

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 12.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Deuxième Mémoire : LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS



LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

EN VENTE

à LILLE, à LA LIBRAIRIE GÉNÉRALE, rue Faidherbe, 11 et 13.

à PARIS, chez : GAUTHIER-VILLARS ET FILS, 55, quai des G^{ds}-Augustins.

— ALPH. PICARD, rue Bonaparte, 82.

— à LA LIBRAIRIE DU RECUEIL GÉNÉRAL DES LOIS ET DES
ARRÊTS. — L. LAROSE et FORCEL, éditeurs, 22, rue
Soufflot.

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 12.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES
Deuxième Mémoire : LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS



LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

Le Conseil Général des Facultés de Lille a ordonné l'impression de ce mémoire, le 26 Avril 1893.

L'impression a été achevée, chez GAUTHIER-VILLARS & FILS, en Septembre 1893.

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES

DEUXIÈME MÉMOIRE :

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS

PAR

P. DUHEM

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique
et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 12.



LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

—
1893

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS,

Par M. P. DUHEM,

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique
et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

INTRODUCTION.

Le présent Mémoire est consacré à l'étude des systèmes où se trouve un corps solide, liquide ou gazeux en présence d'un mélange fluide de ce corps et d'une autre substance; tels sont les systèmes formés par un sel solide en présence d'une dissolution du même sel dans un liquide; par une dissolution en présence du dissolvant congelé; par une dissolution d'un corps fixe dans un corps volatil en présence de la vapeur du dissolvant.

Les principes dont nous faisons usage sont ceux qui ont été posés par M. Gibbs dans son Ouvrage *Sur l'équilibre des substances hétérogènes*. Ici, comme dans plusieurs parties de son œuvre, l'illustre professeur de New Haven s'est contenté de poser les équations fondamentales, laissant à d'autres le soin d'en déduire le détail des conséquences.

Ce détail des conséquences, qui pénètre jusqu'au contact des faits d'expérience, mérite d'être examiné de près, car c'est lui qui intéresse surtout le physicien et le chimiste; c'est lui qui fournit les relations dont la vérification numérique contrôle la théorie, les explications minutieuses qui éclairent et fécondent les données de l'expérience.

Dès 1858, dans un Mémoire qui restera l'un des plus beaux

Fac. de Lille.

Tome III. — C. 1

monuments de son génie, G. Kirchhoff avait montré quelle était la puissance de la Thermodynamique dans l'analyse des phénomènes de dissolution; les lois qu'il a découvertes touchant la chaleur de dissolution des gaz et des sels sont aujourd'hui classiques; tous les Traités de Physique les reproduisent.

Malheureusement, la méthode employée par G. Kirchhoff n'était pas générale; une foule de questions posées par l'étude des dissolutions ne pourraient être traitées par cette méthode.

Il nous a donc paru désirable de prendre les principes posés par M. Gibbs pour point de départ d'une étude détaillée et approfondie des propriétés des dissolutions; c'est l'objet que, depuis plusieurs années, nous avons poursuivi dans un certain nombre de publications. Aujourd'hui, nous réunissons, dans ce Mémoire et dans celui qui lui fera suite, les résultats de nos recherches.

Les travaux, si féconds en idées nouvelles, de M. J.-H. Van't Hoff, ont vivement attiré l'attention vers les propriétés des solutions très diluées et, en particulier, vers un certain nombre de lois que l'expérience y trouve vérifiées, du moins d'une manière approchée; les recherches par là provoquées se soudent en bien des points avec celles qu'ont suggérées les hypothèses de M. Berthelot, de M. de Coppet, de M. Rüdorff, de M. Raoult, de M. Svante Arrhenius sur l'état des corps en dissolution. De là sont issus les remarquables travaux théoriques de M. Max Planck, de M. Ed. Riecke, de M. Nernst et d'une foule de physiciens sur les dissolutions infiniment étendues.

Nos recherches n'ont pas été poursuivies dans la même direction que celles dont nous venons de parler. Sans doute, nous n'avons voulu laisser de côté ni les propriétés des solutions très étendues, ni les diverses lois que M. Van't Hoff a si vivement éclairées en marquant l'analogie des corps très dilués avec les gaz parfaits; mais nous n'avons jamais traité les solutions diluées d'une manière directe; nous les avons toujours étudiées comme cas particuliers de dissolutions de concentration quelconque; nous n'avons jamais pris les lois approchées de M. Van't Hoff comme point de départ de notre analyse; nous nous sommes contenté de rechercher quelles simplifications elles apportaient aux résultats généraux, après que ces derniers avaient été établis et discutés.

