 \text{ bis}) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \left[I(T) - \lambda(T) \right] = \frac{R}{E} (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \psi T.$$

Pour les combinaisons formées sans condensation, la chaleur de formation sous pression constante et la chaleur de formation sous volume constant sont égales entre elles à toute température ; pour les combinaisons formées avec condensation, la chaleur de formation sous pression constante surpasse la chaleur de formation sous volume constant relative à la même température, d'une quantité proportionnelle à la température absolue.

Les égalités (12) et (13) donnent

$$(16) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dL(T)}{dT} = n_1 \varpi_1 c_1(T) + n_2 \varpi_2 c_2(T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3(T) + \frac{R}{E} [n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3].$$

Mais, si nous désignons par $C_1(T)$, $C_2(T)$, $C_3(T)$ les chaleurs spécifiques sous pression constante des gaz G_1 , G_2 , G_3 , nous aurons [Livre I, chapitre VII, égalité (21)]

$$C_1(T) = c_1(T) + \frac{R}{E} \sigma_1,$$

$$C_2(T) = c_2(T) + \frac{R}{E} \sigma_2,$$

$$C_3(T) = c_3(T) + \frac{R}{E} \sigma_3$$

et l'égalité (16) deviendra

$$(17) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dL(T)}{dT} = n_1 \varpi_1 C_1(T) + n_2 \varpi_2 C_2(T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3(T).$$

Cette égalité est un cas particulier d'une loi générale [Livres I, chapitre II, égalité (7)].

§ 5. — *Déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de pression.*

Les égalités (7) et (10) donnent sans peine

$$(18) \quad \frac{d\varphi(T)}{dT} = - \frac{(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) E \lambda(T)}{R T^2}.$$

Cette égalité nous montre que $\varphi(T)$ est une fonction décroissante de la température pour les composés formés avec dégagement de chaleur, et une fonction croissante de la température, pour les composés formés avec absorption de chaleur.

Reportons-nous à la condition d'équilibre (6), et souvenons-nous que, dans un système de composition élémentaire donnée, le rapport

$$\frac{M_3^{(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3}}{M_1^{n_1\sigma_1\sigma_1} M_2^{n_2\sigma_2\sigma_2}}$$

croît avec la masse de gaz composé que le système renferme; nous arriverons sans peine au résultat suivant :

Si l'on chauffe sous volume constant un système homogène gazeux renfermant un composé dont la chaleur de formation sous volume constant est positive, ce composé sera d'autant plus complètement dissocié que la température sera plus élevée; l'inverse aura lieu si la chaleur de formation sous volume constant est négative.

L'égalité (14) nous donne

$$\log V = \log RT - \log P + \log (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s).$$

Remplaçons $\log V$ par cette valeur dans l'égalité (6); elle deviendra, en vertu de l'égalité (5),

$$\begin{aligned} & (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3 \log M_3 - n_1\sigma_1\sigma_1 \log M_1 - n_2\sigma_2\sigma_2 \log M_2 \\ & + [n_1\sigma_1\sigma_1 + n_2\sigma_2\sigma_2 - (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3] \log (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s) \\ & - [n_1\sigma_1\sigma_1 + n_2\sigma_2\sigma_2 - (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3] \log P \\ & = \varphi(T) - \psi(n_1\sigma_1\sigma_1 + n_2\sigma_2\sigma_2) \log RT. \end{aligned}$$

Supposons que la pression P varie de dP et que la température T varie de dT ; les masses M₁, M₂, M₃, μ, éprouveront des variations liées par l'égalité précédente et par les égalités (1) et (2). Or, l'égalité précédente, différentiée, donne

$$\begin{aligned} & \frac{(n_1\tau_1 + n_2\tau_2)\tau_3}{M_3} dM_3 - \frac{n_1\tau_1\sigma_1}{M_1} dM_1 - \frac{n_2\tau_2\sigma_2}{M_2} dM_2 \\ & + [n_1\tau_1\sigma_1 + n_2\tau_2\sigma_2 - (n_1\tau_1 + n_2\tau_2)\tau_3] \frac{\sigma_1 dM_1 + \sigma_2 dM_2 + \sigma_3 dM_3}{M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s} \\ & - \psi(n_1\tau_1\sigma_1 + n_2\tau_2\sigma_2) \frac{dP}{P} \\ & = \left[\frac{d\varphi(T)}{dT} - \psi \frac{n_1\tau_1\sigma_1 + n_2\tau_2\sigma_2}{T} \right] dT. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (1), 2, 13 bis) et (18, cette égalité peut s'écrire

$$\begin{aligned} (19) \quad & \left\{ \frac{(n_1\tau_1 + n_2\tau_2)^2 \sigma_3^2}{M_3\sigma_3} + \frac{n_1^2 \tau_1^2 \sigma_1^2}{M_1\sigma_1} + \frac{n_2^2 \tau_2^2 \sigma_2^2}{M_2\sigma_2} \right. \\ & \left. - \frac{[n_1\tau_1\sigma_1 + n_2\tau_2\sigma_2 - (n_1\tau_1 + n_2\tau_2)\tau_3]^2}{M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s} \right\} dM_3 \\ & = n_1\tau_1 + n_2\tau_2 - n_1\tau_1\sigma_1 + n_2\tau_2\sigma_2 \psi \frac{dP}{P} - \frac{n_1\tau_1 + n_2\tau_2}{R} \frac{E L(T)}{T^2} dT. \end{aligned}$$

Mais on démontre facilement que l'on a

$$\begin{aligned} & \frac{n_1\tau_1 + n_2\tau_2)^2 \sigma_3^2}{M_3\sigma_3} + \frac{n_1^2 \tau_1^2 \sigma_1^2}{M_1\sigma_1} + \frac{n_2^2 \tau_2^2 \sigma_2^2}{M_2\sigma_2} \\ & - \frac{[n_1\tau_1\sigma_1 + n_2\tau_2\sigma_2 - (n_1\tau_1 + n_2\tau_2)\tau_3]^2}{M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s} \\ & = \frac{n_1\tau_1 M_2 - n_2\tau_2 M_1)^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 M_3 \sigma_3}{M_1\sigma_1 M_2\sigma_2 M_3\sigma_3 (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s)} \\ & + \frac{[n_1\tau_1 + n_2\tau_2 - M_1 + n_1\tau_1 M_2]^2 \sigma_3^2 \sigma_1^2 M_2 \sigma_2}{M_1\sigma_1 M_2\sigma_2 M_3\sigma_3 (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s)} \\ & + \frac{[n_1\tau_1 + n_2\tau_2 - M_2 + n_2\tau_2 M_1]^2 \sigma_3^2 \sigma_2^2 M_1 \sigma_1}{M_1\sigma_1 M_2\sigma_2 M_3\sigma_3 (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s)} \\ & + \frac{[n_1\tau_1 + n_2\tau_2)^2 \sigma_3 M_1 M_2 + n_1^2 \tau_1^2 \sigma_1 M_2 M_2 + n_2^2 \tau_2^2 \sigma_2 M_1 M_1] \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \mu s}{M_1\sigma_1 M_2\sigma_2 M_3\sigma_3 (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2 + M_3\sigma_3 + \mu s)}. \end{aligned}$$

Il est visible que le second membre de cette égalité est essentielle-

ment positif; désignons le par K^2 . L'égalité (19) deviendra alors

$$(20) \quad K^2 dM_3 = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \psi \frac{dP}{P} \\ - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)^2 \frac{E}{R} \frac{L(T)}{T^2} dT.$$

Supposons, en premier lieu, que la température soit maintenue constante et que la pression varie seule; l'égalité précédente prendra la forme

$$(20 \text{ bis}) \quad K^2 dM_3 = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \psi \frac{dP}{P}.$$

Si un système homogène gazeux renferme un composé formé sans condensation, une variation de pression sans variation de température n'altèrera pas la composition du système en équilibre.

Si le composé est formé avec condensation, un accroissement de pression sans variation de température produira une combinaison; une diminution de pression provoquera une dissociation.

La première partie de cet énoncé est confirmée par les recherches de M. G. Lemoine (1) sur la dissociation de l'acide iodhydrique.

Le système est chauffé, sous diverses pressions, à la température d'ébullition du soufre; M_1 est la masse d'hydrogène libre, \mathfrak{R}_1 la masse totale d'hydrogène, libre ou combiné, qu'il renferme; voici les valeurs trouvées pour le rapport $\frac{M_1}{\mathfrak{R}_1}$:

Pression P	Rapport $\frac{M_1}{\mathfrak{R}_1}$
4 ^{atm} ,5	0,24
2 ,3	0,25
0 ,9	0,26
0 ,2	0,29

Dans cette série d'expériences, tandis que la pression a passé d'une valeur à une autre valeur vingt-deux fois plus faible, le rapport $\frac{M_1}{\mathfrak{R}_1}$ a varié seulement de $\frac{1}{5}$ de sa valeur. Si l'on tient compte de l'extrême difficulté des expériences, des nombreuses causes d'erreur qu'elles comportent, une telle concordance paraîtra satisfaisante.

(1) G. LEMOINE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XII, p. 145; 1877.

Supposons, en second lieu, la pression maintenue invariable. L'égalité (20) prend la forme

$$(20 \text{ ter}) \quad K^2/M_3 = - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2 \frac{E}{R} \frac{L(T)}{T^2} dT.$$

Lorsque, sans faire varier la pression, on élève la température d'un système contenant un gaz composé, dont la chaleur de formation sous pression constante est positive, on provoque une dissociation de ce composé; l'inverse a lieu si la chaleur de formation sous pression constante est négative.

Ces diverses lois ne sont que des cas particuliers des lois générales qui ont été exposées au Livre I, chapitre VIII et chapitre XI.

§ 6. — *Emploi de la loi de Clausius et de la loi de Delaroche et Bérard.*

Jusqu'ici, nous n'avons fait usage ni de la loi de Clausius, ni de la loi de Delaroche et Bérard, touchant les chaleurs spécifiques des gaz parfaits; les résultats précédents ont donc la plus grande généralité; nous allons maintenant faire usage de ces lois qui, en particularisant nos formules, nous permettront d'en pousser la discussion plus avant.

Si, dans l'égalité (12), nous introduisons la loi de Clausius, c'est-à-dire la supposition que les chaleurs spécifiques des gaz parfaits sont indépendantes de la température, l'égalité (12) devient

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{d\lambda(T)}{dT} = n_1\varpi_1c_1 + n_2\varpi_2c_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_3.$$

Si nous désignons par T_0 une température arbitraire et par λ_0 la chaleur de formation sous volume constant du composé à cette température, l'égalité précédente devient

$$(21) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda(T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda_0 + [n_1\varpi_1c_1 + n_2\varpi_2c_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_3](T - T_0).$$

L'égalité (18) devient alors

$$(22) \quad \frac{d\varphi(T)}{dT} = \frac{E[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_3 - n_1\varpi_1c_1 - n_2\varpi_2c_2]}{RT} - \frac{E[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_3 - n_1\varpi_1c_1 - n_2\varpi_2c_2]T_0 + E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda_0}{RT^2}.$$

Posons :

$$(23) \quad \begin{cases} M = \frac{E [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3 - n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2] T_0 + E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda_0}{R}, \\ N = \frac{E [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3 - n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2]}{R} \end{cases}$$

et désignons par Z une constante ; l'égalité (21) devient

$$(24) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda (T) = \frac{RM}{E} - \frac{RN}{E} T,$$

tandis que l'égalité (22) deviendra

$$(25) \quad \varphi (T) = \frac{M}{T} + N \log T + Z.$$

Moyennant cette égalité (25), la condition d'équilibre (6) devient

$$(26) \quad \log \left[V^{\psi(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2)} \frac{M_3^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3}}{M_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} M_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}} \right] = \frac{M}{T} + N \log T + Z.$$

Si nous posons

$$(27) \quad \begin{cases} N' = N - \psi (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2), \\ Z' = Z - \psi (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \log R, \end{cases}$$

égalités dont la première peut encore s'écrire, en vertu des égalités (23), (5) et de l'égalité (21) du Livre I, chapitre VII,

$$(27 \text{ bis}) \quad N' = \frac{E [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3 - n_1 \varpi_1 C_1 - n_2 \varpi_2 C_2]}{R},$$

l'égalité (14) nous donnera

$$(28) \quad \begin{aligned} & \log \frac{M_3^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3}}{M_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} M_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}} \\ & + \psi (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \log (M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2 + M_3 \sigma_3 + \mu_3^s) \\ & - \psi (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \log P \\ & = \frac{M}{T} + N' \log T + Z'. \end{aligned}$$

D'autre part, les égalités (15 bis), (24) et (27) donnent

$$(29) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) L(T) = \frac{RM}{E} - \frac{RN'}{E} T.$$

Ces diverses égalités représentent les conséquences de la loi de Clausius; les égalités (24) et (29) mettent, en particulier, en évidence la proposition suivante :

Les deux chaleurs de formation, sous volume constant et sous pression constante, d'un gaz composé, sont des fonctions linéaires de la température.

Invoquons maintenant la loi de Delaroche et Bérard. Elle nous donne [chapitre I, égalité (27)]

$$\frac{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}{n_1 + n_2} C_3 = \varpi_1 C_1 = \varpi_2 C_2,$$

ce qui peut encore s'écrire [chapitre I, égalité (28 bis)]

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) c_3 - n_1\varpi_1 c_1 - n_2\varpi_2 c_2 - \frac{R}{E} (n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2) \psi = 0.$$

Moyennant ces relations, les égalités (23) et (27 bis) donnent :

$$(30) \quad \begin{cases} M = \frac{E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)}{R} \lambda_0 + (n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2) \psi T_0, \\ N = (n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2) \psi, \\ N' = 0. \end{cases}$$

L'égalité (29) nous donne alors le théorème suivant :

La chaleur de formation sous pression constante est, pour tous les composés gazeux, une quantité indépendante de la température.

L'égalité (24) nous donne le théorème suivant :

La chaleur de formation sous volume constant est, pour les composés gazeux formés sans condensation, une quantité indépendante de la température.

Pour tout composé gazeux formé avec condensation, la chaleur de formation sous volume constant est une fonction décroissante de la température. On peut toujours prendre une température assez élevée pour qu'un tel composé se forme, sous volume constant, avec absorption de chaleur.

§ 7. — *Influence de la température sur la dissociation sous volume constant.*

Examinons comment varie la fonction $\varphi(T)$, donnée par l'égalité (25), lorsqu'on fait varier T de 0 à $+\infty$.

Pour les composés formés sans condensation, la seconde égalité (30) nous apprend que la constante N est égale à 0.

Si la constante M est positive, la fonction $\varphi(T)$ est une fonction constamment décroissante de T ; elle part de $+\infty$ pour $T = 0$ et tend vers la limite finie Z lorsque T croît au-delà de toute limite.

Si la constante M est négative, la fonction $\varphi(T)$ est une fonction constamment croissante de T ; elle part de $-\infty$ pour $T = 0$ et tend vers la limite finie Z , lorsque T croît au-delà de toute limite.

Pour les composés formés avec condensation, la seconde égalité (30) nous apprend que la constante N est positive.

Si la constante M est positive, la fonction $\varphi(T)$ part de $+\infty$ pour $T = 0$; elle est d'abord fonction décroissante de T , passe par un minimum pour $T = \frac{M}{N}$, redevient fonction croissante de T et croît au-delà de toute limite avec T .

Si la constante M est négative, la fonction $\varphi(T)$ est une fonction constamment croissante de T ; elle part de $-\infty$ pour $T = 0$ et croît au-delà de toute limite avec T .

Rapprochons ces résultats de l'égalité (26), en nous souvenant que $\log \frac{M_3^{(n_1\omega_1 + n_2\omega_2)} \sigma_3}{M_1^{n_1\omega_1} \sigma_1 M_2^{n_2\omega_2} \sigma_2}$ croît sans cesse de $-\infty$ à $+\infty$ lorsque M_3 croît depuis 0 jusqu'à la plus grande valeur qui soit compatible avec la composition élémentaire du système; nous obtiendrons sans peine les renseignements suivants relatifs à la dissociation d'un composé gazeux que l'on chauffe progressivement *sous volume constant* :

1° COMBINAISONS FORMÉES SANS CONDENSATION.

A. — LA CONSTANTE M EST POSITIVE. — *Au zéro absolu, la combinaison est intégrale; le composé se dissocie de plus en plus au fur et à mesure que la température s'élève; lorsque la température croît au-delà de toute limite, le système tend vers une composition limite qui ne correspond pas à l'état de dissociation complète.*

La marche de la dissociation est indépendante de la grandeur du volume invariable qui renferme le système.

D'après l'égalité (24), le composé se forme à toute température avec dégagement de chaleur.

B. — LA CONSTANTE M EST NÉGATIVE. — *Au zéro absolu, la dissociation est complète; au fur et à mesure que la température s'élève, il se forme une masse de plus en plus grande du composé; lorsque la température croît au-delà de toute limite, le système tend vers une composition limite qui ne correspond pas à l'état de combinaison intégrale.*

La marche de la combinaison est indépendante de la grandeur du volume invariable qui renferme le système.

D'après l'égalité (24), le composé se forme à toute température avec absorption de chaleur.

2° COMBINAISONS FORMÉES AVEC CONDENSATION.

A. — LA CONSTANTE M EST POSITIVE. — *La combinaison est intégrale au zéro absolu; au fur et à mesure que la température s'élève, le composé se dissocie de plus en plus, jusqu'au moment où la température passe par la valeur $\Theta = \frac{M}{N}$; l'état de dissociation passe alors par un maximum; lorsque la température croît au-delà de Θ , il se forme dans le système une masse croissante du composé; lorsque la température croît au-delà de toute limite, la combinaison tend à devenir intégrale.*

Aux températures inférieures à Θ , la dissociation est d'autant plus grande que le volume invariable occupé par le système est plus grand; aux températures supérieures à Θ , la combinaison est d'autant plus faible que ce même volume est plus grand.

D'après l'égalité (24), le composé se forme, sous volume constant, avec dégagement de chaleur aux températures inférieures à Θ et avec absorption de chaleur aux températures supérieures à Θ .

B. — LA CONSTANTE M EST NÉGATIVE. — *La dissociation est intégrale au zéro absolu; au fur et à mesure que la température s'élève, il se forme une masse croissante du composé; l'état du système tend vers l'état de combinaison intégrale lorsque la température croît au-delà de toute limite.*

La combinaison est d'autant moindre que le volume invariable occupé par le système est plus grand.

D'après l'égalité (24), à toute température, le composé se forme, sous volume constant, avec absorption de chaleur.

Nous avons, en cette discussion, fait varier la température du zéro absolu à l'infini; mais, aux températures suffisamment basses, les fluides ne se comportent plus comme des gaz parfaits; en outre, le frottement cesse d'être négligeable et se manifeste par des phénomènes de faux équilibre; il va sans dire que, des résultats précédents, on ne doit retenir que ceux qui se rapportent à des températures assez élevées pour que les gaz puissent être considérés comme parfaits et que les frottements puissent être négligés.

§ 8. — *Influence de la température sur la dissociation sous pression constante.*

La troisième égalité (30), jointe à l'égalité (29), nous enseigne que la chaleur de formation sous pression constante d'un composé gazeux est une constante absolue, qui a le signe de M .

L'égalité (20 *ter*) nous enseigne que, dans un système chauffé graduellement sous pression constante, $\frac{dM_3}{dT}$ est toujours de signe contraire à M .

Pour $T = 0$, l'égalité (28) exige que l'une des quantités M_1 ou M_2 soit égale à 0, dans les cas où la constante M est positive; et que la quantité M_3 soit égale à 0, dans le cas où la constante M est négative.

Pour $T = +\infty$, aucune des trois quantités M_1 , M_2 , M_3 ne peut être égale à 0, car $\log \frac{M_3^{(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3}}{M_1^{n_1\sigma_1} M_2^{n_2\sigma_2}}$ serait infini, tandis que les autres termes de l'équation (28) seraient finis. Si l'on joint ces renseignements à ceux que fournit l'équation (20 *bis*), on peut énoncer les résultats suivants, touchant la dissociation d'un système que l'on chauffe sous pression constante :

A. — COMPOSÉS QUI SE FORMENT, SOUS PRESSION CONSTANTE, AVEC DÉGAGEMENT DE CHALEUR. — *Au zéro absolu, la combinaison est intégrale; au fur et à mesure que la température s'élève, la dissociation devient de plus en plus profonde; lorsque la température croît au-delà de toute limite, la composition du système tend vers une limite qui ne correspond pas à la dissociation intégrale.*

Si le composé est formé sans condensation, la marche de la dissociation est indépendante de la pression constante à laquelle le système est soumis.

Si le composé est formé avec condensation, la dissociation relative à chaque température est d'autant moindre que la pression constante à laquelle le système est soumis est plus grande; la dissociation limite vers laquelle tend le système lorsque la température croît au-delà de toute limite est d'autant moindre que cette même pression est plus grande.

B. — COMPOSÉS QUI SE FORMENT, SOUS PRESSION CONSTANTE, AVEC ABSORPTION DE CHALEUR. — *Au zéro absolu, la dissociation est complète; au fur et à mesure que la température s'élève, il se forme, dans le système, une quantité croissante du gaz composé; quand la température croît au-delà de toute limite, la composition du système tend vers une limite qui ne correspond pas à la combinaison intégrale.*

Si le composé est formé sans condensation, la marche de la combinaison est indépendante de la pression constante à laquelle le système est soumis.

Si le composé est formé avec condensation, la masse du composé existant dans le système à chaque température est d'autant plus grande que la pression constante à laquelle le système est soumis est plus considérable ; la valeur limite vers laquelle tend cette masse, lorsque la température croît au-delà de toute limite, est d'autant plus grande que cette pression est plus considérable.

On peut répéter, au sujet des résultats de cette discussion, la remarque qui a été faite à la fin du § 7.

§ 9. — *Dissociation dans le cas où les gaz composants sont en proportion équivalente.*

Nous allons, pour terminer cette étude, développer les formules qui régissent la dissociation dans le cas particulier où les masses totales, libres ou combinées, des gaz G_1, G_2 que le système renferme, sont dans un rapport tel qu'elles pourraient se combiner intégralement pour former le gaz G_3 ; on a, dans ce cas,

$$\frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial \mathcal{R}_2} = \frac{n_1 \varpi_1}{n_2 \varpi_2},$$

ce qui exige que l'on ait, en toutes circonstances,

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{n_1 \varpi_1}{n_2 \varpi_2}.$$

A ces égalités, joignons les égalités, toujours vérifiées,

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_1 + \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} M_3 = \partial \mathcal{R}_1, \\ M_2 + \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} M_3 = \partial \mathcal{R}_2, \end{array} \right.$$

et désignons par

$$\partial \mathcal{R} = \partial \mathcal{R}_1 + \partial \mathcal{R}_2$$

la masse totale des gaz G_1, G_2, G_3 . Nous aurons

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_1 = \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} (\varpi \mathcal{R} - M_3), \\ M_2 = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} (\varpi \mathcal{R} - M_3). \end{array} \right.$$

1° DISSOCIATION SOUS VOLUME CONSTANT. — Prenons la formule (26) et supposons que, le volume V étant maintenu constant, la température T s'élève de dT ; nous aurons

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 \frac{dM_3}{M_3} - n_1 \varpi_1 \sigma_4 \frac{dM_1}{M_1} - n_2 \varpi_2 \sigma_2 \frac{dM_2}{M_2} = \left(\frac{N}{T} - \frac{M}{T^2} \right) dT.$$

On a, d'ailleurs, d'après les égalités (31),

$$\begin{aligned} dM_1 &= - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} dM_3, \\ dM_2 &= - \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} dM_3. \end{aligned}$$

L'égalité précédente devient donc

$$\frac{dM_3}{dT} = \frac{M_3 (\varpi \mathcal{R} - M_3) \left(\frac{N}{T} - \frac{M}{T^2} \right)}{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 (\varpi \mathcal{R} - M_3) + (n_1 \varpi_1 \sigma_4 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) M_3},$$

ou bien, en vertu de l'égalité

$$(5) \quad \psi = \frac{n_1 \varpi_1 \sigma_4 + n_2 \varpi_2 \sigma_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3}{n_1 \varpi_1 \sigma_4 + n_2 \varpi_2 \sigma_2},$$

$$(32) \quad \frac{dM_3}{dT} = \frac{1}{n_1 \varpi_1 \sigma_4 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} \frac{M_3 (\varpi \mathcal{R} - M_3)}{M_3 + (1 - \psi) (\varpi \mathcal{R} - M_3)} \left(\frac{M}{T^2} - \frac{N}{T} \right).$$

2° DISSOCIATION SOUS PPRESSION CONSTANTE. — Supposons que le système ne renferme aucun gaz étranger; la pression P qu'il supporte étant maintenue constante, la température T s'élève de dT ; en vertu des égalités (28) et (30), on a

$$\begin{aligned} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 \frac{dM_3}{M_3} - n_1 \varpi_1 \sigma_4 \frac{dM_1}{M_1} - n_2 \varpi_2 \sigma_2 \frac{dM_2}{M_2} \\ - [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 - n_1 \varpi_1 \sigma_4 - n_2 \varpi_2 \sigma_2] \frac{\sigma_4 dM_1 + \sigma_2 dM_2 + \sigma_3 dM_3}{\sigma_4 M_1 + \sigma_2 M_2 + \sigma_3 M_3} + \frac{M}{T^2} dT = 0. \end{aligned}$$

Par des transformations semblables à celles qui ont donné l'égalité (32), cette égalité devient

$$(33) \quad \frac{dM_3}{dT} = - \frac{1}{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2} \frac{M_3 (\partial \mathcal{R} - M_3) (\partial \mathcal{R} - \psi M_3)}{(1 - \psi) \partial \mathcal{R}^2 + 2\psi^2 M_3 (\partial \mathcal{R} - M_3)} \frac{M}{T^2}$$

Si l'on observe que les deux quantités

$$\frac{M_3 (\partial \mathcal{R} - M_3)}{M_3 + (1 - \psi) (\partial \mathcal{R} - M_3)},$$

$$\frac{M_3 (\partial \mathcal{R} - M_3) (\partial \mathcal{R} - \psi M_3)}{(1 - \psi) \partial \mathcal{R}^2 + 2\psi^2 M_3 (\partial \mathcal{R} - M_3)},$$

ne peuvent jamais être négatives, on retrouve aisément, au moyen des égalités (32) et (33), la loi du déplacement de l'équilibre par la température, soit sous pression constante, soit sous volume constant, loi que nous avons établie, au § 5, d'une manière plus générale.

Les formules (32) et (33) nous serviront au chapitre v.

CHAPITRE IV

DENSITÉ D'UNE COMBINAISON GAZEUSE DISSOCIABLE

§ 1. — *Vérifications expérimentales de la théorie précédente.*

D'après les recherches de M. P. Hautefeuille (1), l'acide iodhydrique commence à se dissocier vers 180° ; la proportion de gaz dissocié est de 0,026 à 440° et de 0,034 à 700°. A la température ordinaire, l'hydrogène et la vapeur d'iode ne se combinent pas, à moins que l'on ne fasse agir la mousse de platine ; sinon, les deux gaz mélangés demeurent à l'état de faux équilibre. Aux températures plus élevées, la combinaison a lieu.

Cette particularité peut être mise à profit pour étudier par la méthode du refroidissement brusque (Livre II, chapitre III, § 2) la constitution d'un mélange de vapeur d'iode, d'hydrogène et d'acide iodhydrique et comparer cette constitution à celle que fait prévoir la théorie exposée au chapitre précédent ; c'est ce qu'a fait M. G. Lemoine (2).

A une température fixe, par exemple la température d'ébullition du soufre, la quantité

$$(1) \quad V \left(\frac{n_1}{\alpha_1} + \frac{n_2}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} \right) = \frac{M_3^{\frac{1}{\alpha_3}}}{M_1^{\frac{n_1}{\alpha_1}} M_2^{\frac{n_2}{\alpha_2}}},$$

où M_1 est la masse d'hydrogène, M_2 la masse de vapeur d'iode, M_3 la masse d'acide iodhydrique, doit, en vertu de l'égalité (6^{ter}), du chapitre

(1) P. HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 608 ; 1867.

(2) G. LEMOINE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XII, p. 445 ; 1877.

précédent, prendre, au moment de l'équilibre, une valeur indépendante de la composition élémentaire du système; si nous posons

$$(2) \quad \partial\pi_1 = (1 + \theta) \frac{n_1 \varpi_1}{n_2 \varpi_2} \partial\pi_2,$$

cette quantité devra être indépendante de θ .

Dans le cas particulier qui nous occupe, nous avons

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 2, \quad n_1 = n_2 = \frac{1}{2}.$$

L'expression (1) devient $\frac{M_3^{\frac{1}{2}}}{M_1^{\frac{1}{4}} M_2^{\frac{1}{4}}}$.

La quantité $\frac{M_3^2}{M_1 M_2}$, qui n'est que la quantité précédente élevée à la quatrième puissance, doit avoir, à la température donnée, une valeur K indépendante de θ .

Les relations

$$M_1 = \partial\pi_1 - \frac{\varpi_1}{\varpi_1 + \varpi_2} M_3,$$

$$M_2 = \partial\pi_2 - \frac{\varpi_2}{\varpi_1 + \varpi_2} M_3,$$

jointes à la relation (2), permettent d'écrire, en désignant par r le rapport $\frac{M_1}{\partial\pi_1}$,

$$(3) \quad \frac{(1 - r)^2}{\left(r - \frac{\theta}{1 + \theta}\right)} r = \frac{\varpi_1 \varpi_2}{(\varpi_1 + \varpi_2)^2} K.$$

Une observation, faite avec une valeur déterminée de θ , fera connaître la valeur qu'il convient d'attribuer à la constante K, lorsque la température fixe que l'on considère est la température d'ébullition du soufre; on pourra ensuite, au moyen de la formule (3), calculer les valeurs de r qui correspondent à diverses valeurs de θ et comparer les valeurs ainsi trouvées à celles que fournit l'analyse du mélange gazeux, chauffé longtemps à 440°, puis brusquement refroidi; voici, d'après

M. G. Lemoine, les résultats de cette comparaison :

ρ	r (obs.)	r (calc.)	
0	0,240	0,240	(base du calcul)
0,2753	0,350	0,342	
0,898	0,547	0,518	
2,876	0,774	0,750	

La méthode du refroidissement brusque fournit ici des renseignements quantitatifs dont l'accord avec les indications de la théorie est satisfaisant.

Il n'en est pas toujours ainsi; dans bien des cas, on ne peut demander à la méthode du refroidissement brusque que des renseignements qualitatifs; c'est ainsi que les divers modes de refroidissement brusque imaginés par H. Sainte-Claire Deville, et employés après lui par divers autres chimistes, ont permis de mettre en évidence certains faits de dissociation ou de combinaison conformes à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température; mais, à ces méthodes, on ne pourrait demander de renseignements quantitatifs.

Le perchlorure de phosphore se dissocie, par une élévation graduelle de température, en chlore et protochlorure de phosphore; la coloration verte de plus en plus marquée que présente, lorsqu'on la porte à des températures de plus en plus élevées, la vapeur de perchlorure de phosphore, avait, depuis longtemps, fait soupçonner aux chimistes cette dissociation; elle a été mise hors de doute par les recherches de MM. Wanklyn et Robinson ⁽¹⁾; ces expérimentateurs ont prouvé, en effet, que les vapeurs de pentachlorure de phosphore, en se diffusant, s'enrichissaient en chlore et s'appauvrirent en phosphore.

La méthode du refroidissement brusque ne permet pas d'étudier cette dissociation. Même à la température ordinaire; le chlore se combine presque instantanément avec les vapeurs de trichlorure de phosphore.

Il est toutefois un moyen de contrôler expérimentalement les indications que la théorie peut fournir touchant la dissociation du perchlorure de phosphore; cette méthode, qui ne s'applique qu'aux combinaisons gazeuses formées avec condensation, aux dépens de composants également gazeux, consiste à étudier la densité par rapport à l'air du mélange gazeux en question; on dispose, en effet, de méthodes expérimentales

(1) WANKLYN ET ROBINSON, *Philosophical Magazine*, t. XXVI, p. 545; 1863.

qui permettent de déterminer cette densité dans des conditions extrêmement variées de température et de pression; d'autre part, cette densité est variable avec la composition du mélange gazeux, et la théorie exposée au Chapitre précédent permet de déterminer les lois de cette variation.

Prenons un système renfermant une masse M_3 du gaz G_3 et des masses M_1, M_2 des gaz composants G_1, G_2 ; supposons qu'il ne contienne aucun gaz étranger, mais laissons quelconque sa composition élémentaire; supposons que l'on donne la température T , les masses totales $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2$, de chacun des gaz G_1, G_2 , libre ou combiné, et le volume V que le système occupe. Voyons d'abord comment on déterminera les pressions partielles p_1, p_2, p_3 , des trois gaz G_1, G_2, G_3 , dans le mélange.

Pour résoudre ce problème, on a, en premier lieu, l'égalité [chapitre III, égalités (6 bis), (25), (27) et (30)].

$$(4) \quad \log \left[\frac{p_3^{(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3}}{p_1^{n_1\sigma_1} p_2^{n_2\sigma_2}} \right] = \frac{M}{T} + Z'.$$

En second lieu, les égalités [chapitre III, égalité (8)]

$$M_1 = \mathfrak{N}_1 - \frac{n_1\sigma_1}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} M_3,$$

$$M_2 = \mathfrak{N}_2 - \frac{n_2\sigma_2}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} M_3,$$

jointes aux égalités

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_1 = \frac{M_1 R \sigma_1 T}{V}, \\ p_2 = \frac{M_2 R \sigma_2 T}{V}, \\ p_3 = \frac{M_3 R \sigma_3 T}{V}, \end{array} \right.$$

qui définissent p_1, p_2, p_3 , donnent :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_1}{\sigma_1} + \frac{n_1\sigma_1}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} \frac{p_3}{\sigma_3} = \frac{\mathfrak{N}_1 RT}{V}, \\ \frac{p_2}{\sigma_2} + \frac{n_2\sigma_2}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} \frac{p_3}{\sigma_3} = \frac{\mathfrak{N}_2 RT}{V}. \end{array} \right.$$

Si l'on se donne $T, \mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2$, et V , les égalités (4) et (6) détermineront p_1, p_2, p_3 .

Calculons maintenant la densité par rapport à l'air du mélange en équilibre sous le volume V , à la température T .

Soit μ la masse de l'air qui occuperait le volume V , à la température T , sous une pression

$$P = p_1 + p_2 + p_3,$$

égale à celle que supporte le mélange gazeux ; la densité cherchée Δ a pour valeur $\frac{M_1 + M_2 + M_3}{\mu}$, et l'on a d'ailleurs l'égalité

$$p_1 + p_2 + p_3 = \frac{\mu R s T}{V},$$

où s est le volume spécifique de l'air dans les conditions normales de température et de pression ; cette égalité, jointe aux égalités (5), donne

$$(7) \quad \Delta = \frac{\frac{p_1}{\sigma_1} + \frac{p_2}{\sigma_2} + \frac{p_3}{\sigma_3}}{\frac{p_1 + p_2 + p_3}{s}}$$

ou bien encore, en désignant par

$$\delta_1 = \frac{s}{\sigma_1}, \quad \delta_2 = \frac{s}{\sigma_2}, \quad \delta_3 = \frac{s}{\sigma_3}$$

les densités des trois gaz G_1, G_2, G_3 par rapport à l'air,

$$(7 \text{ bis}) \quad \Delta = \frac{\delta_1 p_1 + \delta_2 p_2 + \delta_3 p_3}{p_1 + p_2 + p_3}.$$

On voit que p_1, p_2, p_3 , étant déterminés par la méthode précédemment indiquée, on pourra calculer Δ .

On aura donc à chercher si l'on peut trouver pour les constantes M et Z deux valeurs telles que les valeurs de Δ ainsi calculées concordent, en toutes circonstances, avec les valeurs de Δ expérimentalement déterminées.

Cahours (1) a déterminé expérimentalement la valeur de Δ sous des pressions voisines de l'atmosphère et à des températures comprises

(1) CAHOURS, *Comptes Rendus*, t. XXI, p. 625; 1843. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, vol. XX, p. 369; 1847.

entre 182° C. et 336° C ; MM. Troost et Hautefeuille ⁽¹⁾ d'une part, Würtz ⁽²⁾ d'autre part, ont repris des déterminations analogues sous des pressions inférieures à celles de l'atmosphère ; enfin, Würtz a déterminé la densité d'un mélange qui, au lieu de renfermer 1 molécule de protochlorure de phosphore pour 1 molécule de phosphore, renfermait un excès de protochlorure ; à toutes ces déterminations expérimentales, si l'on joint une ancienne observation de Mitscherlich ⁽³⁾, on obtient quarante-trois valeurs de la densité Δ , obtenues dans les conditions les plus diverses ; toutes ces valeurs, sauf une, sont représentées avec une grande exactitude en donnant aux constantes M et Z', dans la formule (4), des valeurs convenablement choisies ; on doit à M. J.-W. Gibbs ⁽⁴⁾ les calculs qui ont mis en évidence cette confirmation remarquable de la théorie exposée au Chapitre précédent.

§ 2. — Variations des densités de vapeur.

Si, dans diverses circonstances de température et de pression, on détermine la densité par rapport à l'air d'un gaz sensiblement parfait, on retrouvera toujours le même nombre ; cette densité est une constante ; il n'en sera plus de même pour un gaz qui s'éloigne d'une manière appréciable de l'état parfait ; par exemple, la densité de l'acide carbonique par rapport à l'air, sous la pression de l'atmosphère, est un peu moins grande à 100° qu'à 0°.

La densité par rapport à l'air de certains gaz ou de certaines vapeurs subit de très grandes variations, lorsque l'on fait varier la température et la pression ; la première observation de telles variations a été faite, en 1844, par Cahours, qui a vu la densité de l'acide acétique, prise sous la pression de l'atmosphère, varier de 3,20 à 2,08, tandis que la température s'élevait de 125° C. à 338° C.

Depuis ce temps, les faits analogues se sont multipliés ; l'acide formique, le peroxyde d'azote, ont présenté des variations analogues à celles qu'avait manifestées l'acide acétique ; MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que la densité de la vapeur de soufre, prise sous la pression de l'atmosphère, passait de la valeur 6,6 à la valeur 2,2, lorsque la température passait de 500° C. à 1000° C. Les expériences de MM. Crafts

(1) TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXXXIII, p. 977 ; 1876.

(2) WÜRTZ, *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 601 ; 1873.

(3) MITSCHERLICH, *Poggendorff's Annalen*, t. XXIX, p. 221 ; 1833.

(4) J.-W. GIBBS, *American Journal of Science and Arts*, t. XVIII, p. 381 ; 1879.

et Meier, faites par la méthode de *déplacement d'air*, ont prouvé que la densité de la vapeur d'iode, sensiblement constante et égale à 8,8, tant que la température demeurait inférieure à 700°, décroissait ensuite rapidement pour atteindre une valeur peu supérieure à 4,4 lorsque la température dépassait 1600°.

On peut se contenter de dire que les gaz ou les vapeurs dont la densité par rapport à l'air subit de grandes variations par les variations de température et de pression sont extrêmement éloignés de l'état gazeux parfait.

Certains physiiciens ont pensé que l'on pouvait chercher de ces variations une interprétation plus complète et plus féconde ; ils ont pensé que les gaz où elles se manifestent étaient susceptibles de se présenter sous deux états différents ; lorsque chacun de ces deux états gazeux est sensiblement parfait, la densité de chacun d'eux par rapport à l'air est sensiblement indépendante de la température et de la pression ; mais les densités par rapport à l'air de ces deux gaz sont différentes ; elles sont dans un rapport simple ; les gaz de densité variable observés dans les recherches que nous venons de rappeler sont des mélanges de deux polymères, en proportion variable avec la température et la pression.

Ainsi, selon cette hypothèse, il existe deux vapeurs de soufre, dont l'une, à l'état isolé, a pour densité par rapport à l'air 2,2 et l'autre 6,6 ; il existe deux vapeurs d'iode, ayant respectivement pour densités 8,8 et 4,4 ; il existe deux gaz acétiques, deux gaz formiques, deux peroxydes d'azote, la densité de l'un des deux gaz étant double de la densité de l'autre.

Il est des cas où l'existence de deux formes d'un même gaz, polymères l'une de l'autre, est incontestable ; tout le monde sait, par exemple, que l'oxygène existe à la fois à l'état d'oxygène ordinaire et à l'état d'ozone ; d'après les recherches de M. Sorot, la densité de l'ozone est à la densité de l'oxygène dans le rapport $\frac{3}{2}$. Dans ce cas, en effet, nous pouvons, à une même température et sous une même pression, obtenir des échantillons d'oxygène qui ont des densités différentes, des propriétés physiques et chimiques différentes, en sorte que nous ne pouvons mettre en doute l'existence d'un oxygène allotropique.

De même, tous les chimistes savent que le gaz acétylène peut se transformer en un polymère de densité triple, qui est la vapeur de benzine.

Mais si, dans ces divers cas, nous pouvons mettre hors de doute l'existence d'un gaz sous deux formes polymériques distinctes, nous le devons aux phénomènes de faux équilibre ; dans des conditions de température et de pression où le frottement et la viscosité seraient négli-

geables, où, par conséquent, les états de faux équilibre seraient inobservables, l'oxygène, pris dans des conditions déterminées, renfermerait toujours une proportion d'ozone déterminée; à une température donnée, sous une pression donnée, ses propriétés seraient parfaitement déterminées; mais sa densité par rapport à un gaz parfait varierait avec la température et la pression; l'oxygène ozonisé se comporterait, au sens près des variations de densité avec la température, comme se comportent le soufre, l'iode, l'acide acétique; on ne peut donc arguer de ce fait que, sous une pression donnée, à une température donnée, ces gaz se présentent toujours dans un état parfaitement déterminé, pour nier la coexistence de deux polymères; on peut seulement en conclure que la viscosité et le frottement relatifs au passage de ces formes polymériques l'une en l'autre sont négligeables dans les conditions de température et de pression où les observations ont été faites.

Expliquer les variations que subit, avec la température et la pression, la densité par rapport à l'air de certains gaz en regardant ces gaz comme un mélange de deux états dont l'un est le polymère de l'autre, c'est faire une hypothèse qui n'est pas inacceptable; cette hypothèse prendra un haut degré de probabilité, si l'on montre qu'en appliquant à un tel mélange les propriétés thermodynamiques d'un mélange de gaz voisins de l'état parfait, on parvient à des formules qui rendent compte d'une manière complète de ces variations de densité; c'est ce qu'a fait M. J.-W. Gibbs (1).

Dans l'étude de la transformation de deux gaz allotropiques l'un dans l'autre, il ne peut se présenter des circonstances analogues à celles qui accompagnent la formation ou la dissociation d'une combinaison gazeuse au sein d'un système qui renferme un excès de l'un des gaz composants; la densité du mélange est soumise aux lois qui régissent la densité d'un mélange gazeux contenant un gaz composé et les gaz composants, ces derniers étant en proportion équivalente; examinons quelles sont ces lois.

L'égalité

$$\frac{\partial \mathcal{K}_1}{\partial \mathcal{K}_2} = \frac{n_1 \varpi_1}{n_2 \varpi_2},$$

qui exprime que les gaz G_1 , G_2 sont, dans le système, en proportion telle qu'il serait possible de les convertir intégralement en gaz G_3 ,

(1) J.-W. GIBBS, *Transactions of Academy, of Connecticut*. vol. III, p. 234; 1876. — *American Journal of Arts and Science*, vol. XVIII, p. 277; 1879.

jointe aux égalités (6), donne

$$(8) \quad \frac{p_1}{n_1 \omega_1 \sigma_1} = \frac{p_2}{n_2 \omega_2 \sigma_2}.$$

A cette égalité, joignons l'égalité

$$(9) \quad P = p_1 + p_2 + p_3,$$

où P est la pression totale que supporte le système et l'égalité

$$(10) \quad \frac{P}{\Sigma} = \frac{p_1}{\sigma_1} + \frac{p_2}{\sigma_2} + \frac{p_3}{\sigma_3},$$

où

$$(11) \quad \Sigma = \frac{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2 + M_3 \sigma_3}{M_1 + M_2 + M_3},$$

et que donne immédiatement la comparaison des égalités (5), (9) et (11).

Les égalités (8), (9) et (10), résolues par rapport à p_1 , p_2 , p_3 , donnent

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_3 = \frac{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 - (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \Sigma}{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 - (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3} \frac{\sigma_3}{\Sigma} P, \\ p_1 = \frac{n_1 \omega_1 (\Sigma - \sigma_3)}{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 - (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3} \frac{\sigma_1}{\Sigma} P, \\ p_2 = \frac{n_2 \omega_2 (\Sigma - \sigma_3)}{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 - (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3} \frac{\sigma_2}{\Sigma} P. \end{array} \right.$$

L'égalité [chapitre III, égalité (5)]

$$\psi = \frac{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 - (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3}{n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2}$$

qui définit la condensation, donne

$$n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 = \frac{(n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3}{1 - \psi},$$

en sorte que les égalités (12) deviennent

$$(12 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_3 = \frac{\sigma_3 - (1 - \psi) \Sigma}{\psi \Sigma} P, \\ p_1 = \frac{n_1 \omega_1}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{(1 - \psi) \sigma_1 (\Sigma - \sigma_3)}{\psi \Sigma \sigma_3} P, \\ p_2 = \frac{n_2 \omega_2}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{(1 - \psi) \sigma_2 (\Sigma - \sigma_3)}{\psi \Sigma \sigma_3} P. \end{array} \right.$$

Soit s le volume spécifique de l'air dans les conditions normales de température et de pression ; soient $\delta_1, \delta_2, \delta_3$, les densités par rapport à l'air des gaz G_1, G_2, G_3 ; nous aurons

$$(13) \quad \delta_1 = \frac{s}{\sigma_1}, \quad \delta_2 = \frac{s}{\sigma_2}, \quad \delta_3 = \frac{s}{\sigma_3}.$$

D'ailleurs, les égalités (5) et (11) donnent

$$\Sigma = \frac{p_1 + p_2 + p_3}{\frac{p_1}{\sigma_1} + \frac{p_2}{\sigma_2} + \frac{p_3}{\sigma_3}}$$

ou bien, en vertu des égalités (13),

$$\frac{s}{\Sigma} = \frac{p_1 \delta_1 + p_2 \delta_2 + p_3 \delta_3}{p_1 + p_2 + p_3},$$

ou bien encore, en vertu de l'égalité (7 bis),

$$(13 \text{ bis}) \quad \frac{s}{\Sigma} = \Delta.$$

En vertu des égalités (13) et (13 bis), les égalités (12 bis) deviennent

$$(12 \text{ ter}) \quad \begin{cases} p_3 = \frac{\Delta - (1 - \psi) \delta_3}{\psi \delta_3} P, \\ p_1 = \frac{n_1 \omega_1}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{(1 - \psi) (\delta_3 - \Delta)}{\psi \delta_1} P, \\ p_2 = \frac{n_2 \omega_2}{n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2} \frac{(1 - \psi) (\delta_3 - \Delta)}{\psi \delta_2} P. \end{cases}$$

Posons

$$(14) \quad \begin{aligned} Z'' = Z' &+ [n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2 - (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3] \log \psi \\ &- (n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2) \log (1 - \psi) \\ &+ \log \frac{\delta_3^{(n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2) \sigma_3}}{\delta_1^{n_1 \omega_1 \sigma_1} \delta_2^{n_2 \omega_2 \sigma_2}} \\ &- \log \frac{(n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2)^{(n_1 \omega_1 \sigma_1 + n_2 \omega_2 \sigma_2)}}{n_1 \omega_1^{n_1 \omega_1 \sigma_1} n_2 \omega_2^{n_2 \omega_2 \sigma_2}}. \end{aligned}$$

Posons ensuite

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} m = \frac{M}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}, \\ z = \frac{Z''}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}, \end{array} \right.$$

et, en vertu des égalités (12 *ter*), l'égalité (4) deviendra

$$(16) \quad \log \frac{[\Delta - (1 - \psi)\delta_3]^{1-\psi}}{\delta_3 - \Delta} = \frac{m}{T} + \psi \log P + z.$$

Telle est la formule qui fait connaître, à chaque température T et pour chaque pression P , la valeur de la densité Δ , rapportée à l'air, du système gazeux étudié.

Pour développer les raisonnements qui nous ont servi à l'établir, nous avons supposé que le gaz G_3 était formé par l'union de deux autres gaz G_1, G_2 ; mais il est aisé de voir que des raisonnements analogues peuvent être répétés quel que soit le nombre des gaz qui contribuent à former le gaz G_3 ; en particulier, la formule (16) est applicable au cas où le gaz G_3 est formé au moyen d'un seul gaz G_1 , qui se condense; elle doit donc représenter les variations de la densité par rapport à l'air d'un mélange qui renferme deux gaz dont l'un est un polymère de l'autre.

Discutons les renseignements fournis par cette formule.