Cette méthode est, croyons-nous, plus capable qu'aucune autre d'éclairer la théorie des dissolutions. En effet, en Physique, il ne suffit pas d'obtenir des lois et des formules; il est encore essentiel de connaître quelle part d'hypothèse, d'empirisme, d'approximation renferme chacune de ces lois et de ces formules. Il ne faut pas, par exemple, regarder comme une conséquence nécessaire de la Thermodynamique une formule dont la démonstration emploie non seulement les principes de la Thermodynamique, mais encore une loi expérimentale, exacte ou approchée, que l'on pourrait nier sans contredire à ces principes; il ne faut pas attribuer une rigueur absolue à une proposition établie en appliquant la loi de Mariotte à un gaz.

Nous avons cherché à éviter toute erreur de ce genre en marquant avec précision les approximations et les hypothèses secondaires qui pèsent sur chacune de nos propositions. Quant à la théorie de l'état des corps en dissolution, nous avons pensé que les diverses conceptions émises à ce sujet étaient encore trop problématiques pour que nous puissions en aborder l'examen dans cette publication, destinée à exposer ce que l'on sait de plus certain sur les dissolutions et les mélanges.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS.

§ I. — Rappel de quelques formules.

Nous commencerons par rappeler ici quelques-unes des formules que nous avons établies dans notre premier Mémoire.

Un mélange homogène des fluides 1, 2, ..., n , soumis à la pression constante Π et porté à la température absolue T , admet un potentiel thermodynamique total β , qui dépend des masses M_1, M_2, \dots, M_n , de la pression Π et de la température T [Chap. III, égalité (4)]

$$(1) \quad \beta = \beta(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

L'étude de la stabilité de l'équilibre d'un mélange montre que la forme quadratique [Chapitre V, (35)]

$$(8) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 f}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum_{i < j} \frac{\partial^2 f}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j,$$

dans laquelle les variables X_1, X_2, \dots, X_n sont arbitraires, est une forme définie positive. Cette condition exige, en particulier, que l'on ait

$$(9) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial M_1^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial M_2^2} > 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial M_n^2} > 0,$$

ou bien, en vertu des égalités (2),

$$(10) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} > 0, \quad \frac{\partial F_2}{\partial M_2} > 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial F_n}{\partial M_n} > 0.$$

Dans le cas d'un mélange de deux substances, on a

$$(11) \quad \frac{\partial F_1}{\partial s} < 0, \quad \frac{\partial F_2}{\partial s} > 0.$$

Imaginons qu'une cloison perméable au fluide 1, mais imperméable au fluide 2, sépare un volume v qui renferme un mélange de ces deux fluides d'un autre volume v' , qui renferme le fluide 1 à l'état de pureté; soit Π la pression en un point du volume v ; soit Π' la pression en un point du volume v' , soit $\Psi'_1(\Pi', T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du corps 1 à l'état de pureté; la condition d'équilibre est [Chap. IV, égalité (27)]

$$(12) \quad F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi', T),$$

condition qui peut encore s'écrire, en désignant par $u_1(\varpi, T)$ le volume spécifique du corps 1, sous la pression ϖ , à la température T [Chap. VII, égalité (29)],

$$(13) \quad \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} u_1(\varpi, T) d\varpi.$$

Si l'on néglige la compressibilité du fluide 1, l'égalité (13) deviendra [Chap. VII, égalité (30)]

$$(14) \quad \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = u_1(T) (\Pi - \Pi').$$

Cette relation donne une signification simple à la *pression osmotique* ($\Pi' - \Pi$).

Une autre dissolution d'un sel différent, ayant pour concentration s , et dans laquelle la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant est $\mathcal{F}_1(s, \Pi, T)$ sera *isotonique* à la précédente, si l'on a [Chap. VII, égalité (31)]

$$(15) \quad F_1(s, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(s, \Pi, T).$$

Telles sont les relations dont nous aurons à faire constamment usage dans la suite.