Les variations de la densité Δ sont comprises entre deux limites fixes; Δ ne peut être supérieur à la densité δ_3 du composé ou du polymère que renferme le système; d'autre part, Δ ne peut être inférieur à la densité D par rapport à l'air du mélange gazeux complètement dissocié; cette dernière densité se calcule aisément; lorsque la dissociation est complète, on a $M_1 = \partial \kappa_1$, $M_2 = \partial \kappa_2$, $M_3 = 0$, et, d'après l'égalité (11), Σ prend la valeur

$$S = \frac{\partial \kappa_1 \sigma_1 + \partial \kappa_2 \sigma_2}{\partial \kappa_1 + \partial \kappa_2}.$$

ou bien, à cause de l'égalité $\frac{\partial \kappa_1}{\partial \kappa_2} = \frac{n_1 \varpi_1}{n_2 \varpi_2}$,

$$S = \frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}.$$

On a, en général, en vertu de l'égalité (13 *bis*), $\Delta = \frac{s}{\Sigma}$; on a donc

$$(17) \quad D = \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)s}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}$$

ou bien, en vertu des égalités (13),

$$(18) \quad D = \frac{n_1 \overline{\sigma}_1 + n_2 \overline{\sigma}_2}{\frac{n_1 \overline{\sigma}_1}{\delta_1} + \frac{n_2 \overline{\sigma}_2}{\delta_2}}$$

L'égalité

$$n_1 \overline{\sigma}_1 \sigma_1 + n_2 \overline{\sigma}_2 \sigma_2 = \frac{(n_1 \overline{\sigma}_1 + n_2 \overline{\sigma}_2) \sigma_3}{1 - \psi},$$

jointe à la dernière égalité (13) et à l'égalité (17), donne

$$(19) \quad D = (1 - \psi) \delta_3.$$

Cette égalité (19) permet de donner à l'égalité (16) la forme

$$(16 \text{ bis}) \quad \log \frac{(\Delta - D)^{1-\psi}}{\delta_3 - \Delta} = \frac{\mathfrak{M}}{T} + \psi \log P + \mathfrak{Z}.$$

Pour discuter cette formule, nous nous bornerons au cas où *le gaz composé ou polymère que le système renferme se forme, sous pression constante, avec dégagement de chaleur.*

Les égalités (29) et (30) du chapitre précédent nous apprennent que, pour un tel composé, la constante M est positive. La première égalité (13) du présent chapitre nous enseigne alors que la constante \mathfrak{M} est positive. Lorsque la température T croît de 0 à $+\infty$, la pression P étant maintenue constante, le second membre de l'égalité (16 bis) décroît sans cesse de $+\infty$ à une limite finie ($\mathfrak{Z} + \psi \log P$). Cette limite finie est d'autant plus grande que la pression P a une plus grande valeur. A une température déterminée T , la valeur du second membre de l'égalité (16 bis) est d'autant plus grande que la pression est plus grande.

D'autre part, si Δ croît sans cesse de D à δ_3 , le premier membre de l'égalité (16 bis) croît sans cesse de $-\infty$ à $+\infty$.

On peut donc énoncer les propositions suivantes :

Si, sous une pression constante P , on chauffe une combinaison gazeuse dissociable du zéro absolu à une température infinie, sa densité par rapport à l'air part d'une valeur initiale δ_3 , qui est la densité du composé non dissocié, décroît sans cesse et tend vers une limite d qui est supérieure à la densité D du système entièrement dissocié.

Cette limite d est d'autant plus petite que la pression constante employée est plus faible ; elle tend vers D lorsque P tend vers 0.

A une température déterminée T , la densité Δ est d'autant plus faible que la pression est elle-même plus faible.

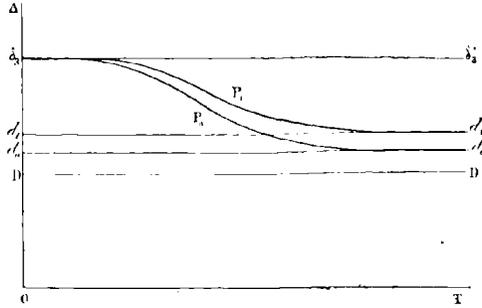


FIG. 52.

La figure 52 présente deux courbes qui reproduisent les variations de la densité Δ lorsque, sous pression constante, la température varie de 0 à $+\infty$. La courbe P_0 se rapporte à une certaine pression constante P_0 ; la courbe P_1 à une pression constante P_1 , inférieure à P_0 .

L'égalité (16 bis) donne

$$(20) \quad \frac{\partial \Delta}{\partial T} = - \frac{\frac{m}{T^2}}{\frac{1-\psi}{\Delta-D} + \frac{1}{\delta_3-\Delta}}.$$

D'autre part, de cette égalité (16 bis) on déduit

$$\delta_3 - \Delta = (\Delta - D)^{1-\psi} e^{-\left(\frac{m}{T} + \psi \log P + z\right)}.$$

On voit alors que, pour $T = 0$, le numérateur de l'égalité (20) est infini de l'ordre de $\frac{1}{T^2}$; tandis que le dénominateur est infini de

l'ordre $e^{\frac{m}{T}}$; par conséquent, pour $T = 0$, on a

$$\frac{\partial \Delta}{\partial T} = 0.$$

On verrait de même que l'on a

$$\frac{\partial^2 \Delta}{\partial T^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 \Delta}{\partial T^3} = 0, \quad \dots$$

En d'autres termes, pour $T = 0$, les lignes P_0, P_1, \dots de la figure 52 ont, avec la ligne $\Delta = \delta_3$, un contact d'ordre infini; au point de vue expérimental, ce résultat signifie que ces lignes demeurent, dans un grand intervalle de température à partir du zéro absolu, sensiblement confondues avec la ligne $\Delta = \delta_3$.

Une démonstration analogue prouverait que, pour $T = +\infty$, on a

$$\frac{\partial \Delta}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta}{\partial T^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 \Delta}{\partial T^3} = 0, \quad \dots$$

Chacune des lignes P_0, P_1, \dots, a , avec son asymptote, un contact d'ordre infini; chacune de ces lignes est pratiquement confondue avec son asymptote à partir d'une certaine valeur de la température. Chacune d'elles se compose de deux portions sensiblement rectilignes et horizontales reliées par une courbe qui descend de gauche à droite.

Ces indications s'accordent très exactement avec les résultats des expériences de MM. Crafts et Meier (1) sur la densité de la vapeur d'iode à diverses températures et sous diverses pressions, résultats qui sont représentés par la figure 53.

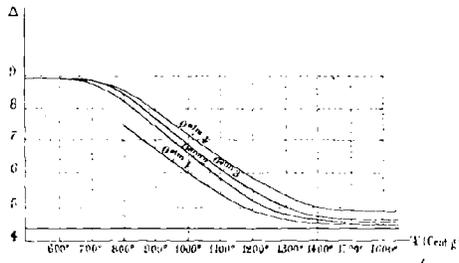


FIG. 53.

Mais M. J.-W. Gibbs a poussé plus loin et a comparé numériquement les résultats de la théorie aux données de l'expérience.

Pour tous les composés étudiés par M. Gibbs, la condensation ψ est égale à $\frac{1}{2}$; l'égalité (19) donne alors $D = \frac{\delta_3}{2}$ et l'égalité (16 bis) devient

$$\log \frac{(2\Delta - \delta_3)^{\frac{1}{2}}}{\delta_3 - \Delta} = \frac{m}{T} + \frac{1}{2} \log P + z + \frac{1}{2} \log 2,$$

formule qui peut servir à calculer Δ pour toute valeur de P et de T .

(1) CRAFTS ET MEIER, *Comptes Rendus*, t. XC, p. 690; 1880.

M. Gibbs a, au moyen de cette formule, étudié les variations de la densité de vapeur de l'acide acétique; les expériences de Cahours, de M. Horstmann, de Bineau, de M. Troost, de M. Naumann, de MM. Playfair et Wanklyn, lui fournissaient, de cette densité, cent trente-neuf déterminations faites dans les conditions les plus variées; l'accord entre les résultats de la théorie et ceux de l'observation est aussi satisfaisant que possible.

Les variations de la densité de vapeur de l'acide formique ont été étudiées par Bineau, qui a donné de cette densité quarante-six déterminations, prises dans des conditions variées de température et de pression; les formules de M. Gibbs représentent fort exactement toutes ces déterminations.

Mitscherlich, R. Müller, H. Deville et M. Troost ont donné, de la densité de vapeur du peroxyde d'azote, trente-quatre déterminations effectuées sous des pressions voisines de la pression atmosphérique et à des températures comprises entre $26^{\circ},7$ C. et $183^{\circ},2$ C.; M. Troost, M. Naumann, MM. Playfair et Wanklyn ont, en outre, donné vingt-sept déterminations effectuées sous des pressions inférieures à celles de l'atmosphère. Toutes ces déterminations concordent avec les résultats numériques obtenus par M. Gibbs.

Enfin, postérieurement au travail de M. J.-W. Gibbs, MM. E. et L. Natanson ⁽¹⁾ ont repris avec de minutieuses précautions la détermination de la densité de vapeur du peroxyde d'azote dans des conditions variées de température et de pression; ils ont comparé les résultats de leurs expériences aux nombres fournis par la formule de M. Gibbs; voici une des séries en lesquelles se partage le tableau qui résume cette comparaison; cette série se rapporte à la température de $99^{\circ},20$ C.; la pression P est évaluée en centimètres de mercure normal; on aura ainsi idée de la concordance qui existe entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience.

(1) E. ET L. NATANSON, *Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 454; 1885. — T. XXVII p. 606; 1886.

PRESSION P	DENSITÉ Δ observée	DENSITÉ Δ' calculée	$\Delta - \Delta'$
1,473	1,603	1,592	+ 0,011
2,322	1,602	1,594	+ 0,008
4,480	1,601	1,595	+ 0,006
5,735	1,608	1,597	+ 0,011
7,957	1,618	1,600	+ 0,018
8,967	1,611	1,602	+ 0,009
10,865	1,614	1,604	+ 0,010
11,658	1,612	1,605	+ 0,007
14,229	1,614	1,608	+ 0,006
20,224	1,626	1,616	+ 0,010
37,127	1,647	1,636	+ 0,011
52,098	1,665	1,652	+ 0,013
62,531	1,682	1,668	+ 0,016
67,538	1,682	1,669	+ 0,015
73,251	1,693	1,676	+ 0,017

Ainsi, il y a complet accord entre la théorie de la dissociation des gaz parfaits donnée par M. Gibbs et la théorie qui regarde les grandes variations de densité de certaines vapeurs comme due à la transformation graduelle d'un polymère en un gaz moins condensé, ces deux gaz étant voisins de l'état parfait; si l'on admet celle que l'on voudra de ces deux théories, les nombres que nous venons de citer serviront à vérifier l'autre théorie; l'étude du perchlorure de phosphore, dont la dissociation n'est pas douteuse, vérifie d'ailleurs, sans contestation possible, la théorie de M. Gibbs.

CHAPITRE V

CHALEURS SPÉCIFIQUES D'UNE COMBINAISON GAZEUSE DISSOCIABLE

§ 1. — *Chaleur spécifique sous volume constant.*

Conservons les notations qui ont servi dans les deux chapitres précédents. Soit un gaz composé G_3 , susceptible de se dissocier en deux autres gaz G_1, G_2 . A la température T , le système dont le volume est V et dont la masse totale est \mathfrak{N} renferme des masses M_1, M_2, M_3 des gaz G_1, G_2, G_3 .

Si l'on élève de dT la température du système, en maintenant constant son volume V , il dégage une quantité de chaleur dQ . Si nous posons

$$(1) \quad dQ = - \mathfrak{N} \gamma dT,$$

γ sera la *chaleur spécifique apparente sous volume constant* du gaz de constitution variable que le système renferme. Nous nous proposons de savoir comment, pour chaque volume constant V , cette quantité varie avec la température T .

Lorsque, sous volume constant, on élève la température du système de T à $(T + dT)$, il prend naissance dans le système une certaine quantité, positive ou négative, de gaz G_3 , quantité que nous désignerons par $\frac{dM_3}{dT} dT$. Si l'on désigne par $\lambda(T)$ la chaleur de formation du gaz G_3 , sous volume constant, à la température T , par $c_1(T), c_2(T), c_3(T)$ les chaleurs spécifiques sous volume constant des gaz G_1, G_2, G_3 ,

on a

$$dQ = \left[\lambda(T) \frac{dM_3}{dT} - M_1 c_1(T) - M_2 c_2(T) - M_3 c_3(T) \right] dT,$$

et, partant, en vertu de l'égalité (1),

$$(2) \quad \partial \pi \gamma = M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) + M_3 c_3(T) - \lambda(T) \frac{dM_3}{dT}.$$

Cette formule est générale ; supposons maintenant que les gaz G_1, G_2 soient en proportion équivalente ; nous aurons

$$M_1 = \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} (\partial \pi - M_3),$$

$$M_2 = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} (\partial \pi - M_3),$$

et l'égalité (2) deviendra

$$(3) \quad \gamma = \frac{n_1 \varpi_1 c_1(T) + n_2 \varpi_2 c_2(T)}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} - \frac{n_1 \varpi_1 c_1(T) + n_2 \varpi_2 c_2(T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3(T)}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \frac{M_3}{\partial \pi} - \frac{\lambda(T)}{\partial \pi} \frac{dM_3}{dT}.$$

Pour discuter cette expression, nous allons admettre la loi de Clausius et la loi de Delaroche et Bérard.

En vertu de la première, $c_1(T), c_2(T), c_3(T)$ se réduisent à trois constantes c_1, c_2, c_3 .

En vertu de la seconde, on a [chapitre I, égalité (28 bis)]

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) c_3 - n_1 \varpi_1 c_1 - n_2 \varpi_2 c_2 = \frac{R}{E} (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \psi.$$

D'autre part, en vertu de ces lois, on a [chapitre III, égalité (24)]

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda(T) = \frac{R}{E} (M - NT),$$

puis [Chapitre III, égalité (32)]

$$(4) \quad \frac{dM_3}{dT} = - \frac{1}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} \frac{M_3 (\partial \pi - M_3)}{M_3 + (1 - \psi) (\partial \pi - M_3)} \left(\frac{M}{T^2} - \frac{N}{T} \right),$$

enfin [chapitre III, égalité (30)]

$$N = (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \psi.$$

L'égalité (3) devient donc

$$(5) \quad \gamma = G + \frac{R}{\partial \mathcal{K} E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)} \left[N M_3 + \frac{(M - NT)^2}{(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) T^2} \frac{M_3 (\partial \mathcal{K} - M_3)}{M_3 + (1 - \psi) (\partial \mathcal{K} - M_3)} \right],$$

en désignant par

$$(6) \quad G = \frac{n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}$$

la chaleur spécifique du mélange gazeux qui résulte de la dissociation complète du composé.

Au second membre de l'égalité (5), le second terme n'est jamais négatif; d'où le théorème suivant :

La chaleur spécifique apparente, sous volume constant, d'une combinaison gazeuse dissociable n'est jamais inférieure à la chaleur spécifique sous volume constant du mélange gazeux que donnerait la combinaison entièrement dissociée.

Les égalités (4) et (5) donnent sans peine

$$(7) \quad \frac{d\gamma}{dT} = - \frac{R}{\partial \mathcal{K} E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)} \left(\frac{M}{T^2} - \frac{N}{T} \right) \frac{d^2 M_3}{dT^2}.$$

On voit donc que l'on a $\frac{d\gamma}{dT} = 0$:

1° Lorsque l'on a $\frac{M}{T^2} - \frac{N}{T} = 0$, c'est-à-dire lorsque l'on a $\frac{dM_3}{dT} = 0$;

2° Lorsque l'on a $\frac{d^2 M_3}{dT^2} = 0$.

Pour pousser plus loin notre discussion, nous distinguerons le cas des gaz composés formés avec condensation du cas des gaz composés formés sans condensation.

1° GAZ COMPOSÉS FORMÉS AVEC CONDENSATION. — Dans ce cas général, nous distinguerons deux cas particuliers selon que la quantité M est positive ou négative.

A. — LA QUANTITÉ M EST POSITIVE. — Rappelons d'abord quelle est, dans ce cas, d'après ce qui a été trouvé au chapitre III, la marche de la dissociation.

Au zéro absolu, la dissociation est nulle ; M_3 a la valeur \mathfrak{M} .

La dissociation augmente ensuite, et M_3 diminue jusqu'au moment où la température atteint la valeur $\Theta = \frac{M}{N}$. La quantité M_3 passe alors par une valeur minima μ . Puis la masse M_3 augmente de nouveau et tend vers \mathfrak{M} , lorsque la température T croît au-delà de toute limite.

L'égalité (4) peut s'écrire

$$\left(\frac{1}{\mathfrak{M} - M_3} + \frac{1 - \psi}{M_3} \right) \frac{dM_3}{dT} = - \frac{1}{n_1 \sigma_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2 \sigma_2} \left(\frac{M}{T^3} - N \right).$$

Intégrée, elle devient

$$(8) \quad \frac{M_3^{1-\psi}}{\mathfrak{M} - M_3} = C e^{\mu_1 \sigma_1 \sigma_1 + \mu_2 \sigma_2 \sigma_2} \left(\frac{M}{T} + N \log T \right),$$

C étant une constante.

Lorsque T tend vers 0, $(\mathfrak{M} - M_3)$ tend vers 0, et il en est de même du rapport de $(\mathfrak{M} - M_3)$ à une puissance quelconque de T . L'égalité (4) montre alors que, lorsque T tend vers 0, $\frac{dM_3}{dT}$ tend vers 0 ; en différentiant cette égalité (4) par rapport à T et, en remplaçant au second membre $\frac{dM_3}{dT}$ par sa valeur (4), on verrait que, lorsque T tend vers 0, $\frac{d^2 M_3}{dT^2}$ tend vers 0.

En continuant ainsi, on démontrerait que, lorsque T tend vers 0, toutes les dérivées de M_3 par rapport à T tendent vers 0. La courbe qui représente les variations de M_3 en fonction de T (fig. 54) touche, pour $T = 0$, la droite $M_3 = \mathfrak{M}$ et a, avec elle, un contact d'ordre infini.

L'égalité (8) montre également que, lorsque T croît au-delà de toute limite, M_3 tend vers \mathfrak{M} et que toutes les dérivées de M_3 par rapport à T tendent vers 0 ; la ligne $M_3 = \mathfrak{M}$ est donc asymptote à la courbe et a avec elle un contact d'ordre infini, rejeté à l'infini.

La courbe qui représente les variations de M_3 a, forcément, deux points d'inflexion ; l'un, I , a une abscisse θ inférieure à Θ ; l'autre, I' , a une abscisse θ' supérieure à Θ . Pour $T = \theta$ et pour $T = \theta'$, on a $\frac{d^2 M_3}{dT^2} = 0$.

Passons maintenant à la discussion de la chaleur spécifique apparente γ .

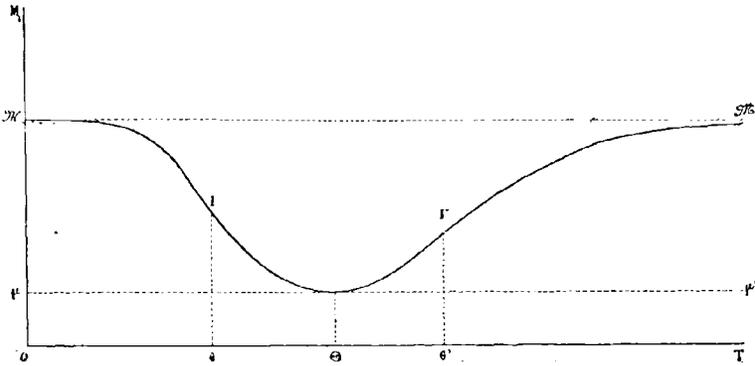


FIG. 54.

Traçons (*fig. 55*) la ligne $c_3 c'_3$, qui a pour ordonnée la véritable chaleur spécifique sous volume constant c_3 de la combinaison, et la ligne

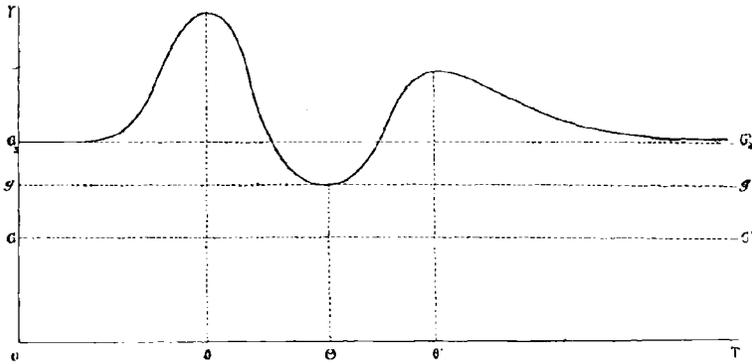


FIG. 55.

GG' , qui a pour ordonnée G ; l'égalité (28 bis) du chapitre 1 donne l'égalité

$$(9) \quad G = c_3 - \frac{R}{E} \frac{(n_1 \tau_1 \sigma_1 + n_2 \tau_2 \sigma_2) \psi}{n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2},$$

selon laquelle G est toujours inférieur à c_3 ; la ligne GG' est donc située au-dessous de la ligne $c_3 c'_3$.

Nous savons déjà que la ligne qui représente les variations de la chaleur spécifique apparente γ ne descendait jamais au-dessous de la droite GG' .

Pour $T = 0$ et pour $T = +\infty$, $(\partial\mathcal{L} - M_3)$ est égal à 0 et il en est de même du rapport de $(\partial\mathcal{L} - M_3)$ à une puissance quelconque de T . Les égalités (5) et (9) montrent alors que, pour $T = 0$ et pour $T = +\infty$, γ a la valeur c_3 , tandis que toutes les dérivées de γ par rapport à T sont égales à 0. La ligne c_3c_3' touche, pour $T = 0$, la ligne qui représente les variations de γ et a, avec elle, un contact d'ordre infini; elle est asymptote à la même courbe et a, avec elle, un contact d'ordre infini, rejeté à l'infini.

Les zéros de $\frac{d\gamma}{dT}$ sont ceux de $\frac{dM_3}{dT}$ et ceux de $\frac{d^2M_3}{dT^2}$; ces zéros, rangés par ordre de grandeur croissante, sont donc

$$\theta, \quad \Theta, \quad \theta'.$$

Il est aisé de prouver que les deux températures θ, θ' , correspondent à des maxima de γ , tandis que la température Θ correspond à un minimum de γ .

Soit g cette valeur minima de γ . Pour $T = \Theta$, on a

$$M_3 = \mu, \quad \frac{dM_3}{dT} = 0, \quad \lambda(T) = 0.$$

L'égalité (3) donne donc

$$g = \frac{n_1\varpi_1c_1 + n_2\varpi_2c_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} - \frac{n_1\varpi_1c_1 + n_2\varpi_2c_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_3}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \frac{\mu}{\partial\mathcal{L}}.$$

Cette égalité, jointe à l'égalité (8), donne

$$(10) \quad g = G + \frac{R}{E} \frac{(n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2)\psi}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \frac{\mu}{\partial\mathcal{L}}.$$

L'égalité (10) nous montre que g est supérieur à G ; d'ailleurs comme μ est inférieur à $\partial\mathcal{L}$, les égalités (9) et (10) nous montrent que g est inférieur à c_3 .

La courbe qui représente les variations de γ a une forme analogue à celle qui est dessinée en la figure 55.

B. — LA QUANTITÉ M EST NÉGATIVE. — Dans ce cas, que nous enseigne l'étude de la dissociation?

Lorsque T part de 0, M_3 part de 0; il en est de même du rapport de M_3 à une puissance quelconque de T et d'une dérivée d'ordre quelconque de M_3 par rapport à T .

M_3 est une fonction toujours croissante de T .

Lorsque T croît au-delà de toute limite, M_3 tend vers ∞ . Les dérivées de M_3 par rapport à T tendent toutes vers 0.

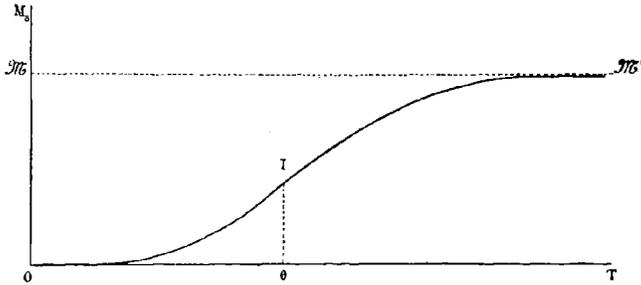


FIG. 56.

La courbe qui représente M_3 en fonction de T a la forme donnée par la figure 56. À la température θ , elle présente un point d'inflexion I.

L'égalité (3) nous montre alors que l'on a, pour $T = \theta$,

$$\gamma = \frac{n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2},$$

ou bien, en vertu de l'égalité (6),

$$\gamma = G.$$

À la température du zéro absolu, la chaleur spécifique apparente sous volume constant est égale à la chaleur spécifique sous volume constant du mélange des deux gaz composants, qui est inférieure à la chaleur spécifique sous volume constant c_3 de la combinaison.

On démontre sans peine, au moyen de l'égalité (5), que la courbe qui représente les variations de γ en fonction de T a, pour $T = 0$, un contact d'ordre infini avec la droite $\gamma = G$.

Lorsque T croît au-delà de toute limite, la chaleur spécifique apparente γ tend asymptotiquement vers la chaleur spécifique c_3 de la combinaison; la courbe qui représente γ a, avec son asymptote, un contact d'ordre infini. Cette proposition se tire aisément de l'égalité (5).

L'égalité (7) montre que la seule valeur finie de T qui annule $\frac{d\gamma}{dT}$ est la valeur θ , abscisse du point d'inflexion I de la courbe représentée par la figure 56. Cette même égalité montre que $\frac{d\gamma}{dT}$, positif aux

températures inférieures à θ , est négatif aux températures supérieures à θ . La température θ correspond donc à un maximum de γ .

La courbe qui représente γ en fonction de T a la forme représentée par la figure 57.

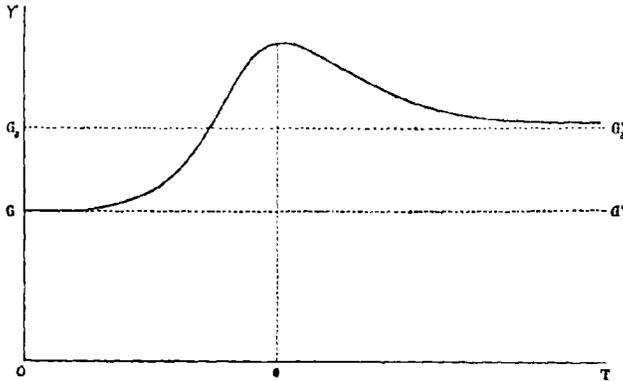


FIG. 57.

2° GAZ COMPOSÉS FORMÉS SANS CONDENSATION. — Pour un gaz composé formé sans condensation, nous avons [chapitre III, égalité (30)]

$$N = 0.$$

L'égalité (5) devient

$$\gamma = G + \frac{R}{\partial \mathcal{U} E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)} \frac{M^2}{(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) T^2} \frac{M_3 (\partial \mathcal{U} - M_3)}{M_3 + (1 - \psi) (\partial \mathcal{U} - M_3)}.$$

Pour $T = 0$, l'une des quantités M_3 ou $(\partial \mathcal{U} - M_3)$ (selon le signe de M) est égale à 0; toutes les dérivées de M_3 par rapport à T sont nulles : D'ailleurs, l'égalité (9) donne, dans ce cas, $G = c_3$.

Pour $T = 0$, la chaleur spécifique apparente γ part de la chaleur spécifique sous volume constant de la combinaison; la courbe qui représente γ en fonction de T a, avec la ligne $\gamma = c_3$, un contact d'ordre infini.

Pour $T = +\infty$, les deux quantités M_3 et $(\partial \mathcal{U} - M_3)$ prennent des valeurs finies; toutes les dérivées de M_3 par rapport à T sont égales à 0; donc :

Lorsque T croît au-delà de toute limite, la courbe qui représente γ en fonction de T tend asymptotiquement vers la ligne $\gamma = c_3$; elle a, avec cette asymptote, un contact d'ordre infini

L'égalité (7) montre que $\frac{d\gamma}{dT}$ n'a d'autre 0 que la température θ qui

annule $\frac{d^2M_3}{dT^2}$; comme d'ailleurs γ ne peut devenir inférieur à c_3 , on voit sans peine que la température θ correspond à un maximum de γ .

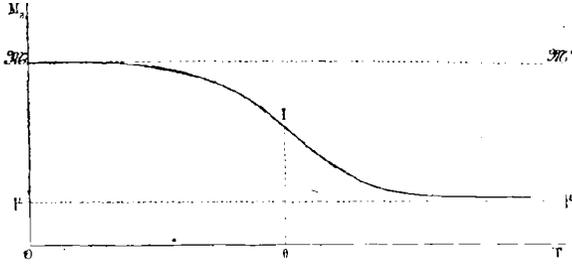


FIG. 58.

Si M est positif, la courbe qui représente M_3 en fonction de T est

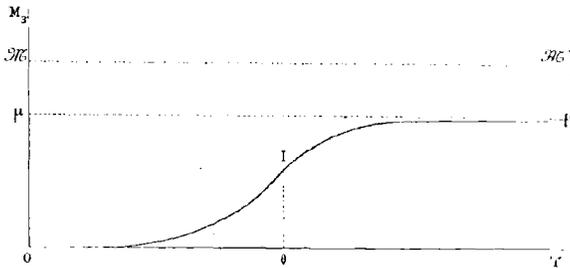


FIG. 59.

dessinée en la figure 58; elle a, en I , une inflexion d'abscisse de θ .

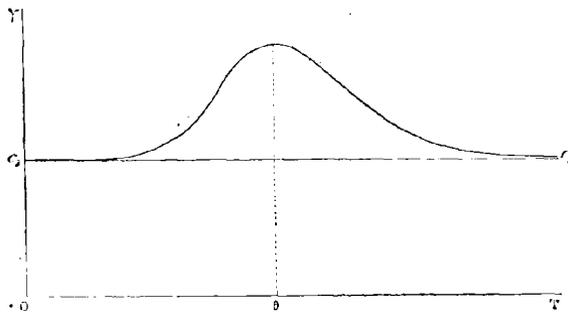


FIG. 60.

Si M est négatif, la courbe qui représente M_3 en fonction de T est dessinée en la figure 59; elle admet, en I , une inflexion d'abscisse θ .

Dans les deux cas, la courbe qui représente γ en fonction de T a la forme représentée en la figure 60.

§ 2. — *Chaleur spécifique sous pression constante.*

Considérons de nouveau le système étudié au § précédent, et élevons-en la température de T à $(T + dT)$, *en maintenant constante la pression totale P qu'il supporte.* Il dégage une quantité de chaleur dQ que l'on peut écrire, en désignant par ϖ sa masse totale,

$$dQ = - \varpi \Gamma (P, T) dT.$$

$\Gamma (P, T)$ est la *chaleur spécifique apparente, sous pression constante, de la combinaison dissociable.*

Lorsque, sous la pression constante P , la température croît de dT , la masse M_3 croît de dM_3 ; si nous désignons par $L (T)$ la chaleur de formation du composé sous pression constante, à la température T , par C_1, C_2, C_3 , les chaleurs spécifiques sous pression constante des trois gaz G_1, G_2, G_3 , nous avons

$$dQ = L (T) dM_3 - (M_1 C_1 + M_2 C_2 + M_3 C_3) dT.$$

La comparaison des deux égalités précédentes donne

$$\varpi \Gamma = M_1 C_1 + M_2 C_2 + M_3 C_3 - L (T) \frac{dM_3}{dT}.$$

Cette égalité est générale; supposons maintenant les deux gaz G_1, G_2 en proportion équivalente dans le système; nous aurons

$$M_1 = \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} (\varpi - M_3),$$

$$M_2 = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} (\varpi - M_3),$$

et l'égalité précédente deviendra

$$\begin{aligned} \varpi \Gamma = & \frac{n_1 \varpi_1 C_1 + n_2 \varpi_2 C_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} M \Gamma \\ & - \frac{n_1 \varpi_1 C_1 + n_2 \varpi_2 C_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \\ & - L (T) \frac{dM_3}{dT}. \end{aligned}$$

Invoquons maintenant la loi de Clausius et la loi de Delaroche et Bérard; nous aurons [Chapitre I, égalité (27)]

$$n_1 \varpi_1 C_1 + n_2 \varpi_2 C_2 = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3.$$

En outre, comme nous l'avons vu (chapitre III, § 6), $L(T)$ se réduira à une constante L , ce qui nous donnera l'égalité très simple

$$(11) \quad \Gamma = C_3 - \frac{L}{\partial \pi} \frac{dM_3}{dT}.$$

Nous avons vu (chapitre III, § 5) que L et $\frac{dM_3}{dT}$ étaient toujours de signe contraire; nous pouvons donc, avant toute discussion, énoncer le résultat suivant :

La chaleur spécifique apparente, sous pression constante, d'une combinaison gazeuse dissociable, n'est jamais inférieure à sa chaleur spécifique réelle.

Pour pousser plus loin la discussion, nous nous souviendrons que nous avons [chapitre III, égalités (29) et (30)]

$$(12) \quad L = \frac{RM}{(n_1 \varpi_1 + n_2) E},$$

et [chapitre III, égalité (33)]

$$(13) \quad \frac{dM_3}{dT} = - \frac{1}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} \frac{M_3 (\partial \pi - M_3) (\partial \pi - \psi M_3)}{(1 - \psi) \partial \pi^2 + 2\psi^2 (\partial \pi - M_3) M_3} \frac{M}{T^2}.$$

Cette dernière égalité peut s'écrire

$$\left[\frac{1 - \psi}{M_3} + \frac{1}{\partial \pi - M_3} + \frac{\psi^2}{\partial \pi - \psi M_3} \right] \frac{dM_3}{dT} = - \frac{1}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} \frac{M}{T^2}.$$

Cette égalité, intégrée, devient

$$(14) \quad \frac{M_3^{1-\psi}}{(\partial \pi - M_3)(\partial \pi - \psi M_3)\psi} = C e^{-\frac{1}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} \frac{M}{T^2}}.$$

C étant une constante.

Distinguons deux cas :

A. — LE COMPOSÉ ÉTUDIÉ EST EXOTHERMIQUE SOUS PRESSION CONSTANTE.

— L'égalité (12) nous apprend que, dans ce cas, M est positif. Que nous enseigne alors l'égalité (14) ?

Pour $T = 0$, $M_3 = \infty$; le rapport de $(\infty - M_3)$ à une puissance quelconque de T est égal à 0 ; on démontre aisément, au moyen de l'égalité (13), qu'il en est de même d'une dérivée d'ordre quelconque de M_3 par rapport à T .

Lorsque T croît au-delà de toute limite, M_3 tend, en décroissant sans cesse, vers une limite finie μ ; toutes les dérivées de M_3 par rapport à T tendent vers 0.

Lorsque T varie de 0 à $+\infty$, $\frac{dM_3}{dT}$, qui est sans cesse négatif, part de 0 pour revenir à 0 ; cette quantité passe donc par un minimum pour une valeur $T = \theta$ de la température.

La courbe qui représente M_3 en fonction de T a la forme représentée en la figure 58 ; pour $T = 0$, cette courbe touche la ligne $M_3 = \infty$ et a, avec elle, un contact d'ordre infini ; elle descend sans cesse et, lorsque T croît au-delà de toute limite, elle tend asymptotiquement vers la ligne $M_3 = \mu$, avec laquelle elle a un contact d'ordre infini ; pour $T = \theta$, elle présente un point d'inflexion I.

Pour $T = 0$, Γ part de la valeur C_3 ; toutes les dérivées de Γ par rapport à T partent de 0 ; Γ croît jusqu'à la température $T = \theta$, passe alors par un maximum et décroît, pour tendre vers C_3 lorsque T croît au-delà de toute limite ; en même temps, toutes les dérivées de Γ par rapport à T tendent vers 0.

La courbe qui représente Γ en fonction de T a une forme analogue à celle que représente la figure 59 ; avec la ligne $\Gamma = C_3$, elle a un contact d'ordre infini, pour $T = 0$, et un second contact d'ordre infini, rejeté à l'infini.

B. — LE COMPOSÉ ÉTUDIÉ EST ENDOTHERMIQUE SOUS PRESSION CON-
STANTE. — L'égalité (12) nous apprend que, dans ce cas, M est négatif. La courbe qui représente M_3 en fonction de T a l'aspect représenté par la figure 60. Pour $T = 0$, elle a un contact d'ordre infini avec la ligne $M_3 = 0$; elle s'élève sans cesse avec T ; lorsque T croît au-delà de toute limite, elle tend asymptotiquement vers la ligne $M_3 = \mu$, avec laquelle elle a un contact d'ordre infini ; pour une certaine température $T = \theta$, elle a un point d'inflexion I.

La chaleur spécifique apparente Γ se comporte comme dans le cas précédent.

§ 3. — *Données expérimentales.*

Les recherches expérimentales sur les chaleurs spécifiques des combinaisons gazeuses dissociables sont fort peu nombreuses jusqu'ici; elles se réduisent à deux études de MM. Berthelot et Ogier, l'une sur la chaleur spécifique, sous la pression constante de l'atmosphère, du peroxyde d'azote ⁽¹⁾, l'autre sur la chaleur spécifique, sous la pression constante de l'atmosphère, de l'acide acétique ⁽²⁾. Nous avons vu, au Chapitre précédent, que les grandes variations de la densité de vapeur de chacun de ces deux corps s'expliquaient convenablement en regardant la vapeur de chacun de ces deux corps comme un mélange en proportion variable de deux gaz, modérément éloignés de l'état parfait et polymères l'un de l'autre; il est à présumer que la même constitution hypothétique s'accordera avec les variations de leur chaleur spécifique sous pression constante.

Voici les valeurs que prend la chaleur spécifique moyenne Γ' du gaz hypoazotique, entre des températures qui diffèrent assez peu pour que cette chaleur spécifique moyenne ne diffère pas beaucoup, dans l'intervalle auquel elle se rapporte, de la chaleur spécifique Γ :

Entre + 27° C.	et + 67° C.	$\Gamma' = 1,624$
67	103	1,239
103	150	0,587
150	198	0,198
198	253	0,193
253	289	0,267

La chaleur spécifique nommée C_3 , dans les discussions du paragraphe précédent, peut être calculée à partir des chaleurs spécifiques sous pression constante de l'oxygène et de l'azote, au moyen de la loi de Delaroche et Bérard; on trouve ainsi

$$C_3 = 0,225.$$

Ainsi, lorsque la température part de + 27° C., la chaleur spécifique

⁽¹⁾ BERTHELOT ET OGIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXX, p. 382; 1883.

⁽²⁾ BERTHELOT ET OGIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXX, p. 400; 1883.

sous pression constante du gaz hypoazotique part d'une valeur exceptionnellement grande (une fois et demie celle de l'eau); elle s'abaisse rapidement, passe, au voisinage de 200°, par un minimum et croit de nouveau, mais sans reprendre de très grandes valeurs.

Pour interpréter ces résultats, il faut se souvenir, en premier lieu, que les deux formes hypothétiques de l'acide hypoazotique, qui coexistent en proportion variable, ne peuvent être, ni l'une ni l'autre, extrêmement voisines de l'état parfait; l'écart qu'elles offrent par rapport à cet état idéal peut fort bien n'affecter que très peu leur densité et, comme nous l'avons expliqué au Livre IV, chapitre iv, affecter notablement leur chaleur spécifique.

C'est à de tels écarts par rapport à l'état gazeux parfait qu'il semble nécessaire d'attribuer l'accroissement que subit la chaleur spécifique du gaz hypoazotique aux températures supérieures à 200°; un semblable accroissement s'observe, en effet, en étudiant la chaleur spécifique sous pression constante de certains gaz, alors que ces gaz ne présentent aucun phénomène de dissociation. Déjà Regnault avait remarqué un accroissement de la chaleur spécifique avec la température, pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote; cet accroissement, il est vrai, est beaucoup moins rapide que pour le gaz hypoazotique; M. G. Wiedemann a trouvé que la chaleur spécifique sous pression constante de l'éther bromhydrique, de l'éther acétique et de la benzine subissaient, avec la température, un accroissement du même ordre de grandeur que celui qu'éprouve la chaleur spécifique du gaz hypoazotique au-delà de 200°.

Il semble donc que, si l'on pouvait faire abstraction de l'écart que les deux formes du gaz hypoazotique présentent par rapport à l'état gazeux parfait, on verrait la chaleur spécifique sous pression constante de ce gaz décroître et tendre asymptotiquement vers la valeur 0,225.

Cette décroissance s'accorde avec les considérations théoriques développées au paragraphe précédent, si l'on admet qu'aux températures supérieures à 27° on a constamment

$$\frac{d^2M_3}{dT^2} < 0,$$

M_3 étant la masse d'acide hypoazotique tétratomique que renferme le système; or, d'après les formules de M. J.-W. Gibbs, il en est bien ainsi. MM. Berthelot et Ogier ont montré, d'ailleurs, que les résultats de leurs expériences, pour les températures inférieures à 150°, s'accordaient à peu près avec la formule (11), où l'on donne à $\frac{dM_3}{dT}$ les valeurs qui se

déduisent des variations de la densité de vapeur de l'acide hypoazotique; la chaleur de formation, sous pression constante, du gaz hypoazotique tétratmique aux dépens du gaz diatomique serait égale à 115 petites calories environs par gramme du polymère formé.

L'acide acétique gazeux présente également une chaleur spécifique sous pression constante qui, très grande aux températures voisines de 100°, diminue rapidement lorsque la température croît jusqu'à 300°; voici les nombres trouvés par MM. Berthelot et Ogier :

Entre 118° C. et 140° C. la chaleur spécifique moyenne est 1,500				
—	140°	180°	—	1,270
—	180°	220°	—	0,950
—	220°	260°	—	0,637
—	260°	300°	—	0,475

La valeur de C_3 , calculée au moyen de la loi de Delaroche et Bérard, serait

$$C_3 = - 0,453.$$

La diminution de la chaleur spécifique sous pression constante, que les nombres précédents mettent en évidence, s'accorde avec la théorie exposée au paragraphe précédent, pourvu qu'aux températures supérieures à 100°, $\frac{d^2M_3}{dT^2}$ soit négatif, ce qui a certainement lieu, d'après les renseignements que fournissent les variations de la densité de vapeur de l'acide acétique; ces renseignements ont, d'ailleurs, permis à MM. Berthelot et Ogier de soumettre la formule (11) à un contrôle sommaire, mais satisfaisant.

CHAPITRE VI

DISSOCIATION DU CARBAMATE D'AMMONIAQUE ET DES COMPOSÉS ANALOGUES

§ 1. — *Généralités.*

Les phénomènes de dissociation appartiennent à plusieurs types différents.

Le premier de ces types a été étudié au Livre III, chapitre iv ; il est représenté par le carbonate de chaux, les sels efflorescents et déliquescents, les chlorures métalliques ammoniacaux ; les trois corps que le système renferme se séparent entièrement les uns des autres, de manière à former un système parfaitement hétérogène ; la théorie de la dissociation au sein d'un semblable système peut être calquée sur la théorie de la vaporisation ; la formule proposée par Ath. Dupré pour représenter les tensions de vapeur saturée peut, sous le bénéfice d'hypothèses semblables, s'étendre aux tensions de dissociation.

Le second type est celui dont l'étude a fait l'objet des chapitres iii, iv et v du présent Livre ; le composé et ses éléments sont gazeux ; la dissociation a lieu au sein d'un système gazeux homogène ; c'est à ce type que se rattachent les premiers phénomènes découverts par H. Sainte-Claire-Deville ; si l'on traite comme des gaz parfaits les gaz que renferme le système, on peut suivre, jusque dans le plus minutieux détail, les transformations dont ce système est le siège.

Ce sont là les deux types les plus simples qu'offre l'étude de la dissociation.

Mais la chimie nous présente un grand nombre de cas de dissociation qui ne rentrent pas dans les types précédents et se classent en diverses catégories.

Une première catégorie est ainsi caractérisée: les deux corps composants sont gazeux; le corps composé est un corps solide ou un corps liquide; dans ce dernier cas, on néglige la solubilité des composants gazeux dans ce liquide.

Une seconde catégorie comprend les phénomènes présentés par un composant gazeux dont un élément est un corps gazeux et l'autre élément un corps solide ou un corps liquide; dans ce dernier cas, on néglige la solubilité des gaz dans ce liquide.

Enfin, une troisième catégorie nous présente un système formé par un corps solide et un corps gazeux susceptibles de fournir, par double décomposition, un autre corps solide et un autre corps gazeux.

Ce sont ces trois catégories que nous allons étudier dans ce chapitre et dans le suivant. En dehors de ces catégories, nous ne trouvons plus que des systèmes contenant deux liquides miscibles l'un à l'autre, ou un liquide et un solide soluble dans ce liquide; l'étude de ces systèmes exige l'emploi des lois générales relatives aux dissolutions, lois que nous n'avons pas encore établies.

Le gaz carbonique sec, mis en présence du gaz ammoniac également sec, donne un composé solide, blanc, formé par l'union de 1 volume de gaz carbonique et de 2 volumes de gaz ammoniac; ce composé est le *carbamate d'ammoniaque*.

Chauffé, ce solide donne des vapeurs que, d'après l'ensemble de leurs propriétés, les chimistes ont envisagées comme un simple mélange d'anhydride carbonique et de gaz ammoniac; le carbamate d'ammoniac serait donc un corps solide, non volatil, susceptible de se dissocier en ses éléments gazeux; nous verrons que les conséquences que la thermodynamique permet de déduire de cette hypothèse s'accordent fort exactement avec tous les faits observés.

Un mélange gazeux formé d'un volume d'anhydride carbonique pour deux volumes de gaz ammoniac représente un corps d'une constitution chimique parfaitement déterminée; l'état d'un semblable corps est complètement défini, si l'on se donne son volume spécifique et la température, ou bien encore si l'on se donne la température et la pression qu'il supporte; soit $\Phi_2(P, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P , à la température T , de l'unité de masse de ce corps.

Soit $\Phi_1(P, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P , à la température T , de l'unité de masse du carbamate d'ammoniac.

Un système renfermant une masse M_1 de carbamate d'ammoniac solide, surmontée d'une masse M_2 du mélange gazeux considéré, aura pour potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , la quan-

tité

$$(1) \quad \mathcal{H} = M_1\Phi_1(P, T) + M_2\Phi_2(P, T).$$

La condition d'équilibre de ce système sera donnée par l'équation

$$(2) \quad \Phi_1(P, T) = \Phi_2(P, T).$$

Un système qui renfermerait une masse M_1 d'un solide volatil, dont l'unité de masse aurait pour potentiel thermodynamique sous pression constante $\Phi_1(P, T)$, et une masse M_2 de la vapeur de ce corps, l'unité de masse de cette vapeur ayant pour potentiel thermodynamique sous pression constante $\Phi_2(P, T)$; ce système, disons-nous, aurait pour potentiel thermodynamique sous pression constante la quantité \mathcal{H} définie par l'égalité (1); la condition d'équilibre de ce système serait l'équation (2). Ce système présenterait donc des propriétés identiques à celles du carbamate d'ammoniaque surmonté d'un mélange contenant 1 volume de gaz carbonique et 2 volumes de gaz ammoniac.

Ainsi, les phénomènes présentés par le carbamate d'ammoniaque, lorsqu'il se dissocie dans une enceinte primitivement vide, sont identiquement ceux que présenterait un solide se vaporisant dans une enceinte vide.

On montrerait sans peine, à la condition de traiter les gaz en présence comme des gaz parfaits, que cette analogie s'étend au cas où la dissociation se produit non plus dans une enceinte vide, mais dans une enceinte contenant un gaz étranger sans action sur les éléments du carbamate d'ammoniaque, de l'hydrogène ou de l'azote, par exemple.

Mais ce parallélisme entre les lois de la dissociation du carbamate d'ammoniaque et les lois de la vaporisation d'un solide volatil cesse d'exister lorsque le phénomène, au lieu de se produire dans le vide, ou dans une atmosphère de gaz inerte, se produit dans une atmosphère renfermant soit du gaz carbonique, soit du gaz ammoniac.

Si un solide volatil se vaporisait dans une semblable enceinte, la vapeur y prendrait, comme nous l'avons vu au chapitre II, § 4, une tension partielle égale à la tension totale qu'elle prendrait dans le vide, à la même température; en sorte que la pression totale du mélange gazeux à la température de l'expérience serait la somme de la pression du gaz étranger remplissant, à la même température, le même volume, et de la tension de vapeur saturée du solide à la même température.

Il n'en est pas de même lorsque le carbamate d'ammoniaque se dissocie dans une atmosphère soit de gaz carbonique, soit de gaz ammoniac; dans ce cas, la tension du mélange gazeux, au moment de l'équi-

libre, varie suivant une loi plus compliquée que nous allons chercher à établir avec précision, en postulant seulement les deux hypothèses que voici :

1° *Dans les conditions de température et de pression où l'on opère, le mélange de gaz carbonique et de gaz ammoniac est assimilable à un mélange de gaz parfaits;*

2° *Le volume spécifique du carbamate d'ammoniaque est négligeable.*

Un système renferme :

Une masse M_1 de gaz ammoniac ;

Une masse M_2 de gaz carbonique ;

Une masse M_3 de carbamate d'ammoniaque solide.

La pression partielle du gaz ammoniac dans le mélange est p_1 ; la pression partielle de l'acide carbonique est p_2 ; la pression totale est

$$(3) \quad P = p_1 + p_2.$$

Sous la pression constante P , à la température T , le mélange gazeux a pour potentiel thermodynamique [chapitre II, égalité (16), et Livre I, Chapitre VII, égalité (24)]

$$M_1 [RT\sigma_1 \log p_1 + RT\sigma_1 (1 - \log RT\sigma_1) + g_1(T)] \\ + M_2 [RT\sigma_2 \log p_2 + RT\sigma_2 (1 - \log RT\sigma_2) + g_2(T)].$$

Soit $\Phi_3(P, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P de l'unité de masse du carbamate d'ammoniaque ; soit $v_3(P, T)$ son volume spécifique ; l'égalité bien connue

$$\frac{\partial \Phi_3(P, T)}{\partial P} = v_3(P, T)$$

montre que, négliger le volume spécifique du carbamate d'ammoniaque, c'est regarder la fonction $\Phi_3(P, T)$ comme indépendante de la pression P , ce que nous ferons désormais en la désignant par le symbole $\Phi_3(T)$.

Sous la pression constante P , à la température T , le potentiel thermodynamique du système sera

$$(4) \quad \mathcal{H} = M_1 [RT\sigma_1 \log p_1 + RT\sigma_1 (1 - \log RT\sigma_1) + g_1(T)] \\ + M_2 [RT\sigma_2 \log p_2 + RT\sigma_2 (1 - \log RT\sigma_2) + g_2(T)] \\ + M_3 \Phi_3(T).$$

Imaginons que les masses M_1 , M_2 , M_3 , subissent des variations dM_1 , dM_2 , dM_3 ; soient ϖ_1 , ϖ_2 , les poids moléculaires respectifs du gaz ammoniac et de l'anhydride carbonique; n_1 , n_2 , les nombres de molécules de gaz ammoniac et d'acide carbonique qui s'unissent pour former une molécule de carbamate d'ammoniaque; les quantités dM_1 , dM_2 , dM_3 , sont liées par les relations

$$(5) \quad \begin{cases} dM_1 = -\frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} dM_3, \\ dM_2 = -\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} dM_3. \end{cases}$$

Supposons que la modification en question ait lieu à température constante et sous pression constante, ce qui entraîne la condition

$$(6) \quad dp_1 + dp_2 = 0.$$

La quantité \mathcal{H} éprouvera une variation que les égalités (5) et (6) permettent de mettre sous la forme

$$(7) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)d\mathcal{H} = \left\{ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Phi_3(T) \right. \\ \left. - n_1\varpi_1 [RT\sigma_1 \log p_1 + RT\sigma_1(1 - \log RT\sigma_1) + g_1(T)] \right. \\ \left. - n_2\varpi_2 [RT\sigma_2 \log p_2 + RT\sigma_2(1 - \log RT\sigma_2) + g_2(T)] \right\} dM_3 \\ + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left(\frac{M_1 RT\sigma_1}{p_1} - \frac{M_2 RT\sigma_2}{p_2} \right) dp_1.$$

Mais, si l'on désigne par V le volume total du mélange gazeux, on a

$$(8) \quad \begin{cases} p_1 V = M_1 RT\sigma_1, \\ p_2 V = M_2 RT\sigma_2, \end{cases}$$

égalités qui, dans l'expression de $d\mathcal{H}$, font disparaître le terme en dp_1 .

La condition d'équilibre du système, obtenue en égalant $d\mathcal{H}$ à 0, devient donc

$$(9) \quad \log (p_1^{n_1\varpi_1} p_2^{n_2\varpi_2}) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\Phi_3(T)}{RT} \\ - n_1\varpi_1 \left[\sigma_1 (1 - \log R\sigma_1 T) + \frac{g_1(T)}{RT} \right] \\ - n_2\varpi_2 \left[\sigma_2 (1 - \log R\sigma_2 T) + \frac{g_2(T)}{RT} \right].$$

Les égalités (8) permettent encore de mettre cette égalité (9) sous une autre forme :

$$(10) \quad \log \left[\frac{M_1^{n_1 \sigma_1} M_2^{n_2 \sigma_2}}{V^{(n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2)}} \right] = (n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2) \frac{\Phi_3(T)}{RT} \\ - n_1 \sigma_1 \left[\sigma_1 + \frac{g_1(T)}{RT} \right] \\ - n_2 \sigma_2 \left[\sigma_2 + \frac{g_2(T)}{RT} \right].$$

Discutons les conséquences de ces conditions d'équilibre.

§ 2. — Équilibre à une température donnée.

La condition d'équilibre (9) peut s'énoncer ainsi :

L'expression

$$(9 \text{ bis}) \quad p_1^{n_1 \sigma_1} p_2^{n_2 \sigma_2}$$

a, dans un système en équilibre, une valeur positive qui dépend de la température seule.

La condition d'équilibre (10) peut énoncer ainsi :

L'expression

$$(10 \text{ bis}) \quad \frac{M_1^{n_1 \sigma_1} M_2^{n_2 \sigma_2}}{V^{(n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2)}}$$

a, dans un système en équilibre, une valeur positive qui dépend de la température seule.

Par des raisonnements analogues à ceux que nous avons exposés dans le cas des systèmes homogènes gazeux, nous déduirions de la forme (10 bis) de la loi d'équilibre à une température donnée qu'à une température déterminée un système de composition élémentaire donnée, maintenu sous un volume donné, admet toujours un état d'équilibre et un seul, et que cet équilibre est stable; ces déductions sont faciles; nous ne nous y arrêterons pas.

La forme (9 bis) de la loi de l'équilibre à une température donnée conduit à d'importantes conséquences qui vont nous arrêter un moment.

DISSOCIATION DE L'OXYDE DE MERCURE. — La forme (9 bis) de la loi d'équilibre conduit à une première conséquence.

Quelque grande que soit l'une des deux pressions p_1 , p_2 , l'équilibre ne saurait s'établir si l'autre pression est maintenue égale à 0.

Cette loi permet d'éclaircir une difficulté qui s'est présentée dans l'étude de la dissociation de l'oxyde rouge de mercure.

L'oxyde rouge de mercure se décompose en deux corps gazeux : l'oxygène et la vapeur de mercure. M. Myers (1), qui a fait de nombreuses expériences sur la dissociation de ce corps, a cru pouvoir en conclure que, jusqu'à 440°, la dissociation de l'oxyde rouge de mercure était limitée par une tension du mélange d'oxygène et de vapeur de mercure; cette tension était, par exemple, de 2 millimètres à 250°, de 8 millimètres à 350°; mais, à partir de 440°, il n'y aurait plus, pour l'oxyde de mercure, qu'une décomposition illimitée.

II. Debray (2) a observé que, dans l'appareil qu'employait M. Myers aux températures supérieures à 440°, il existait des parois froides sur lesquelles la vapeur de mercure allait se condenser; la tension de la vapeur de mercure était alors ramenée sans cesse à une valeur très faible et l'équilibre ne pouvait plus s'établir, quelque grande que fût la pression de l'oxygène.

DISSOCIATION DU CARBAMATE D'AMMONIAQUE. — Mais la loi (9 bis) peut être soumise à un contrôle expérimental plus précis; c'est au moyen de l'étude du carbamate d'ammoniaque que ce contrôle a été tenté d'abord par M. Hertsman (3), auquel cette loi est due, puis par Isambert (4).

Dans le cas du carbamate d'ammoniaque, nous avons, en réservant l'indice 1 au gaz ammoniac et l'indice 2 au gaz carbonique,

$$n_1\sigma_1\sigma_1 = 2n_2\sigma_2\sigma_2,$$

en sorte que la loi que nous voulons vérifier peut se ramener à celle-ci : le produit $p_1^2p_2$ a une valeur qui dépend de la température seule.

Supposons tout d'abord que le carbamate d'ammoniaque se dissocie dans une enceinte vide; soit Π (T), la tension de l'atmosphère gazeuse au moment où l'équilibre est établi; nous avons, dans ce cas,

$$p_2 = \frac{p_1}{2} = \frac{\Pi(T)}{3},$$

(1) MYERS, *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 11; 1873.

(2) H. DEBRAY, *Comptes Rendus*, t. LXXVII, p. 123; 1873.

(3) HERTSMAN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVII, p. 48; 1877.

(4) ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. XCIII, p. 731, 1881; — t. XCVII, p. 1212; 1883.

en sorte que la loi étudiée peut s'écrire

$$(11) \quad p_1^2 p_2 = \frac{4}{27} \Pi^3 (T)$$

Supposons maintenant le *gaz carbonique en excès*.

Nous aurons

$$p_2 = \frac{p_1}{2} + \Pi_2,$$

Π_2 étant la pression qu'exercerait l'excès d'anhydride carbonique répandu dans le volume V qu'occupe le mélange gazeux; cette égalité, jointe à l'égalité

$$p_1 + p_2 = P,$$

donne

$$p_1 = \frac{2}{3} (P - \Pi_2),$$

$$p_2 = \frac{1}{3} (P + 2\Pi_2).$$

L'égalité (11) devient donc, dans ce cas,

$$(12) \quad (P - \Pi_2)^2 (P + 2\Pi_2) = \Pi^3 (T).$$

Supposons enfin le *gaz ammoniac en excès*; nous aurons

$$p_1 = 2p_2 + \Pi_1,$$

Π_1 étant la pression qu'exercerait l'excès de gaz ammoniac répandu dans le volume V qu'occupe le mélange gazeux; cette égalité, jointe à l'égalité

$$p_1 + p_2 = P,$$

donne

$$p_1 = \frac{1}{3} (2P + \Pi_1),$$

$$p_2 = \frac{1}{3} (P - \Pi_1),$$

et l'égalité (11) devient

$$(12 \text{ bis}) \quad (2P + \Pi_1)^2 (P - \Pi_1) = 4\Pi^3 (T).$$

Le chimiste dispose arbitrairement des excès Π_1 , Π_2 ; les pressions P et Π (T) sont des données immédiates de l'observation; on peut donc

soumettre les égalités (12) et (12 bis) au contrôle de l'expérience; c'est ce qu'a fait M. Hortsman au moyen des observations faites par M. Naumann et par lui-même; la concordance, sans être parfaite, ne pouvait laisser de doute sur l'exactitude des formules en question.

Isambert a obtenu, par des méthodes plus précises, une concordance beaucoup plus parfaite.

Cinq tubes barométriques, divisés en dixièmes de centimètre cube, et renfermant du carbamate d'ammoniaque, étaient rangés à côté l'un de l'autre dans une étuve. Le premier ne renfermait aucun excès d'acide carbonique ni de gaz ammoniac; il donnait *directement* la tension de dissociation Π (T) du carbamate d'ammoniaque dans le vide à la température de l'étuve; ses indications sont rangées dans la colonne I du tableau suivant.

Les quatre autres tubes renfermaient un excès de l'un des deux gaz composant le carbamate d'ammoniaque.

Le tube II avait reçu un excès d'acide carbonique occupant, dans les conditions normales de température et de pression, $12^{\text{cc}},9$; le tube III avait reçu de même $6^{\text{cc}},1$ d'acide carbonique; le tube IV, 6 centimètres cubes de gaz ammoniac; enfin, le tube V, $11^{\text{cc}},4$ du même gaz; les indications des tubes II et III, jointes à la formule (12), fournissaient, à chaque température T, deux *déterminations indirectes* de Π (T), qui sont inscrites ci-dessous dans les colonnes II et III; les indications des tubes IV et V, jointes à la formule (12 bis), donnaient, à chaque température T, deux autres *déterminations indirectes* de Π (T), qui sont inscrites ci-dessous dans les colonnes IV et V.

TEMPÉRATURES centigrades	I	II	III	IV	V
$34^{\circ},0$	$169^{\text{mm}},8$	$170^{\text{mm}},4$	$164^{\text{mm}},5$	$166^{\text{mm}},8$	$184^{\text{mm}},3$
$37^{\circ},2$	211 ,0	210 ,8	204 ,6	205 ,9	215 ,5
$39^{\circ},4$	234 ,1	234 ,4	228 ,5	229 ,4	236 ,9
$41^{\circ},8$	269 ,4	271 ,7	267 ,7	265 ,6	274 ,5
$42^{\circ},5$	288 ,3	289 ,2	284 ,2	286 ,2	291 ,9
$43^{\circ},9$	313 ,8	314 ,5	311 ,8	313 ,5	318 ,4
$46^{\circ},9$	375 ,7	375 ,3	372 ,0	375 ,6	378 ,3
$50^{\circ},1$	453 ,8	452 ,9	452 ,2	454 ,1	455 ,0
$52^{\circ},6$	526 ,2	523 ,5	522 ,3	523 ,8	526 ,2

Les valeurs de Π (T) déterminées indirectement au moyen des quatre derniers tubes s'écartent, en général, fort peu de la valeur de Π (T) directement observée au moyen du premier. On peut donc regarder les

observations d'Isambert comme confirmant, au moins pour le cas particulier présenté par le carbamate d'ammoniaque, la formule de M. Hortsmann.

DISSOCIATION DU BISULFHYDRATE D'AMMONIAQUE, DU BROMHYDRATE D'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ ET DU CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. — Dans le carbamate d'ammoniaque, 2 volumes de gaz ammoniac sont unis à 1 volume d'acide carbonique; il est d'autres composés solides qui sont formés par l'union à volumes égaux de deux gaz composants; on a alors

$$n_1 \sigma_1 \sigma_1 = n_2 \sigma_2 \sigma_2,$$

et la loi (9 bis) devient, en conservant les notations employées dans ce qui précède.

$$(13) \quad p_1 p_2 = \frac{11^2 (P)}{4}.$$

Isambert a étudié la dissociation d'un certain nombre de composés compris dans la catégorie que nous venons de définir; d'après ses recherches, les lois de la dissociation du bisulfhydrate d'ammoniaque ⁽¹⁾ et du bromhydrate d'hydrogène phosphoré ⁽²⁾ sont très exactement représentées par la formule (13).

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé également par l'union à volume égaux d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac; la dissociation de ce composé a été étudiée avec beaucoup de soin par Isambert ⁽³⁾.

Lorsque ce composé se dissocie en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, l'acide cyanhydrique se condense en partie à l'état liquide, dissout du gaz ammoniac et du cyanhydrate d'ammoniaque, et les conditions supposées au début du présent chapitre ne sont plus remplies; nous laisserons donc de côté, pour le moment, l'étude du cas où l'acide cyanhydrique est en excès pour nous borner à étudier le cas où le gaz ammoniac est en excès.

Soient :

Π_1 , la pression qu'exercerait le gaz ammoniac en excès s'il occupait seul le volume du mélange gazeux;

P , la tension totale du mélange gazeux;

p_1 , la tension partielle du gaz ammoniac;

p_2 , la tension partielle de l'acide cyanhydrique.

⁽¹⁾ ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. XCIII, p. 731; 1881; — t. XCIV, p. 958; 1882; — t. XCV, p. 1355; 1882.

⁽²⁾ ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. XCVI, p. 643; 1883.

⁽³⁾ ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 958; 1882. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXVIII, p. 332; 1883.

Lorsque l'on connaît Π_1 et P , on peut déterminer p_2 par la formule

$$p_2 = \frac{1}{2}(P - \Pi_1)$$

que donnent les égalités incontestées :

$$\begin{aligned} p_1 + p_2 &= P, \\ p_1 &= p_2 + \Pi_1. \end{aligned}$$

D'autre part, on peut calculer p_2 par la formule

$$(p_2 + \Pi_1) p_2 = \frac{\Pi^2(T)}{4},$$

que donnent la formule (43) et l'égalité incontestée

$$p_1 = p_2 + \Pi_1.$$

Si la formule (43) est exacte, la seconde valeur de p_2 , que nous désignerons par p'_2 , doit être égale à la première.

Voici les valeurs de p_2 et de p'_2 obtenues par Isambert :

TEMPÉRATURES centigrades	Π (T)	P	Π^1	p_2	p'_2
7°,3	175 ^{mm}	358 ^{mm}	314 ^{mm} ,2	21 ^{mm} ,2	22 ^{mm} ,7
7°,4	176 ,7	365 ,2	327 ,7	18 ,7	21 ,3
9°,2	196 ,0	369 ,8	317 ,0	26 ,4	27 ,8
9°,3	200	370 ,0	329	25 ,0	28 ,0
9°,4	202	373 ,4	323 ,2	25 ,1	26 ,9
9°,4	204 ,9	376 ,4	324 ,0	26 ,2	29 ,6
10°,2	214	378 ,4	316 ,0	31 ,2	32 ,8
11°	227 ,4	393 ,3	323 ,0	35 ,1	35 ,8
11°,2	232 ,9	390 ,0	311 ,2	39 ,4	38 ,7
11°,2	234	395 ,6	320 ,6	37 ,5	38 ,2
11°,4	235 ,4	394 ,4	314 ,0	40 ,2	38 ,8
12°	246 ,2	397 ,8	309 ,2	44 ,3	42 ,9
14°,3	265 ,5	413 ,2	308 ,8	52 ,2	49 ,1
14°,4	266 ,3	412 ,2	307 ,2	52 ,5	49 ,8
15°,5	296 ,9	425 ,8	294 ,8	65 ,4	61 ,8
15°,7	300 ,9	426 ,1	295 ,1	65 ,5	63 ,2
15°,7	300 ,5	432 ,2	299 ,8	66 ,2	62 ,6
17°	322 ,4	441 ,1	287 ,3	76 ,9	72 ,2
17°,2	326 ,2	442 ,9	286	78 ,4	74 ,0

Ces nombres mettent hors de doute l'accord qui existe entre la loi de M. Hortsman et l'expérience.

§ 3. — Chaleurs de formation.

Le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du composé solide 3 a pour valeur

$$\Phi_3(P, T) - Pv_3(P, T).$$

Mais, au § 1, nous avons fait l'hypothèse que $v_3(P, T)$ était négligeable, et nous en avons conclu que $\Phi_3(P, T)$ était sensiblement indépendant de T ; le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du corps 3 a donc sensiblement pour valeur $\Phi_3(T)$.

D'après l'égalité (4) du chapitre II, le potentiel thermodynamique interne du système a pour valeur

$$\begin{aligned} \bar{f} = & M_1 \left[R\sigma_1 T \log \frac{M_1}{V} + g_1(T) \right] \\ & + M_2 \left[R\sigma_2 T \log \frac{M_2}{V} + g_2(T) \right] + M_3 \Phi_3(T), \end{aligned}$$

V étant le volume occupé par le mélange gazeux.

L'égalité [Livre I, Chapitre v, égalité (37)]

$$EU = \bar{f} - T \frac{\partial \bar{f}}{\partial T},$$

qui donne l'énergie interne d'un système lorsqu'on connaît son potentiel thermodynamique interne, devient ici

$$\begin{aligned} (14) \quad EU = & M_1 \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] \\ & + M_2 \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] \\ & + M_3 \left[\Phi_3(T) - T \frac{d\Phi_3(T)}{dT} \right]. \end{aligned}$$

Supposons que, dans le système, une modification infiniment petite se produise à température constante et sous volume constant. Le volume du corps solide subit un accroissement

$$v_3(P, T) dM_3 + M_3 \frac{\partial v_3(P, T)}{\partial P} dP.$$

A cause de la petitesse de $v_3(P, T)$ et de $M_3 \frac{\partial n_3(P, T)}{\partial P}$, cet accroissement peut être négligé; au lieu de maintenir invariable le volume du système, il revient au même de maintenir invariable le volume V du mélange gazeux. La modification considérée fait alors subir à l'énergie interne U un accroissement dU que les égalités (5) et (14) permettent d'écrire sous la forme

$$dU = -\lambda(T) dM_3,$$

$\lambda(T)$ étant défini par l'égalité

$$(15) \quad E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \lambda(T) = n_1\varpi_1 \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] \\ + n_2\varpi_2 \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] \\ - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \left[\Phi_3(T) - T \frac{d\Phi_3(T)}{dT} \right].$$

On voit alors que la formation, sous volume constant et à température constante, d'une masse dM_3 du composé dégage une quantité de chaleur

$$dQ = \lambda(T) dM_3.$$

$\lambda(T)$ est la *chaleur de formation, sous volume constant, du corps composé*.

L'égalité (15) permet d'énoncer le théorème suivant:

La chaleur de formation sous volume constant du corps composé est une fonction de la température seule; elle ne dépend ni de la pression qui agit sur le système, ni de la composition du mélange gazeux.

L'égalité (15) nous donne

$$E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{d\lambda(T)}{dT} = -n_1\varpi_1 T \frac{d^2g_1(T)}{dT^2} \\ - n_2\varpi_2 T \frac{d^2g_2(T)}{dT^2} \\ + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) T \frac{d^2\Phi_3(T)}{dT^2}.$$

Soient $c_1(T)$, $c_2(T)$, les chaleurs spécifiques sous volume constant

des corps gazeux ; nous aurons [Livre I, chapitre v, égalité (38)]

$$Ec_1(T) = -T \frac{d^2g_1(T)}{dT^2},$$

$$Ec_2(T) = -T \frac{d^2g_2(T)}{dT^2}.$$

D'autre part, si $C_3(T)$ est la chaleur spécifique, à la température T , du corps solide, on a [Livre I, chapitre v, égalité (60)]

$$EC_3(T) = -T \frac{d^2\psi_3(T)}{dT^2}.$$

L'égalité précédente devient donc

$$(16) \quad (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) \frac{d\lambda(T)}{dT} = n_1\sigma_1 c_1(T) + n_2\sigma_2 c_2(T) - (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) C_3(T).$$

Cette égalité est une conséquence d'un théorème général établi au Livre I, chapitre II, § 2.

Si une masse dM_3 du composé prend naissance sous une pression constante P , à une température constante T , une quantité de chaleur

$$dQ = L dM_3$$

est dégagée; L est la *chaleur de formation sous pression constante du corps composé*.

Soit dW l'accroissement du volume total du système qui accompagne la réaction considérée; on verra sans peine que l'on a

$$EL dM_3 = E\lambda(T) dM_3 - P dW.$$

Mais, d'après une remarque faite au début de ce paragraphe, dW est sensiblement égal à l'accroissement dV du volume occupé par le mélange gazeux, et la relation précédente peut s'écrire

$$(17) \quad EL dM_3 = E\lambda(T) dM_3 - P dV.$$

Les égalités (3) et (8) donnent

$$PV = (M_1\sigma_1 + M_2\sigma_2) RT.$$

Cette égalité, jointe aux relations (5), montre qu'en une réaction

accomplie à température constante et sous pression constante, on a

$$PdV = - \frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} RT dM_3.$$

L'égalité (17) devient donc

$$(18) \quad E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) L = E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda (T) + (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) RT.$$

La chaleur de formation sous pression constante du corps composé est, elle aussi, une fonction de la température seule; elle est supérieure à la chaleur de formation sous volume constant; l'excès est proportionnel à la température absolue.

Les égalités (16) et (18) donnent

$$\begin{aligned} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dL(T)}{dT} = & n_1 \varpi_1 \left[c_1(T) + \frac{R\sigma_1}{E} \right] \\ & + n_2 \varpi_2 \left[c_2(T) + \frac{R\sigma_2}{E} \right] \\ & - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3(T). \end{aligned}$$

Soient $C_1(T)$, $C_2(T)$ les chaleurs spécifiques sous pression constante des gaz 1 et 2; nous aurons [Livres I, Chapitre VII, égalité (21)]

$$C_1(T) = c_1(T) + \frac{R\sigma_1}{E}, \quad C_2(T) = c_2(T) + \frac{R\sigma_2}{E},$$

et l'égalité précédente deviendra

$$(19) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dL(T)}{dT} = n_1 \varpi_1 C_1(T) + n_2 \varpi_2 C_2(T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3(T).$$

Cette égalité est encore une conséquence d'un théorème général démontré au Livre I, chapitre II, § 3.

§ 4. — *Déplacement de l'équilibre par les variations de la température.*

A. — DISSOCIATION SOUS VOLUME CONSTANT. — Imaginons que, le volume du système ou, ce qui revient au même, le volume V du mélange gazeux, étant maintenu constant, on élève la température de dT ; pour que le système demeure en équilibre, il faudra que les trois

masses M_1, M_2, M_3 éprouvent des accroissements

$$\left(\frac{dM_1}{dT}\right)_V dT, \quad \left(\frac{dM_2}{dT}\right)_V dT, \quad \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_V dT.$$

D'ailleurs, les égalités (5) donnent

$$\begin{aligned} \left(\frac{dM_1}{dT}\right)_V &= -\frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_V, \\ \left(\frac{dM_2}{dT}\right)_V &= -\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_V. \end{aligned}$$

Moyennant ces relations et l'égalité (13), l'égalité (10), différenciée par rapport à T, tandis que V est maintenu constant, donne

$$(20) \quad \frac{(n_1\varpi_1)^2 \frac{\sigma_1}{M_1} + (n_2\varpi_2)^2 \frac{\sigma_2}{M_2}}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2} \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_V = -\frac{E\lambda(T)}{RT^2}.$$

Cette égalité conduit à la conclusion suivante :

On chauffe, dans une enceinte de volume constant, un composé solide formé par l'union d'éléments gazeux; l'enceinte peut contenir un excès de l'un des gaz composants; si, sous volume constant, le composé solide est formé avec dégagement de chaleur, toute élévation de température dissocie une partie du composé; l'inverse a lieu si le composé est formé avec absorption de chaleur.

B. — DISSOCIATION SOUS PRESSION CONSTANTE. — Supposons que l'on élève la température de dT en maintenant constante la pression totale P que le système supporte; pour que le système demeure en équilibre, il faut que les masses M_1, M_2, M_3 , subissent des accroissements

$$\left(\frac{dM_1}{dT}\right)_P dT, \quad \left(\frac{dM_2}{dT}\right)_P dT, \quad \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_P dT.$$

D'ailleurs, d'après les égalités (5), on a

$$(21) \quad \begin{cases} \left(\frac{dM_1}{dT}\right)_P = -\frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_P, \\ \left(\frac{dM_2}{dT}\right)_P = -\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \left(\frac{dM_3}{dT}\right)_P. \end{cases}$$

Les égalités (3) et (8) donnent

$$p_1 = \frac{M_1 \sigma_1}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} P,$$

$$p_2 = \frac{M_2 \sigma_2}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} P.$$

Prenons la dérivée logarithmique de ces égalités, en supposant la pression P maintenue constante; nous trouvons

$$\frac{dp_1}{p_1} = \left[\frac{1}{M_1} \left(\frac{dM_1}{dT} \right)_P - \frac{\sigma_1}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} \left(\frac{dM_1}{dT} \right)_P - \frac{\sigma_2}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} \left(\frac{dM_2}{dT} \right)_P \right] dT,$$

$$\frac{dp_2}{p_2} = \left[\frac{1}{M_2} \left(\frac{dM_2}{dT} \right)_P - \frac{\sigma_1}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} \left(\frac{dM_1}{dT} \right)_P - \frac{\sigma_2}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} \left(\frac{dM_2}{dT} \right)_P \right] dT$$

ou bien, en vertu des égalités (21),

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dp_1}{p_1} = \left[\frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} - \frac{n_1 \varpi_1}{M_1} \right] \left(\frac{dM_3}{dT} \right)_P dT, \\ (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dp_2}{p_2} = \left[\frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} - \frac{n_2 \varpi_2}{M_2} \right] \left(\frac{dM_3}{dT} \right)_P dT. \end{array} \right.$$

D'autre part, l'égalité (9), différentiée, donne

$$n_1 \varpi_1 \sigma_1 \frac{dp_1}{p_1} + n_2 \varpi_2 \sigma_2 \frac{dp_2}{p_2} = \frac{1}{RT^2} \left\{ \begin{array}{l} n_1 \varpi_1 \left[g_1(T) - T \frac{dg_1(T)}{dT} \right] \\ + n_2 \varpi_2 \left[g_2(T) - T \frac{dg_2(T)}{dT} \right] \\ - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \left[\Phi_3(T) - T \frac{d\Phi_3(T)}{dT} \right] \\ + RT (n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2) \end{array} \right\},$$

ou bien, en vertu des égalités (15) et (18),

$$(23) \quad n_1 \varpi_1 \sigma_1 \frac{dp_1}{p_1} + n_2 \varpi_2 \sigma_2 \frac{dp_2}{p_2} = \frac{E (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) L_3(T)}{RT^3}.$$

Les égalités (22) et (23) donnent

$$\frac{\frac{(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2)^2}{M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2} - \frac{(n_1 \varpi_1 \sigma_1)^2}{M_1 \sigma_1} - \frac{(n_2 \varpi_2 \sigma_2)^2}{M_2 \sigma_2}}{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)^2} \left(\frac{dM_3}{dT} \right)_P = \frac{EL_3(T)}{RT^2},$$

égalité qui peut encore s'écrire

$$(24) \quad \frac{1}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2} \frac{(n_1\varpi_1 M_2 - n_2\varpi_2 M_1)^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2}{M_1 \sigma_1 M_2 \sigma_2 (M_1 \sigma_1 + M_2 \sigma_2)} \left(\frac{dM_3}{dT} \right)_p = - \frac{EL(T)}{RT^2}.$$

Cette égalité entraîne la proposition suivante :

On chauffe, sous pression constante, un composé solide ou liquide formé par l'union de deux éléments gazeux. L'enceinte peut renfermer un excès de l'un de ces éléments. Si, sous une pression constante, le composé se forme avec dégagement de chaleur, tout accroissement de température entraîne une dissociation du composé; l'inverse a lieu si le composé est formé avec absorption de chaleur.

Les deux théorèmes que nous venons de démontrer sont des cas particuliers de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de la température.

On remarquera que l'égalité (24) donne pour $\left(\frac{dM_3}{dT} \right)_p$ une valeur infinie dans le cas particulier où $\frac{M_1}{M_2} = \frac{n_1\varpi_1}{n_2\varpi_2}$, c'est-à-dire dans le cas où les gaz sont en proportion équivalente; dans ce cas, comme nous l'avons vu au § 4, la dissociation suit, au sein de notre système, des lois identiques aux lois de la vaporisation; la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de températures sous pression constante ne peut plus s'appliquer à un tel système; sous une pression constante donnée, il n'y a en général qu'une température pour laquelle le système soit en équilibre et cet équilibre n'est pas stable, mais indifférent; on pourrait répéter ici des considérations analogues à celles qui ont été développées au Livre I, chapitre VIII, § 4.

§ 5. — *Emploi des lois de Clausius et de Delaroche et Bérard.*

Les formules établies dans les paragraphes précédents supposent seulement deux hypothèses :

1° Le mélange gazeux peut être traité comme un mélange de gaz parfaits;

2° Le volume spécifique du composé solide ou liquide est négligeable.

Nous allons supposer maintenant que, entre les limites de température où l'on se propose d'opérer et au degré d'approximation que l'on

recherche, les chaleurs spécifiques des divers corps étudiés soient indépendantes de la température.

Les égalités

$$c_1 = -\frac{T}{E} \frac{d^2 g_1(T)}{dT^2}, \quad c_2 = -\frac{T}{E} \frac{d^2 g_2(T)}{dT^2}, \quad C_3 = -\frac{T}{E} \frac{d^2 \Phi_3(T)}{dT^2},$$

donnent alors

$$\begin{aligned} g_1(T) &= -E c_1 T \log T + \alpha_1 T + \beta_1, \\ g_2(T) &= -E c_2 T \log T + \alpha_2 T + \beta_2, \\ \Phi_3(T) &= -E C_3 T \log T + \alpha_3 T + \beta_3. \end{aligned}$$

Posons :

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} M &= \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \beta_1 - n_1 \varpi_1 \beta_1 - n_2 \varpi_2 \beta_2}{R}, \\ N &= \frac{E}{R} \left[n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3 \right], \\ N' &= N + n_1 \varpi_1 \alpha_1 + n_2 \varpi_2 \alpha_2 \\ &= \frac{E}{R} \left[n_1 \varpi_1 C_1 + n_2 \varpi_2 C_2 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) C_3 \right], \\ Z &= \frac{1}{R} \left[(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \alpha_3 - n_1 \varpi_1 (\alpha_1 + R \sigma_1) - n_2 \varpi_2 (\alpha_2 + R \sigma_2) \right], \\ Z' &= Z + n_1 \varpi_1 \alpha_1 \log R \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \alpha_2 \log R \sigma_2, \end{aligned} \right.$$

et les égalités (9), (10), (15) et (18) deviendront

$$(26) \quad \log (p_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} p_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}) = \frac{M}{T} + N' \log T + Z',$$

$$(27) \quad \log \frac{M_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} M_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}}{\sqrt{(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2)}} = \frac{M}{T} + N \log T + Z,$$

$$(28) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda(T) = \frac{R}{E} (NT - M),$$

$$(29) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) L(T) = \frac{R}{E} (N'T - M).$$

La loi de Delaroche et Bérard permet de prévoir le signe des constantes N et N'.

Supposons que le corps 3 puisse exister à l'état gazeux; Γ_3 serait sa chaleur spécifique sous pression constante, et l'on aurait [chapitre 1, égalité (27)]

$$n_1 \varpi_1 C_1 + n_2 \varpi_2 C_2 = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Gamma_3.$$

D'autre part, un corps solide ou liquide a, en général, une chaleur spécifique beaucoup plus grande que lorsqu'il est amené à l'état de gaz voisin de l'état parfait :

$$\Gamma_3 - C_3 < 0.$$

La troisième égalité (25) nous montre alors que N' est négatif ; N , qui s'obtient en retranchant de N' la quantité positive $(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2)$ est *a fortiori* négatif.

Ainsi, en général, les deux chaleurs de formation diminuent lorsque la température s'élève ; la chaleur de formation sous volume constant décroît plus rapidement que la chaleur de formation sous pression constante.

CHAPITRE VII

DISSOCIATION DE L'ACIDE SÉLÉNYHYDRIQUE ET DES COMPOSÉS ANALOGUES

§ 1. — Généralités.

L'acide sélénhydrique gazeux, que nous désignerons par l'indice 3, se dissocie en hydrogène gazeux, que nous désignerons par l'indice 1, et en sélénium liquide que nous désignerons par l'indice 2. Pour le moment, nous négligerons la volatilité du sélénium et la solubilité des gaz dans le sélénium; nous reviendrons ultérieurement sur ces deux points.

Le potentiel thermodynamique du système sous la pression constante $P = p_1 + p_3$ aura pour valeur

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & M_1 [RT\sigma_1 \log p_1 + RT\sigma_1 (1 - \log RT\sigma_1) + g_1(T)] \\ & + M_2 \Phi_2(T), \\ & + M_3 [RT\sigma_3 \log p_3 + RT\sigma_3 (1 - \log RT\sigma_3) + g_3(T)], \end{aligned}$$

les notations qui figurent en cette formule ayant un sens analogue à celui qui a été fixé au chapitre précédent.

En raisonnant comme au § 1 du chapitre précédent, nous trouverons sans peine que la condition d'équilibre du système peut s'écrire

$$\begin{aligned} (1) \quad \log \frac{p_1^{n_1\sigma_1} p_3^{n_2\sigma_2}}{p_3^{(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3}} = & (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) \left[\sigma_3 (1 - \log RT\sigma_3) + \frac{g_3(T)}{RT} \right] \\ & - n_1\sigma_1 \left[\sigma_1 (1 - \log RT\sigma_1) + \frac{g_1(T)}{RT} \right] \\ & - n_2\sigma_2 \frac{\Phi_2(T)}{RT}, \end{aligned}$$

ou bien encore

$$\begin{aligned}
 (2) \log \left[V^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 - n_1 \varpi_1 \sigma_1} \frac{M_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1}}{M_3^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3}} \right] \\
 = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \left[\sigma_3 + \frac{g_3(T)}{RT} \right] \\
 - n_1 \varpi_1 \left[\sigma_1 + \frac{g_1(T)}{RT} \right] \\
 - n_2 \varpi_2 \frac{\Phi_2(T)}{RT}.
 \end{aligned}$$

§ 2. — *Équilibre à une température donnée.*

Examinons les conséquences que l'on peut déduire de la première équation, lorsque l'on suppose que la température a une valeur donnée; de la seconde, on peut déduire des conséquences analogues.

Si l'on fait varier les diverses conditions qui caractérisent le système sans faire varier la température, on doit avoir, d'après l'égalité (1),

$$(3) \quad \frac{p_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1}}{p_3^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3}} = C^{\text{te}}.$$

Nous distinguerons trois cas:

A. — LE VOLUME DU COMPOSÉ EST ÉGAL AU VOLUME DU COMPOSANT GAZEUX. — C'est le cas de l'acide sélénhydrique, de l'acide tellurhydrique.

Dans ce cas, on a

$$n_1 \varpi_1 \sigma_1 = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3$$

et l'égalité (3) prend la forme

$$(4) \quad \frac{p_1}{p_3} = C^{\text{te}}.$$

A une température déterminée, il y a un rapport déterminé entre la pression partielle du composant gazeux que renferme le système et la pression partielle du composé; ce rapport ne dépend pas de la pression totale que supporte le système.

B. — LE VOLUME DU COMPOSÉ EST INFÉRIEUR AU VOLUME DU COMPO-

SANT GAZEUX. — Ce cas nous est présenté par le trichlorure de silicium formé aux dépens du tétrachlorure de silicium et du silicium.

On a, dans ce cas,

$$n_1 \varpi_1 \sigma_1 > (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3.$$

L'égalité (3), mise sous la forme

$$p_1^{(n_1 \varpi_1 \sigma_1 - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3)} \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3} = C^{te},$$

nous montre qu'à une température donnée le rapport de la pression partielle du composant gazeux à la pression partielle du composé est d'autant plus petit que la première pression est la plus grande.

C. — LE VOLUME DU COMPOSÉ EST SUPÉRIEUR AU VOLUME DU COMPOSANT GAZEUX. — Ce cas nous est présenté par l'acide iodhydrique formé aux dépens de l'hydrogène et de l'iode liquide.

Dans ce cas, on aurait

$$n_1 \varpi_1 \sigma_1 < (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3.$$

L'égalité (3), mise sous la forme

$$\frac{1}{p_1^{((n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3 - n_1 \varpi_1 \sigma_1)}} \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \sigma_3} = C^{te},$$

nous montre qu'à une température donnée le rapport de la pression partielle du composant gazeux à la pression partielle du composé est d'autant plus grand que la première pression est plus grande.

§ 3. — Chaleurs de formation.

Soit λ la chaleur de formation du composé sous volume constant ; soit L la chaleur de formation du composé sous pression constante ; des raisonnements analogues à ceux qui ont été développés au § 3 du chapitre précédent nous donneront

$$\begin{aligned} (5) \quad E. (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda (T) = & n_1 \varpi_1 \left[g_1 (T) - T \frac{dg_1 (T)}{dT} \right] \\ & + n_2 \varpi_2 \left[\Phi_2 (T) - T \frac{d\Phi_2 (T)}{dT} \right] \\ & - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \left[g_3 (T) - T \frac{dg_3 (T)}{dT} \right]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (6) \quad & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{d\lambda(T)}{dT} = n_1\varpi_1c_1(T) + n_2\varpi_2C_2(T) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)c_3(T), \\
 (7) \quad & E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) L(T) = E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda(T) + RT[n_1\varpi_1\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3], \\
 (8) \quad & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{dL(T)}{dT} = n_1\varpi_1C_1(T) + n_2\varpi_2C_2(T) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)C_3(T).
 \end{aligned}$$

Les égalités (5) et (7) montrent que les deux chaleurs de formation du composé sont des fonctions de la température seule.

L'égalité (7) montre, en outre, que la chaleur de formation sous pression constante est inférieure, égale, ou supérieure à la chaleur de formation sous volume constant, relative à la même température, selon que le volume du composant gazeux est inférieur, égal ou supérieur au volume du composé.

§ 4. — Déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Des raisonnements semblables et des notations analogues aux raisonnements et aux notations qui ont servi au § 4 du chapitre précédent permettent d'écrire

$$(9) \quad \frac{(n_1\varpi_1)^2 \frac{\sigma_1}{M_1} + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2 \frac{\sigma_3}{M_3}}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2} \left(\frac{dM_3}{dT} \right)_V = - \frac{EL(T)}{RT^2},$$

$$(10) \quad \frac{[n_1\varpi_1 M_1 + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) M_3]^2 \sigma_1^2 \sigma_3^2}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2 M_1 \sigma_1 M_3 \sigma_3 (M_1 \sigma_1 + M_3 \sigma_3)} \left(\frac{dM_3}{dT} \right)_P = - \frac{EL(T)}{RT^2}.$$

L'égalité (9) nous enseigne que, lorsqu'on élève la température du système en maintenant constant son volume, la masse du composé diminue ou augmente selon que, sous volume constant, le composé est exothermique ou endothermique.

L'égalité (10) nous enseigne que, lorsqu'on élève la température du système en maintenant constante la pression qu'il supporte, la masse du composé diminue ou augmente selon que, sous pression constante, le composé est exothermique ou endothermique.

Ces deux propositions sont conformes à la loi générale du déplacement de l'équilibre par variation de température.

§ 3. — *Influence de la volatilité du composant solide ou liquide.*

Le sélénium liquide est volatil et émet des vapeurs ; dans la théorie précédente, le corps solide ou liquide 2 a été supposé non volatil ; on a admis que le mélange gazeux ne renfermait pas de vapeurs de ce corps ; quelle perturbation la présence de ces vapeurs peut-elle apporter aux lois précédentes ?

Soit p_2 la pression partielle de ces vapeurs dans le mélange gazeux ; la pression totale supportée par ce mélange sera alors

$$(11) \quad P = p_1 + p_2 + p_3$$

avec

$$(12) \quad p_1 = \frac{M_1 R \sigma_1 T}{V}, \quad p_2 = \frac{M'_2 R \sigma_2 T}{V}, \quad p_3 = \frac{M_3 R \sigma_3 T}{V},$$

M'_2 étant la masse du corps 2 qui existe à l'état de vapeur dans le système.

Soient $\varphi_1(p_1, T)$, $\varphi_2(p_2, T)$, $\varphi_3(p_3, T)$ les potentiels thermodynamiques sous les pressions constantes p_1, p_2, p_3 , de l'unité de masse des gaz 1, 2, 3. Le potentiel thermodynamique du système sous la pression constante P , à la température T , aura pour valeur

$$\mathfrak{E} = M_1 \varphi_1(p_1, T) + M'_2 \varphi_2(p_2, T) + M_3 \varphi_3(p_3, T) + M_2 \Phi_2(T),$$

expression qui suppose seulement :

- 1° Que le mélange gazeux soit traité comme un mélange de gaz parfaits ;
- 2° Que le volume spécifique du corps 2 à l'état solide ou liquide soit négligeable.

Différentions cette égalité, en observant que

$$\frac{\partial \varphi_1(p_1, T)}{\partial p_1} = u_1(p_1, T), \quad \frac{\partial \varphi_2(p_2, T)}{\partial p_2} = u_2(p_2, T), \quad \frac{\partial \varphi_3(p_3, T)}{\partial p_3} = u_3(p_3, T),$$

$u_1(p, T)$, $u_2(p, T)$, $u_3(p, T)$ étant les volumes spécifiques des gaz 1, 2, 3, sous la pression p , à la température T ; nous aurons

$$\begin{aligned} d\mathfrak{E} = & \varphi_1(p_1, T) dM_1 + \varphi_2(p_2, T) dM'_2 + \varphi_3(p_3, T) dM_3 + \Phi_2(T) dM_2 \\ & + M_1 u_1(p_1, T) dp_1 + M'_2 u_2(p_2, T) dp_2 + M_3 u_3(p_3, T) dp_3 \\ & + \left(M_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + M'_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} + M_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial T} + M_2 \frac{d\Phi_2}{dT} \right) dT. \end{aligned}$$

Mais on a

$$M_1 u_1(p_1, T) = M_2' u_2(p_2, T) = M_3 u_3(p_3, T) = V.$$

L'égalité précédente devient donc, en tenant compte de l'égalité (11),

$$(13) \quad d\mathcal{H} = \varphi_1(p_2, T) dM_1 + \varphi_2(p_2, T) dM_2' + \varphi_3(p_3, T) dM_3 + \Phi_2(T) dM_2 \\ + V dP + \left(M_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + M_2' \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} + M_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial T} + M_2 \frac{d\Phi_2}{dT} \right) dT.$$

Sous pression constante, à température constante, on peut imposer au système trois modifications virtuelles distinctes ; chacune d'elles doit donner pour $d\mathcal{H}$ une valeur nulle lorsque le système est en équilibre.

1° Une vaporisation infiniment petite se produit, ou inversement, il se condense une masse infiniment petite de vapeur : on a alors

$$dM_2 + dM_2' = 0, \quad dM_1 = 0, \quad dM_3 = 0.$$

On trouve la condition d'équilibre

$$(14) \quad \varphi_2(p_2, T) = \Phi_2(T).$$

2° Une masse infiniment petite du composé 3 se forme aux dépens du gaz 1 et du liquide 2 ou inversement ; on a alors

$$dM_2' = 0, \\ dM_1 = - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} dM_3, \\ dM_2 = - \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} dM_3.$$

On trouve la condition d'équilibre

$$(15) \quad n_1 \varpi_1 \varphi_1(p_1, T) + n_2 \varpi_2 \Phi_2(T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \varphi_3(p_3, T) = 0.$$

3° Une masse infiniment petite du composé 3 se forme aux dépens des gaz 1 et 2 ou inversement ; on a alors

$$dM_2 = 0, \\ dM_1 = - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} dM_3, \\ dM_2' = - \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} dM_3.$$

On trouve la condition d'équilibre

$$(16) \quad n_1 \sigma_1 \varphi_1 (p_1, T) + n_2 \sigma_2 \varphi_2 (p_2, T) - (n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2) \varphi_3 (p_3, T) = 0.$$

L'égalité (16) est une conséquence des égalités (14) et (15); il suffit donc de considérer ces dernières.

L'équation (14) nous enseigne que *les vapeurs du corps 2 ont, dans le mélange gazeux en équilibre, à la température T, une pression partielle égale à leur tension de vapeur saturée, dans le vide, à la même température.*

L'équation (15), développée, serait identique à l'équation (1). *La relation qui lie la pression partielle du composant gazeux, la pression partielle du composé et la température est la même que si le second composant n'était pas volatil.*

On pourra donc conserver toute la théorie développée précédemment dans l'hypothèse où le corps 2 n'était pas volatil; on devra seulement observer que la pression totale du mélange gazeux n'est plus donnée par la formule

$$P = p_1 + p_2,$$

mais par la formule (11).

La théorie de la dissociation d'un composé gazeux en un composant gazeux et un composant solide ou liquide, développée en supposant que ce dernier élément n'est pas volatil, s'étend au cas où cet élément est volatil, à condition de substituer à la pression totale P, partout où elle entre en ligne de compte, l'excès (P — p₂) de la pression totale sur la tension de vapeur saturée du composant solide ou liquide, à la même température.

Au chapitre précédent, nous avons étudié la dissociation d'un solide ou d'un liquide non volatil en deux composants gazeux; si le composé était volatil, la théorie pourrait être conservée entièrement, à la seule condition de faire une correction semblable à celle que nous venons d'indiquer.

§ 6. — Formules simplifiées.

La théorie exposée dans les paragraphes précédents ne suppose que ces deux hypothèses :

- 1° Le mélange gazeux est traité comme un mélange de gaz parfaits;
- 2° Le volume spécifique du composant solide ou liquide est négligeable.

Nous allons maintenant invoquer l'hypothèse suivante :

3° Les diverses chaleurs spécifiques qui entrent en ligne de compte sont indépendantes de la température.

Nous aurons alors (Livre I, chapitre VII, § 7)

$$\begin{aligned} g_1(T) &= -Ec_1T \log T + \alpha_1T + \beta_1, \\ g_3(T) &= -Ec_3T \log T + \alpha_3T + \beta_3, \end{aligned}$$

et aussi (Livre IV, chapitre VI, § 5)

$$\Phi_2(T) = -EC_2T \log T + \alpha_2T + \beta_2.$$

Dès lors, si nous posons

$$(17) \left\{ \begin{aligned} M &= \frac{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \beta_3 - n_1\varpi_1\beta_1 - n_2\varpi_2\beta_2}{R}, \\ N &= \frac{E}{R} [n_1\varpi_1c_1 + n_2\varpi_2C_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) c_3], \\ N' &= N + n_1\varpi_1\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3 \\ &= \frac{E}{R} [n_1\varpi_1C_1 + n_2\varpi_2C_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)C_3], \\ Z &= \frac{1}{R} [n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2] (\alpha_3 + R\sigma_3) - n_1\varpi_1 (\alpha_1 + R\sigma_1) - n_2\varpi_2\alpha_2, \\ Z' &= Z + n_1\varpi_1\sigma_1 \log R\sigma_1 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \sigma_3 \log R\sigma_3, \end{aligned} \right.$$

nos formules (1), (2), (5), et (7) deviendront

$$(1 \text{ bis}) \quad \log \frac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}}{p_2^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}} = \frac{M}{T} + N' \log T + Z'.$$

$$(2 \text{ bis}) \quad \log \left[V^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3 - n_1\varpi_1\sigma_1} \frac{M_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}}{M_3^{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\sigma_3}} \right] = \frac{M}{T} + N \log T + Z,$$

$$(5 \text{ bis}) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \lambda(T) = \frac{R}{E} (NT - M),$$

$$(7 \text{ bis}) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) L(T) = \frac{R}{E} (N'T - M).$$

La loi Delaroche et Bérard, introduite à titre de quatrième hypothèse, va nous renseigner au sujet du signe des constantes N et N'.

Supposons que le corps 2 soit volatil et que ses vapeurs soient amenées à l'état de gaz parfait; il aura alors une chaleur spécifique sous pression constante Γ_2 , et la loi de Delaroche et Bérard donnera

$$n_1\varpi_1C_1 + n_2\varpi_2\Gamma_2 = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) C_3.$$

D'autre part, un même corps a, en général, à l'état solide ou liquide, une chaleur spécifique sous pression constante beaucoup plus grande qu'à l'état de gaz parfait; on a donc, en général,

$$\Gamma_2 < C_2.$$

La troisième égalité (17) nous montre alors que la constante N' est positive.

La relation

$$N = N' + (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)\sigma_3 - n_1\sigma_1\sigma_4$$

nous montre que la constante N est assurément positive, si le volume du composé est égal ou supérieure au volume du composant gazeux; le signe de N ne peut être douteux que si le volume du composé est inférieur au volume du composant gazeux; nous ne discuterons que le cas où a constante N est positive.

§ 7. — Variation des chaleurs de formation.

Supposons donc QUE LA CONSTANTE N SOIT POSITIVE.

Les formules (§ bis) et (7 bis) nous montrent :

1° Que la chaleur de formation sous volume constant et la chaleur de formation sous pression constante sont toutes deux des fonctions linéaires de la température;

2° Que ces deux chaleurs de formation sont des fonctions croissantes de la température.

Si la constante M est négative, à toute température, le composé est exothermique, tant sous pression constante que sous volume constant.

Si la constante M est positive, aux basses températures, le composé est endothermique, tant sous pression constante que sous volume constant.

La chaleur de formation sous volume constant devient égale à 0 à la température $\Theta = \frac{M}{N}$; aux températures plus élevées, le composé se forme, sous volume constant, avec dégagement de chaleur.

La chaleur de formation sous pression constante devient égale à 0 à la température $\Theta' = \frac{M}{N}$; aux températures plus élevées, le composé se forme, sous pression constante, avec dégagement de chaleur.

La température Θ' est supérieure, égale, ou inférieure à la température Θ selon que le volume du composé est supérieur, égal ou inférieur au volume du composant gazeux.

§ 8. — *Dissociation sous pression constante.*

Soit P la pression totale que nous supposons maintenue constante; nous aurons

$$p_1 = P - p_3,$$

en sorte que la formule (1 bis) pourra s'écrire

$$\log \frac{(P - p_3)^{n_1 \sigma_1 \sigma_1}}{p_3^{(n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2) \sigma_3}} = \frac{M}{T} + N' \log T + Z'.$$

En discutant cette formule, on arrive sans peine aux résultats suivants:

1° Si la constante M est négative, la pression partielle de la combinaison est, au zéro absolu, égale à la pression totale; elle diminue lorsque la température croît et tend vers 0, lorsque la température croît au-delà de toute limite;

2° Si la constante M est positive, le composé, chauffé sous pression constante, présente les phénomènes suivants:

Au zéro absolu, la pression partielle de la combinaison est nulle; la pression partielle du composant gazeux est égale à la pression totale.

Lorsque la température croît, la pression partielle de la combinaison va en croissant jusqu'au moment où la température atteint la valeur

$\Theta' = \frac{M}{N}$; elle décroît ensuite et tend vers 0 lorsque la température croît au-delà de toute limite.

§ 9. — *Dissociation sous volume constant.*

Supposons maintenant que l'on chauffe le système dans une enceinte dont le volume est maintenu constant, ce qui maintient sensiblement constant le volume V du mélange gazeux; la formule (2 bis), discutée, conduit sans peine aux résultats suivants:

1° Si la constante M est négative, au zéro absolu, la combinaison est intégrale; au fur et à mesure que la température s'élève, la masse de la combinaison que renferme le mélange gazeux diminue; elle tend vers 0 lorsque la température croît au-delà de toute limite;

2° Si la constante M est positive, au zéro absolu, le système ne renferme pas trace de la combinaison; la masse de la combinaison croît d'abord avec la température; elle passe par un maximum à la température $\Theta = \frac{M}{N}$; lorsque la température, partant de cette valeur, croît au-delà de toute limite, elle diminue et tend vers 0.

§ 10. — *Vérifications expérimentales.*

Les chimistes ont étudié un assez grand nombre de cas de dissociation auxquels la théorie précédente est applicable; ce sont, en général, des cas où la constante M est positive; tels sont le trichlorure de silicium ⁽¹⁾, composé gazeux qui se dissocie en tétrachlorure de silicium gazeux et silicium solide; le protochlorure de platine ⁽²⁾, composé gazeux qui se dissocie en vapeurs de perchlorure de platine et platine; l'acide hyperruthénique ⁽³⁾, qui se dissocie en oxygène et bioxyde de ruthénium; l'acide tellurhydrique ⁽⁴⁾, qui se dissocie en hydrogène et tellure. Mais ces divers cas de dissociation ont été étudiés surtout au point de vue des phénomènes de volatilisation apparente auxquels ils donnent lieu, phénomènes dont l'explication se rattache, nous l'avons vu, à la théorie des faux équilibres; la théorie exposée dans le présent chapitre n'y trouve que des confirmations qualitatives peu nombreuses.

Un seul cas a été étudié d'assez près pour soumettre la théorie à un contrôle probant; ce cas est celui de l'acide sélénhydrique.

Aux températures supérieures à 200°, l'acide sélénhydrique gazeux se dissocie en hydrogène et sélénium solide ou liquide; inversement, le sélénium se combine avec l'hydrogène pour donner de l'acide sélénhydrique; M. Ditte ⁽⁵⁾ a étudié la marche de ces phénomènes avec la température et la pression en employant la méthode du *refroidissement brusque*.

(1) TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXXIII, p. 443 et p. 563; 1871; — t. LXXXIV, p. 946; 1877.

(2) TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXXXIV, p. 946; 1877.

(3) DEBRAY ET JOLY, *Comptes Rendus*, t. CVI, p. 100 et p. 328; 1888.

(4) DITTE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. I, p. 293; 1872.

(5) DITTE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. I, p. 293; 1872.

Malheureusement, une cause d'erreur fausse les résultats des expériences de M. Ditte.

M. Ditte avait vu le sélénium liquide *rocher*, au moment où il se solidifie, en laissant échapper des bulles de gaz; M. H. Pélabon ⁽¹⁾ a montré que le sélénium liquide dissolvait une masse notable d'acide sélénydrique qu'il abandonnait ensuite au moment de la solidification.

La dissociation de l'acide sélénydrique gazeux en sélénium liquide et hydrogène est donc un phénomène plus complexe que ne le suppose la théorie précédente; celle-ci néglige la solubilité des gaz dans le sélénium; les expériences de M. Pélabon montrent que cette hypothèse n'est pas exacte.

La discussion complète de ce cas de dissociation exige que l'on fasse appel à la théorie de la dissolution des gaz dans les liquides; cette théorie montre que si la masse d'hydrogène sélénié dissous dans une certaine masse de sélénium liquide est petite par rapport à cette dernière, les pressions partielles p_1 , p_3 , de l'hydrogène et de l'acide sélénydrique dans le mélange gazeux seront sensiblement soumises à la loi d'équilibre (1), comme si le sélénium liquide ne dissolvait pas l'hydrogène sélénié; on pourrait donc, sans se préoccuper de cette solubilité, se proposer de vérifier la formule (1), si, pendant le refroidissement, le sélénium ne laissait pas échapper, en rochant, une certaine quantité d'hydrogène sélénié, qui s'ajoute à celle que renfermait le mélange gazeux à la température primitive; on peut rendre cette cause d'erreur insignifiante en mettant dans le système une masse de sélénium assez grande, il est vrai, pour que le système renferme, à toutes les températures où on le porte un excès de sélénium liquide, mais assez petite pour que cet excès soit réduit à quelques centigrammes; la masse d'hydrogène sélénié que cet excès de sélénium liquide peut dissoudre à haute température et restituer au moment de sa solidification est alors négligeable.

Cette méthode a permis à M. H. Pélabon de soumettre à des vérifications précises et complètes la théorie de la dissociation de l'acide sélénydrique.

Le volume de l'hydrogène sélénié étant égal au volume de l'hydrogène qui entre dans sa formation, on a ici.

$$n_1 v_1 \sigma_1 = (n_1 v_1 + n_2 v_2) \sigma_3.$$

La formule (1) exige que le rapport $\frac{p_1}{p_3}$ soit une fonction de la tempé-

(1) H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 1292; 1893.

rature seule; il en est de même du rapport

$$\rho = \frac{p_2}{p_1 + p_2}.$$

Un tube (1), renfermant du sélénium et de l'hydrogène, est fermé à froid sous une pression dont la valeur, évaluée en millimètres de mercure, est inscrite ci-dessous sous la rubrique II; le tube est chauffé à 620°; l'équilibre étant établi, on trouve les valeurs suivantes pour le rapport ρ :

II = 520 ^{mm}	$\rho = 0,405$
4270	0,4112
4520	0,42
3160	0,423

Trois expériences (2), faites à 350°, 440° et 510°, permettent de déterminer les valeurs des constantes M, N, Z; M. Pélabon trouve :

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} M = 13170,3 \\ N = 45,53 \\ Z = 119,88. \end{array} \right.$$

Ces valeurs, reportées dans la formule (1 bis), donnent l'équation d'une courbe qui représente très exactement les résultats des expériences faites entre 300° et 500°.

D'après ces valeurs (18) des constantes, la température qui correspond au maximum du rapport ρ a pour valeur

$$\Theta = \frac{M}{N} = 273 + 575.$$

En effet, lorsqu'on chauffe des tubes renfermant de l'acide sélénhydrique et de l'hydrogène à des températures comprises entre 575° C. et 700° C., on voit le rapport ρ décroître constamment; toutefois, les valeurs obtenues alors pour le rapport ρ sont un peu plus grandes que celles que donnerait la formule (1 bis) jointe aux valeurs (18) des constantes; le fait s'explique sans peine: à cette température, la viscosité relative à la formation de l'hydrogène sélénié est déjà faible; le refroidissement n'est pas assez brusque pour qu'une combinaison partielle ne se puisse

(1) H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXIX, p. 73; 1894.

(2) H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXXI, p. 401; 1895.

effectuer pendant la durée de ce phénomène ; à partir de 700°, la viscosité devient très petite ; on ne peut plus refroidir assez brusquement le mélange pour déterminer la composition qu'il offrait à haute température.

M. Ditte avait annoncé, avant M. Pélabon, que le rapport $\rho = \frac{p_3}{P}$ passait par un maximum lorsque la température croissait sans cesse ; ni la valeur maxima de ρ , observée par M. Ditte, ni la température à laquelle elle correspond, ne concordent avec les résultats obtenus par M. Pélabon ; les résultats obtenus par M. Ditte sont faussés par suite de la dissolution de l'hydrogène sélénié dans le sélénium liquide et du rochage du sélénium au moment de la congélation.

La chaleur de formation soit sous volume constant, soit sous pression constante (ce qui revient au même dans le cas qui nous occupe) est donnée par la formule (§ bis) ; il est malaisé de soumettre cette formule à une vérification expérimentale ; on possède, il est vrai, une détermination de $\lambda(T)$, due à M. Fabre (1) ; mais elle se rapporte au sélénium pris à l'état solide et à la température de 15° ; M. Fabre a trouvé, en grammes et petites calories,

$$(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) \lambda = - 18000 \text{ cal.}$$

Si l'on applique la formule (§ bis) à la température de 15° C., en donnant à M et N les valeurs trouvées par M. Pélabon, on trouvera la chaleur de formation de l'hydrogène sélénié, à 15°, aux dépens d'un sélénium idéal qui serait liquide à cette température et dont la chaleur spécifique serait indépendante de la température ; une telle valeur de λ pourrait différer beaucoup de celle que M. Fabre a déterminée, M. H. Pélabon trouve cependant, par cette méthode,

$$(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) \lambda = - 17380 \text{ cal.}$$

§ 11. — *Faux équilibres.*

Nous avons vu (Tome I, p. 234) que M. Ditte, puis M. Pélabon, avaient étudié en détail les phénomènes de faux équilibre auxquels donne lieu la dissociation de l'acide sélénydrique ; depuis l'époque où a paru notre

(1) FABRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. X, p. 482 ; 109.

Tome I, les recherches de M. Pélabon sur ce sujet ont été publiées⁽¹⁾; elles confirment pleinement ce que nous avons annoncé.

Construites par points, la ligne ff' , qui sépare la région des faux équilibres de la région de dissociation, et la ligne FF' , qui sépare la région des faux équilibres de la région de combinaison, ont la disposition indiquée en la figure 17 du Tome I (T. I, p. 235). La ligne FF' se détache de l'axe des abscisses en un point F, correspondant à une température voisine de 250° C. et monte constamment de gauche à droite. La ligne ff' présente d'abord une portion presque rectiligne, qui descend de gauche à droite; elle s'incurve ensuite, présente un point M d'ordonnée minima $\rho = 0,16$ à la température de 270° C., et remonte de gauche à droite. Les deux lignes FF' , ff' sont nettement asymptotiques l'une à l'autre et à la courbe des véritables équilibres, dont l'équation est donnée par les égalités (1 bis) et (18); à partir de la température 320° C., ces trois courbes sont pratiquement confondues.

Le système : sélénium liquide, sélénium en vapeur, hydrogène, acide sélénhydrique fournit donc un exemple particulièrement propre à mettre en évidence la disposition de la ligne de véritable équilibre et des lignes de faux équilibre. Grâce aux travaux de M. Ditte, et surtout de M. H. Pélabon, les propriétés de ce système nous sont maintenant bien connues.

M. H. Pélabon a étudié également le système : soufre liquide, soufre en vapeur, hydrogène, acide sulfurique. Il a trouvé⁽²⁾ qu'à l'instar de l'acide sélénhydrique dans le sélénium liquide, l'acide sulfhydrique se dissolvait en notable proportion, à température élevée, dans le soufre liquide, donnant lieu à un rochage au moment de la solidification de ce corps.

Tandis que l'acide sélénhydrique se forme aux dépens de l'hydrogène et du sélénium liquide, avec absorption de chaleur, l'acide sulfhydrique formé par l'union de l'hydrogène et du soufre liquide est exothermique; on doit s'attendre à ce que la courbe de véritable équilibre et les courbes de faux équilibres du système précédent, chauffé sous volume constant, aient la disposition représentée par la figure 15 du Tome I (Tome I, p. 229); elles affectent, en réalité, d'après les recherches de M. H. Pélabon⁽³⁾, une disposition qui paraît très différente.

La ligne ff' qui sépare la région de combinaison de la région des faux équilibres, se détache de l'axe des abscisses à une température

⁽¹⁾ H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXXIV, p. 360; 1897.

⁽²⁾ H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXXIV, p. 35; 1897.

⁽³⁾ H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXXIV, p. 686; 1897.

voisine de 210 à 213°, la combinaison de l'hydrogène et du soufre donne une proportion appréciable d'acide sulfhydrique.

La ligne ff' monte sans cesse de gauche à droite: à 350°, la combinaison de l'hydrogène et du soufre est presque complète; il reste, dans le système, une fraction petite, mais appréciable, d'hydrogène libre; cette fraction devient absolument inappréciable à 360°; à cette température, la combinaison de l'hydrogène et du soufre est intégrale.

Elle redevient limitée lorsque la température surpasse 430°; mais elle est alors limitée non plus par les faux équilibres, mais par la dissociation de l'acide sulfhydrique, qui se manifeste nettement à partir de 440°; à partir de cette température, on atteint toujours, à une température donnée, la même limite, que l'on y parvienne par dissociation de l'acide sulfhydrique ou par combinaison de l'hydrogène et du soufre; on se trouve donc dans les conditions où la région des faux équilibres est réduite à une bande tellement étroite qu'elle est indiscernable; la ligne que l'on trace par points est la ligne EE' des équilibres véritables, cette ligne, qui descend de gauche à droite, a été suivie par M. H. Pélabon jusqu'à la température de 450°; au delà, la viscosité est trop faible pour que l'on puisse employer avec succès la méthode du refroidissement brusque.

Il semble donc que, dans le cas actuel, la ligne FF' , frontière commune de la région de dissociation et de la région des faux équilibres, n'existe pas.

Il est cependant facile de comprendre comment ce cas particulier rentre dans la règle générale.

La ligne EE' (Tome I, fig. 13, p. 229) des véritables équilibres est représentée par une équation de la forme (1 bis); d'après cette équation, dans le cas où M est négatif (c'est le cas du système qui nous occupe), la ligne EE' doit avoir, au 0 absolu, un contact d'ordre infini avec la ligne $\alpha = 1$; proposition géométrique, qui, pour le physicien, se transforme en celle-ci: *Aux températures inférieures à une certaine limite τ , la ligne EE' des équilibres véritables est confondue avec la ligne $\alpha = 1$, qui correspond à la combinaison intégrale.*

D'autre part, lorsque la température croît, les deux lignes FF' , ff' , tendent asymptotiquement vers la ligne EE' ; énoncé géométrique qui, pour le physicien, se transforme en cet autre: *A partir d'une certaine température t , les deux lignes FF' , ff' , sont confondues avec la ligne EE' .*

En traçant les diverses figures du Livre II, nous avons constamment supposé que la température t était notablement supérieure à la température τ ; il n'y a, à cette supposition, rien d'obligatoire; imaginons, au contraire, que la température t soit notablement inférieure à τ ; quels

phénomènes observerons-nous en chauffant un système qui vérifie cette supposition ?

Au-dessous d'une certaine limite T_0 , le système sera toujours à l'état de faux équilibre.

Lorsque la température T croîtra de T_0 à t , la ligne ff'' , partant d'un point de l'axe des abscisses, s'élèvera constamment de gauche à droite vers la ligne $\alpha = 1$, avec laquelle elle se raccordera *pratiquement* à la température t ; la ligne FF' se réduira à un segment indiscernable.

Dans notre système, la température étant comprise dans l'intervalle de T_0 à t , les éléments peuvent se combiner jusqu'à une certaine limite, croissante avec la température; la dissociation du composé est impossible.

La température croissant de t à τ , les trois lignes EE' , ff' , FF' , sont pratiquement confondues entre elles et avec la ligne $\alpha = 1$; la combinaison des éléments est pratiquement intégrale; la dissociation du composé est impossible.

Enfin, aux températures supérieures à τ , les trois lignes EE' , ff' , FF' , sont pratiquement confondues entre elles, mais ne le sont plus avec la ligne $\alpha = 1$; elles forment une ligne qui descend de gauche à droite; les éléments peuvent se combiner; le composé peut se dissocier; à une température donnée, les deux phénomènes conduisent à la même limite; la combinaison est d'autant moins complète que la température est plus élevée.

D'après les recherches de M. Pélabon, cette histoire est exactement celle du système : soufre liquide, soufre en vapeur, hydrogène, acide sulfhydrique; pour ce système, on a sensiblement :

$$T_0 = 273^\circ + 210^\circ, \quad t = 273^\circ + 355^\circ, \quad \tau = 273^\circ + 430^\circ.$$

Le cas que nous présente l'acide sulfhydrique paraît être celui de beaucoup de systèmes renfermant un composé exothermique gazeux et appartenant à l'un des types étudiés en ce Livre V. Dans une thèse soutenue récemment devant la Faculté des Sciences de Paris, M. H. Hélier ⁽¹⁾ a étudié, sous la direction de M. Armand Gautier, la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, du méthane et de l'oxygène; il a déterminé, en fonction de la température, la composition du système où la combinaison cesse de se produire; il a tracé ainsi des portions de la ligne ff'' qui sépare la région de combinaison de la région des faux équilibres; d'après

(1) HÉLIER, *Recherches sur les combinaisons gazeuses* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. X, p. 521; 1887).

l'allure de cette ligne, on peut penser qu'entre la plus haute température atteinte par M. H. Hélier dans ses recherches et la plus basse température où se manifeste la dissociation de composés tels que l'eau, l'oxyde de carbone, ... s'étend un large intervalle de températures où la combinaison est pratiquement complète.

On peut en dire autant, *mutatis mutandis*, de systèmes contenant un composé endothermique tel que l'ozone, l'oxyde d'argent, l'eau oxygénée, l'acide hyperruthénique, qui se décompose totalement aux températures inférieures à celles où il peut se former par l'union directe de ses éléments.

Le cas de l'acide sulfhydrique offre cet avantage que les diverses phases que nous avons distinguées peuvent toutes être étudiées expérimentalement. Par l'étude de ce cas, jointe à l'étude de l'acide sélénhydrique, M. H. Pélabon a fourni à la Mécanique chimique deux exemples absolument caractéristiques et qui méritent de devenir classiques.

§ 12. — Formules générales résumant le Livre V.

Nous avons traité, dans ce Livre V, divers cas particuliers d'équilibre chimique ; on peut tous les comprendre dans une analyse générale dont nous nous bornerons à donner ici les principaux résultats, laissant au lecteur le soin, d'ailleurs facile, de rétablir les démonstrations.

Imaginons une réaction chimique qui transforme un ensemble de corps S en un autre ensemble de corps S' ; écrivons l'équation



de cette réaction.

Au premier membre, figurent certains corps gazeux a_1, a_2, \dots , et certains corps solides ou liquides A_1, A_2, \dots ; au second membre figurent certains corps gazeux a'_1, a'_2, \dots , et certains corps solides ou liquides A'_1, A'_2, \dots .

Désignons de la manière suivante les poids moléculaires et les nombres de molécules de ces divers corps qui entrent en réaction :

Corps	Poids moléculaires	Nombres de molécules réagissantes
a_1	σ_1	n_1
a_2	σ_2	n_2
...

Corps	Poids moléculaires	Nombres de molécules réagissantes
A_1	Π_1	N_1
A_2	Π_2	N_2
.....
a'_1	ϖ'_1	n'_1
a'_2	ϖ'_2	n'_2
.....
A'_1	Π'_1	N'_1
A'_2	Π'_2	N'_2
.....

Nous aurons

$$\begin{aligned} n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2 + \dots + N_1\Pi_1 + N_2\Pi_2 + \dots \\ = n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2 + \dots + N'_1\Pi'_1 + N'_2\Pi'_2 + \dots = \varphi. \end{aligned}$$

Nous ferons les hypothèses suivantes :

1° Les corps liquides ne se mélangent pas entre eux ; ils ne dissolvent ni les solides ni les gaz ;

2° Le mélange gazeux peut être traité comme un mélange de gaz parfaits ;

3° Le volume spécifique des corps solides ou liquides est négligeable.

Posons :

$$\begin{aligned} n_1\varpi_1\tau_1 = U_1, \quad n_2\varpi_2\tau_2 = U_2, \dots, \\ n'_1\varpi'_1\tau'_1 = U'_1, \quad n'_2\varpi'_2\tau'_2 = U'_2, \dots \end{aligned}$$

$U_1, U_2, \dots, U'_1, U'_2, \dots$ sont les volumes des corps gazeux intervenant dans la réaction $S = S'$, ces volumes étant tous mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

Soient $M_1, M_2, \dots, M'_1, M'_2, \dots$, les masses des corps gazeux que le système renferme au moment de l'équilibre ; $p_1, p_2, \dots, p'_1, p'_2, \dots$, ses pressions partielles de ces gaz ; V le volume du mélange gazeux.

La condition d'équilibre du système peut être mise sous les deux formes suivantes :

$$(19) \quad \log \frac{p_1^{U_1} p_2^{U_2} \dots}{p'_1{}^{U'_1} p'_2{}^{U'_2} \dots} = F(T),$$

$$(20) \quad \log V^{U_1 + U_2 + \dots - U'_1 - U'_2 - \dots} + \log \frac{M_1^{U_1} M_2^{U_2} \dots}{M'_1{}^{U'_1} M'_2{}^{U'_2} \dots} = \varphi(T).$$

Soit $\lambda d\mu$ la quantité de chaleur dégagée lorsque, à température constante et sous volume constant, une masse $d\mu$ passe de l'état S à

l'état S' ; soit $Ld\mu$ la quantité de chaleur dégagée lorsque, à température constante et sous *pression constante*, la masse $d\mu$ passe de l'état S à l'état S' . Les deux quantités λ et L sont des fonctions de la température seule, $\lambda(T)$ et $L(T)$. On a

$$(21) \quad \frac{dF(T)}{dT} = \frac{E\varphi L(T)}{RT^2},$$

$$(22) \quad \frac{d\varphi(T)}{dT} = \frac{E\varphi\lambda(T)}{RT^2}.$$

Entre les quantités $\lambda(T)$ et $L(T)$, on a la relation

$$(23) \quad E\varphi L(T) = E\varphi\lambda(T) + RT(U_1 + U_2 + \dots - U'_1 - U'_2 - \dots).$$

Soient $c_1(T), c_2(T), \dots, c'_1(T), c'_2(T), \dots$, les chaleurs spécifiques sous volume constant des gaz $a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots$

Soient $C_1(T), C_2(T), \dots, C'_1(T), C'_2(T), \dots$, leurs chaleurs spécifiques sous pression constante.

Soient $\gamma_1(T), \gamma_2(T), \dots, \gamma'_1(T), \gamma'_2(T), \dots$, les chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides $\Lambda_1, \Lambda_2, \dots, \Lambda'_1, \Lambda'_2, \dots$

On a

$$(24) \quad \varphi \frac{dL(T)}{dT} = n_1\varpi_1 C_1(T) + n_2\varpi_2 C_2(T) + \dots + N_1\Pi_1\gamma_1(T) + N_2\Pi_2\gamma_2(T) + \dots \\ - n'_1\varpi'_1 C'_1(T) - n'_2\varpi'_2 C'_2(T) - \dots - N'_1\Pi'_1\gamma'_1(T) - N'_2\Pi'_2\gamma'_2(T) - \dots$$

$$(25) \quad \varphi \frac{d\lambda(T)}{dT} = n_1\varpi_1 c_1(T) + n_2\varpi_2 c_2(T) + \dots + N_1\Pi_1\gamma_1(T) + N_2\Pi_2\gamma_2(T) + \dots \\ - n'_1\varpi'_1 c'_1(T) - n'_2\varpi'_2 c'_2(T) - \dots - N'_1\Pi'_1\gamma'_1(T) - N'_2\Pi'_2\gamma'_2(T) - \dots$$

Introduisons maintenant une nouvelle hypothèse :

4° Les chaleurs spécifiques que l'on a à considérer sont toutes indépendantes de la température.

On a alors

$$(26) \quad F(T) = \frac{M}{T} + N' \log T + Z',$$

$$(27) \quad \varphi(T) = \frac{M}{T} + N \log T + Z,$$

$$(28) \quad \varphi L(T) = \frac{R}{E} (N'T - M),$$

$$(29) \quad \varphi\lambda(T) = \frac{R}{E} (NT - M),$$

M, N, N', Z, Z' étant cinq constantes.

Les constantes N et N' ont les valeurs suivantes :

$$(30) \quad N = \frac{E}{R} \left(n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2 + \dots + N_1 \Pi_1 \gamma_1 + N_2 \Pi_2 \gamma_2 + \dots \right. \\ \left. - n'_1 \varpi'_1 c'_1 - n'_2 \varpi'_2 c'_2 - \dots - N'_1 \Pi'_1 \gamma'_1 - N'_2 \Pi'_2 \gamma'_2 - \dots \right),$$

$$(31) \quad N' = \frac{E}{R} \left(n_1 \varpi_1 C_1 + n_2 \varpi_2 C_2 + \dots + N_1 \Pi_1 \gamma_1 + N_2 \Pi_2 \gamma_2 + \dots \right. \\ \left. - n'_1 \varpi'_1 C'_1 - n'_2 \varpi'_2 C'_2 - \dots - N'_1 \Pi'_1 \gamma'_1 - N'_2 \Pi'_2 \gamma'_2 - \dots \right).$$

Entre ces deux constantes N et N' , existe la relation

$$(32) \quad N' = N + (U_1 + U_2 + \dots - U'_1 - U'_2 - \dots).$$

§ 13. — Phénomènes de double décomposition.

Montrons, par un exemple, combien il est aisé d'appliquer ces formules générales à un cas particulier.

L'hydrogène, à haute température, réduit l'oxyde magnétique de fer ; inversement, la vapeur d'eau, passant sur du fer porté au rouge, donne de l'oxyde magnétique de fer. Ce phénomène de double décomposition a été étudié par H. Sainte-Claire Deville ⁽¹⁾ et par Debray ⁽²⁾.

Soit p la pression partielle de l'hydrogène, au moment de l'équilibre ; soit p' la tension partielle de la vapeur d'eau ; nous avons, dans le cas actuel,

$$U = U',$$

en sorte que la condition d'équilibre (19) devient

$$\frac{p}{p'} = e^{\frac{E(T)}{U}}.$$

A une température donnée, le rapport de la pression de l'hydrogène à la pression de la vapeur d'eau est indépendante de cette dernière pression.

(1) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Comptes Rendus*, t. LXX, p. 4189 et p. 4201 ; 4870 — t. LXXI, p. 30 ; 4874.

(2) H. DEBRAY, *Comptes Rendus*, t. LXXXVIII, p. 4344 ; 4879.

Les expériences de H. Sainte-Claire Deville, bien que peu précises, s'accordent à peu près avec ce résultat aux températures où la dissociation de la vapeur d'eau est négligeable ; aux températures élevées, l'écart entre la théorie et l'expérience est plus grand :

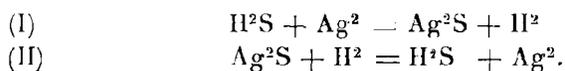
TEMPÉRATURE	VALEUR DE p'	$\frac{p}{p'}$	VALEUR DE p'	$\frac{p}{p'}$
200°	4 ^{mm} ,6	20,8	9 ^{mm} ,7	20,4
360	4 ,6	8,8	9 ,5	8,0
440	4 ,6	5,6	10 ,4	5,8
860	4 ,6	2,8	13 ,0	1,8
1040 (?)	4 ,6	2,0	12 ,7	1,3
1600	4 ,6	1,1	14 ,7	0,7

L'oxydation du fer aux dépens de la vapeur d'eau dégage de la chaleur ; λ et L sont négatifs ; les égalités (19) et (21) montrent alors que le rapport $\frac{p}{p'}$, de la tension d'hydrogène à la tension de la vapeur d'eau est une fonction décroissante de la température.

L'accord des expériences précédentes avec cet énoncé est évident.

M. Hortsmann⁽³⁾ a donné le premier la théorie des expériences de H. Sainte-Claire Deville.

Nous avons déjà attiré l'attention (Tome I, p. 242) sur l'importance que présente, pour la discussion de ces phénomènes de double décomposition, la considération des faux équilibres. Dans des recherches encore inédites, M. H. Pélabon a étudié, à ce point de vue, la double décomposition :



La réaction (I) est endothermique ; la réaction (II) exothermique. La disposition des lignes de faux équilibre est celle que représente la *fig. 15* du tome I (Tome I, p. 229). Dans la région B, la réaction (I) est seule possible ; au contraire, dans la région C, la réaction (II) est seule possible. La ligne *ff'* se détache de l'axe des abscisses à une température voisine de 260° ; quant à la température du point F, où la ligne *FF'* se détache de la ligne $\alpha = 1$, elle est inférieure à la température ordi-

(3) HORTSMANN, *Annalen des Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVII, p. 48 ; 1877.

naire. Pratiquement confondues aux températures supérieures à 590°, les deux lignes ff' , FF , sont encore très distinctes à 540°. A 440°, la région des faux équilibres est très large. Si l'on désigne par p la pression partielle de l'hydrogène dans le système et par p' la pression partielle de l'acide sulfhydrique, la réaction (I) s'arrête à 440°, lorsque le rapport $\frac{p'}{p}$ a la valeur 1,24, tandis que la réaction (II) s'arrête pour la valeur 0,20 du même rapport.

Des recherches expérimentales de ce genre, éclairées par la distinction entre les équilibres véritables et les faux équilibres, et dirigées par les principes de la Thermodynamique, contribuent à un haut degré aux progrès de la Mécanique chimique.

FIN

ERRATA

DU TOME I

Page 12, ligne 17 :

Au lieu de MM' , lisez $M'N'$.

Page 12, ligne 18 :

Au lieu de MN' , lisez MM' .

Page 41, ligne 2 en remontant :

Au lieu de $\frac{P_1 - P_0}{P_0 - P_2}$, lisez $\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0}$.

Page 46, ligne 8 :

Au lieu de Livre II, chapitre I, § 7, lisez Livre II, chapitre II, § 1.

Page 53, égalité (5) :

Au lieu de $\int_{\mathfrak{z}}^{\mathfrak{z}}$, lisez $\int_{\mathfrak{z}}^{\mathfrak{z}'}$.

Page 79, ligne 3 :

Au lieu de \sum_{γ} , lisez \sum_{γ_1} .

Page 83, égalité (13) :

Au lieu de $S_1 - S_0$, lisez $S_0 - S_1$.

Page 113, égalité (62 bis) :

Au lieu de $\frac{\partial \Phi}{\partial U}$, lisez $\frac{\partial \Phi}{\partial P}$.

Page 116, égalité (10), ligne 3 :

Au lieu de $H \frac{\partial}{\partial P}$, lisez $P \frac{\partial}{\partial P}$.

Page 123, ligne 9 :

Au lieu de $\frac{\partial S(v, \mathfrak{z})}{\partial \mathfrak{z}} dv$, lisez $\frac{\partial S(v, \mathfrak{z})}{\partial v} dv$.

Page 130, ligne 4, en remontant :

Au lieu de chapitre VI, lisez chapitre V.

Page 134, ligne 9 :

Au lieu de chapitre V, § 3, lisez chapitre V, § 2.

Page 155, ligne 19 :

Au lieu de $E(U - S)$, lisez $E(U - TS)$.

- Page 156, ligne 6, en remontant :
 Au lieu de $ETd\omega$, lisez $-ETd\omega$.
- Page 156, ligne 5, en remontant :
 Au lieu de (4), lisez (7).
- Page 156, ligne 3, en remontant :
 Au lieu de $ETd\omega$, lisez $-ETd\omega$.
- Page 157, ligne 9 :
 Au lieu de $ETd\omega$, lisez $-ETd\omega$.
- Page 157, inégalité (35).
 Au lieu de > 0 , lisez < 0 .
- Page 157, ligne 5, en remontant :
 Au lieu de inégalité (8), chapitre VII, lisez égalité (8), chapitre VI.
- Page 158, ligne 1 :
 Au lieu de $(P - P')$, lisez $(P' - P)$.
- Page 174, égalité (28) :
 Au lieu de $\frac{c}{\gamma}$, lisez $\frac{\gamma}{c}$.
- Page 174, ligne 2, en remontant :
 Au lieu de $dPdV - dPdV$, lisez $dPdV - dP\delta V$.
- Page 178, ligne 1 après le tableau :
 Au lieu de (40), lisez (30).
- Page 184, ligne 19 :
 Au lieu de $-PV$, lisez PV .
- Page 193, ligne 11, en remontant :
 Mettre le signe $-$ devant le second membre des deux égalités.
- Page 194, ligne 11, en remontant :
 Au lieu de T , lisez T' .
- Page 203, ligne 28 :
 Au lieu de § 4, lisez § 3.
- Page 220, égalité (4) :
 Au lieu de $A \frac{\partial}{\partial \alpha} - \bar{F}$, lisez $A - \frac{\partial}{\partial \alpha} \bar{F}$.
- Page 221, ligne 4, en remontant :
 Au lieu de $g(P, \alpha, T)$, lisez $g(P, \alpha, \alpha', T)$.
- Page 239, ligne 17 :
 Au lieu de T , lisez T_0 .
- Page 241, ligne 6, en remontant :
 Au lieu de 16, lisez 0,16.
- Page 246, ligne 10, en remontant :
 Au lieu de *au-dessous*, lisez *au-dessus*.

Page 259, ligne 2 :

Au lieu de > 0 , lisez < 0 .

Page 267, ligne 2, en remontant :

Au lieu de < 0 , lisez > 0 .

Page 275, ligne 5 :

Au lieu de < 0 , lisez > 0 .

Page 279, ligne 11 :

Supprimez deux fois le mot *ou*.

Page 281, ligne 4, en remontant :

Au lieu de (194), lisez (30).

Page 285, dernière ligne :

Au lieu de $\frac{\partial P}{\partial \alpha}$, lisez $\frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}$.

Page 289, ligne 1 :

Au lieu de (208 *ter*), lisez (46).

Page 290, égalité (49) :

Au lieu de $\left(\frac{C - e}{c} \frac{r\omega}{r\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega^2}} \right)$, lisez $\left(\frac{C - e}{c} - \frac{r\omega}{r\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega^2}} \right)$.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME II

LIVRE III

LA VAPORISATION ET LES MODIFICATIONS ANALOGUES

CHAPITRE PREMIER

Les vapeurs saturées.

	Pages.
§ 1. Équilibre d'un liquide en contact avec la vapeur qu'il émet	1
§ 2. Chaleur de vaporisation.	4
§ 3. Relation de Clapeyron et de Clausius	6
§ 4. Volume spécifique de la vapeur saturée.	7
§ 5. Formule d'Athanase Dupré	13

CHAPITRE II

Théorie de l'ébullition.

§ 1. Des retards d'ébullition.	19
§ 2. Comment le potentiel thermodynamique interne d'un système dépend des actions mutuelles de ses diverses parties	19
§ 3. Cas où les actions mutuelles des diverses parties se réduisent aux actions moléculaires	21
§ 4. Hypothèse sur la constitution des fluides homogènes	24
§ 5. Potentiel thermodynamique interne d'un système de fluides homogènes.	25
§ 6. Potentiel thermodynamique total.	29
§ 7. Tension superficielle au contact de deux fluides.	31
§ 8. Lemme de M. J. Bertrand.	32
§ 9. Problème fondamental de la Capillarité.	34

	Pages.
§ 10. Pression capillaire	40
§ 11. Théorie de l'ébullition	44
§ 12. Généralité des propositions précédentes	51

CHAPITRE III

Fusion et modifications allotropiques.

§ 1. Généralités.	52
§ 2. Fusion	55
§ 3. Modifications allotropiques	62
§ 4. Phénomènes de faux équilibres apparents et réels	66
§ 5. Vitesses de solidification et de transformation.	69

CHAPITRE IV

Dissociation.

§ 1. Généralités.	73
§ 2. Formule d'Athanasie Dupré.	80
§ 3. Calcul approché de la chaleur de formation.	83
§ 4. Formule de M. Hortsman	86

CHAPITRE V

Vaporisation d'un même corps pris sous deux états différents.

§ 1. Inégalité de tension des vapeurs émises par un même corps sous deux états différents. — Triple point	93
§ 2. Disposition des courbes de transformation au voisinage du triple point. — Règle de J. Moutier.	
§ 3. Formule de G. Kirchhoff	104
§ 4. Corps pris à une température très éloignée du triple point. — Phosphore blanc et phosphore rouge.	107
§ 5. Formule de M. Hortsman	113
§ 6. Du triple point considéré comme point de transition	117

LIVRE IV

LA CONTINUITÉ ENTRE L'ÉTAT LIQUIDE ET L'ÉTAT GAZEUX

CHAPITRE PREMIER

Le point critique.

	Pages.
§ 1. Préliminaires. — Notions relatives aux fonctions de deux variables réelles.	129
§ 2. Notion du point critique. — Premier principe de la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux, ou principe d'Andrews. . . .	138
§ 3. Représentation géométrique du principe d'Andrews	144
§ 4. Éléments critiques. — Vaporisation totale.	147
§ 5. Vaporisation sous volume constant.	157
§ 6. Influence de la pesanteur sur les phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique	162
§ 7. Influence de la viscosité sur les phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique	163
§ 8. Phénomènes capillaires au voisinage du point critique.	167

CHAPITRE II

Le principe de James Thomson et le théorème de Maxwell.

§ 1. Deuxième principe de la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux, ou principe de James Thomson	170
§ 2. L'isotherme théorique.	175
§ 3. L'isotherme pratique	179
§ 4. Le théorème de Maxwell	183
§ 5. Représentation géométrique du principe de James Thomson . . .	186

CHAPITRE III

L'équation de compressibilité des fluides.

§ 1. L'équation de compressibilité des fluides	192
§ 2. Détermination des éléments critiques	194
§ 3. L'équation réduite.	195
§ 4. Calcul de la tension de vapeur saturée et des volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée	197
§ 5. Les états correspondants	198

	Pages.
CHAPITRE IV	
Les chaleurs spécifiques des fluides.	203
CHAPITRE V	
Transformations adiabatiques des vapeurs saturées.	
§ 1. Application des équations générales de la Thermodynamique à un système formé de liquide et de vapeur saturée	208
§ 2. Variations des chaleurs spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée	211
§ 3. Étude calorimétrique complète d'un système saturé. — Méthode de M. E. Mathias	219
§ 4. Transformations adiabatiques d'un mélange de liquide et de vapeur saturée	223
§ 5. Vérifications expérimentales	230
§ 6. Formules approchées de Clausius	231

LIVRE V

DISSOCIATION DANS LES SYSTÈMES QUI RENFERMENT UN MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

CHAPITRE PREMIER

Lois relatives aux volumes spécifiques et aux chaleurs spécifiques des gaz parfaits.

§ 1. Loi d'Avogadro et d'Ampère	235
§ 2. Loi de Delaroche et Bérard	241
§ 3. Relation entre la chaleur spécifique d'un composé gazeux et les chaleurs spécifiques des gaz composants.	253

CHAPITRE II

Les mélanges de gaz parfaits.

§ 1. Définition d'un mélange de gaz parfaits	255
§ 2. Autre forme de la définition précédente.	265
§ 3. Objection à la définition précédente. — Paradoxe de J.-W. Gibbs.	267
§ 4. Loi du mélange des gaz et des vapeurs	269

CHAPITRE III

Dissociation dans les systèmes homogènes gazeux.

	Pages.
§ 1. Établissement de la condition d'équilibre	273
§ 2. Déplacement isothermique de l'équilibre	279
§ 3. Chaleur de formation sous volume constant	280
§ 4. Chaleur de formation sous pression constante	282
§ 5. Déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de pression.	284
§ 6. Emploi de la loi de Clausius et de la loi de Delaroche et Bérard .	287
§ 7. Influence de la température sur la dissociation sous volume constant	290
§ 8. Influence de la température sur la dissociation sous pression constante	292
§ 9. Dissociation dans le cas où les gaz composants sont en proportion équivalente	293

CHAPITRE IV

Densité d'une combinaison gazeuse dissociable.

§ 1. Vérifications expérimentales de la théorie précédente	296
§ 2. Variations des densités de vapeurs.	301

CHAPITRE V

Chaleurs spécifiques d'une combinaison gazeuse dissociable.

§ 1. Chaleur spécifique sous volume constant	312
§ 2. Chaleur spécifique sous pression constante	321
§ 3. Données expérimentales	324

CHAPITRE VI

Dissociation du carbamate d'ammoniaque et des composés analogues.

§ 1. Généralités.	327
§ 2. Équilibre à une température donnée.	332
§ 3. Chaleurs de formation	338
§ 4. Déplacement de l'équilibre par les variations de température . . .	341
§ 5. Emploi des lois de Clausius et de Delaroche et Bérard	344

CHAPITRE VII

Dissociation de l'acide sélénhydrique et des composés analogues.

	Pages.
§ 1. Généralités.	347
§ 2. Équilibre à une température donnée.	348
§ 3. Chaleurs de formation	349
§ 4. Déplacement de l'équilibre par les variations de température. . .	350
§ 5. Influence de la volatilité du composant solide ou liquide	351
§ 6. Formules simplifiées	353
§ 7. Variation des chaleurs de formation.	355
§ 8. Dissociation sous pression constante	356
§ 9. Dissociation sous volume constant.	356
§ 10. Vérifications expérimentales.	357
§ 11. Faux équilibres.	360
§ 12. Formules générales résumant le Livre V.	364
§ 13. Phénomènes de double décomposition.	367
Errata du Tome I.	370

COURS DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE

DUHEM (P.)

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Tomme I. Théorèmes généraux. Corps fluides, in-4 lith. de 370 p. 14 fr.
Appel de quelques principes de mécanique. Des déformations infiniment petites d'un corps. De la pression à l'intérieur d'un corps quelconque. — De l'équilibre des fluides. — Stabilité de l'équilibre des fluides. — Les équations de l'Hydrodynamique et la relation supplémentaire. — La détente adiabatique des fluides. — Le théorème de Lagrange et le potentiel des vitesses. — Les mouvements tourbillonnaires. — Les petits mouvements dans les fluides. — La propagation d'un petit mouvement dans un fluide. — Propagation d'un petit mouvement dans un autre; méthode d'Hugoniot. — Propagation d'un ébranlement quelconque dans un ébranlement quelconque. — Théorie des tuyaux sonores dans l'hypothèse des tranches. — Les ondes sphériques. — Deux sources sonores dans le même milieu; interférences; battements. — La réflexion et la réfraction du son. — Les sons propres d'un espace. — La résonance. — Le théorème de Helmholtz. — Les tuyaux ouverts; théorie de Helmholtz.

Tomme II. in-4 lith. 4891, 380 pages..... 14 fr.

L'équilibre des fils et des membranes. — Équilibre d'un fil tendu sur une surface. — Du mouvement des fils. — Les petits mouvements des fils. — Les vibrations des cordes. — De l'équilibre d'une membrane flexible. — Les surfaces à courbure moyenne nulle et les surfaces d'aire minima. — Équilibre d'une membrane en contact avec un fluide. — Les petits mouvements d'une membrane plane. — Les vibrations transversales des membranes planes. — Les petits mouvements d'une membrane tendue sur un cadre quelconque. — Définition des corps élastiques. Conditions de leur équilibre. — Les corps isotropes. — Comment a été établie la théorie de l'élasticité. — Les petits mouvements des corps élastiques isotropes.

Acoustique: Notions sur la théorie de l'oreille. — Le timbre des sons. — Les sons résultants.

The Scientific Bookstore of Mr
A. HERMANN

has all libraries of scientific works of all kinds, whatever may be their scope, and at least price.

We negotiate either verbally or by correspondence in France or in foreign countries.

We consequently place ourselves at the disposal of all persons who desire to exchange with us for such books as we have announced.

We also undertake to furnish books advertised by other Booksellers, and to supply at the lowest rates, French and foreign publications.

Any of our books in stock, may be sent to such persons as may express the desire to examine previously to a final purchase.

We request public libraries to propose to us such duplicate works as they may be able to dispose.

LA LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE
A. HERMANN

achète les bibliothèques scientifiques de tous genres, et quelle qu'en soit l'importance, au comptant.

Nous traitons par correspondance et nous nous rendons également en province et à l'étranger.

Nous sommes donc à la disposition des personnes qui auraient des livres à vendre ou qui désireraient faire des échanges avec les ouvrages annoncés par nous. Nous nous chargeons également de fournir les ouvrages annoncés par d'autres maisons et de procurer au plus juste prix les publications tant françaises qu'étrangères. Les ouvrages de *Notre Fonds* publiés par nous) sont envoyés en communication aux personnes qui désireraient les examiner avant de les acquérir définitivement.

Nous prions les bibliothèques publiques de nous proposer les ouvrages en double dont elles peuvent disposer.

Die Universitäts Buchhandlung
A. HERMANN

befasst sich hauptsächlich mit dem Ankauf wissenschaftlicher Bibliotheken jeder Grösse und jeder Art gegen Barzahlung.

Der Ankauf findet entweder auf brieflichem Wege oder nach Besichtigung an Ort und Stelle statt.

Mit bedeutendem Erfolge beehren wir auch seit langem den Umtausch von wissenschaftlicher Literatur gegen die in unseren Katalogen veröffentlichten Bücher, etc.

Alle wo auch immer angezeigten Collectionen, Werke, ect. des Inn- und Auslandes liefern wir zu den günstigsten Bedingungen.

Unsere eigenen Verlag senden wir auf Wunsch stets gerne zur Ansicht.

Wir bitten daher alle Herren Bibliothekare öffentlicher oder privater Bibliotheken, Gelehrte u. Bücherfreunde, die den Verkauf oder Umtausch von ganzen Bibliotheken, einzelnen Werken oder Duplikaten vorteilhaft vörführt zu sehen wünschen, sich vertragsvoll an unser Haus zu wenden.

DERNIÈRES PUBLICATIONS DE LA LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN.

- KENIGS.** — Développements nouveaux sur la Géométrie (leçons d'Aggrégation). 1892..... 10
- PAINLEVÉ.** — Leçons sur l'intégration des équations de la Mécanique. 1893..... 14
- PAINLEVÉ.** — Leçons sur le Colloïdement. 1895..... 6
- LOBATSCHEWSKY.** — Études géométriques sur la théorie des parallèles suivies de : **HELMHOLTZ.** — Sur les faits qui servent de base à la géométrie. 1893, in-8..... 3 f
- RIEMANN (B.).** — Sur les hypothèses fondamentales de la Géométrie. Ann. Houel. 1893, in-4..... 3 f
- BOLYAI (Jean).** — Géométrie absolue, indépendance de la vérité ou de la fausseté de l'axiome XI d'Euclide, trad. par J. Bolyai, 1895 in-8..... 4 f
- TERQUEM et DAMIEN.** — Introduction à la Mécanique expérimentale. Unités. — Calcul des erreurs. Centre des quatuor corps primitifs. Gr. in-8, 300 p., fig. 1888.....
- GOURSAT (E.).** — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre. 1891..... 12 f
- GOURSAT (E.).** — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre. Tome I. 1891..... 12 f
- POINCARÉ (H.).** — Les Équations de la Mécanique. Bibliothèque 1891 in-8..... 5 f
- FITZ-PATRICK et CHEVREL.** — Exercices d'Arithmétique qui se prêtent à J. TANNERY (Arithmétique et Théorie des Nombres — Récréations mathématiques). 1893..... 10 f
- HERMITE.** — Leçons sur les Fonctions des Variables Complexes. Théorie de fonctions d'une variable imaginaire et les surfaces elliptiques. 1891. 4^e édition..... 15 f
- DEMARTRES.** — Cours de Calcul Différentiel et Intégral. 1891 in-8..... 24 f
(Le Tome III : Équations différentielles aux dérivées partielles est vendu séparément 8 fr.)
- KENIGS (G.).** — Leçons de Cinématique théorique appliquées à des systèmes articulés, professées à la Faculté des Sciences de Paris. Notes de l'auteur et de MM. G. DARBOUX et GOURSAT. 1891. 500 pages..... 1. 1
- PAINLEVÉ (P.).** — Leçons sur la théorie analytique des équations différentielles, professées à Stockholm. Septembre 1891. Nouvelle édition. in-4. lith. 350 pages, 1897..... 8 f
- DARBOUX (G.).** — Sur une classe remarquable de courbes et de surfaces algébriques et sur la théorie des imaginaires. Paris, 1891..... 12 f
- BONNEL (L.).** — Les atomes et hypothèses de la Géométrie. 1897..... 4 f
- DELBŒUF (I.).** — La Géométrie euclidienne sans le postulat d'Euclide. Gr. in-8. 1897..... 4 f
- DUHEM (P.).** — Théorie thermodynamique de la viscosité du mouvement et des faux équilibres chimiques. Gr. in-8. 1896..... 8 f
- POINCARÉ (H.).** — Sur l'équilibre et le mouvement des mers. Gr. in-4° 1897..... 12 f

OUVRAGES SOUS PRESSE :

- KLEIN (F.).** — Conférences sur les Mathématiques, faites à l'occasion de l'exposition de Chicago, recueillies par A. ZIWET, et traduites par L. LAUGEL. Gr. in-8.
- GOURSAT (ED.).** — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du deuxième ordre à deux variables indépendantes.
- BALL (W.-W.).** — Créations mathématiques des temps passés et présents, ouv. trad. de l'Anglais sur la troisième éd. par J. FITZ-PATRICK.

La librairie scientifique A. HERMANN achète et échange les ouvrages et Bibliothèques scientifiques en toutes langues et répond avec plaisir aux demandes qui lui sont faites.

Tours. — Imprimerie des Sciences Poës