§ II. — Énoncé d'une loi approchée.

Supposons qu'un liquide, que nous désignerons par l'indice 0, ait, à la température T , sous la pression Π , dissous d'autres corps que nous désignerons par les indices 1, 2, ..., n . Soit M_0 la masse du dissolvant que renferme le mélange; soient M_1, M_2, \dots, M_n les masses des corps 1, 2, ..., n qui y sont dissous; soient $\varpi_1, \varpi_2, \dots, \varpi_n$ les poids moléculaires des corps 1, 2, ..., n . Nous dirons que *les corps 1, 2, ..., n appartiennent à une même série par rapport au dissolvant 0, si, quels que soient $M_0, M_1, M_2, \dots, M_n$, on a, EXACTEMENT OU APPROXIMATIVEMENT,*

$$(16) \quad \varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} = \dots = \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n},$$

égalités qui peuvent encore s'écrire, en vertu des identités

$$(16 \text{ bis}) \quad \frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i},$$

$$\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = \varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_0} = \dots = \varpi_n \frac{\partial F_n}{\partial M_0}.$$

Cette définition posée, nous pourrions énoncer la loi suivante (¹), dont les applications aux diverses propriétés des dissolutions sont constamment vérifiées par l'expérience :

(¹) P. DUHEM, *Sur quelques propriétés des dissolutions* (*Journal de Physique*, 2^e série, t. VII, p. 5; 1888).

Tous les corps qui peuvent se dissoudre dans un même dissolvant sont susceptibles de se ranger en un petit nombre de séries.

Qu'expriment les égalités (16), vérifiées par les divers corps d'une même série?

Supposons que, laissant constante la masse M_0 du dissolvant, nous fassions varier les masses M_1, M_2, \dots, M_n des corps dissous, mais de telle sorte que l'expression

$$\frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n}$$

demeure constante. Quelle sera la variation subie par la fonction F_0 ? Cette variation sera évidemment

$$dF_0 = \frac{\partial F_0}{\partial M_1} dM_1 + \frac{\partial F_0}{\partial M_2} dM_2 + \dots + \frac{\partial F_0}{\partial M_n} dM_n,$$

ou bien, en désignant par λ la valeur commune des quantités

$$\varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1}, \quad \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2}, \quad \dots, \quad \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n},$$

$$dF_0 = \lambda \left(\frac{1}{\varpi_1} dM_1 + \frac{1}{\varpi_2} dM_2 + \dots + \frac{1}{\varpi_n} dM_n \right),$$

quantité qui est égale à 0, puisque, par hypothèse,

$$\frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n} = \text{const.}$$

Nous pourrions donc, en donnant aux quantités

$$(17) \quad N_1 = \frac{M_1}{\varpi_1}, \quad N_2 = \frac{M_2}{\varpi_2}, \quad \dots, \quad N_n = \frac{M_n}{\varpi_n}$$

le nom de *nombre de molécules* des corps 1, 2, ..., n dissous dans la masse M_0 du dissolvant, dire que :

La fonction potentielle thermodynamique du dissolvant ne subit aucune variation lorsque, sans changer la masse du dissolvant, on remplace un certain nombre de molécules d'un corps dissous par un nombre égal de molécules d'un autre corps de la même série.

En particulier, nous pouvons énoncer la proposition suivante :

Avec un même dissolvant σ , formons n dissolutions contenant chacune un seul des corps $1, 2, \dots, n$, qui composent une même série par rapport à ce dissolvant. Dans toutes ces dissolutions, la fonction potentielle du dissolvant aura la même valeur si les concentrations de ces dissolutions sont entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous; ou, en d'autres termes, si, dans chacune de ces dissolutions, l'unité de masse du dissolvant renferme le même nombre de molécules du corps dissous.

Ce que nous venons de dire pour divers corps dissous qui appartiennent à la même série par rapport à un même dissolvant, nous pouvons le répéter textuellement pour des *dissolvants qui appartiennent à une même série par rapport à un même corps dissous*. Nous devons seulement remplacer la concentration (rapport de la masse du corps dissous à la masse du dissolvant) par l'inverse de la concentration (rapport de la masse du dissolvant à la masse du corps dissous). Nous pourrions donc énoncer la proposition suivante :

Avec n dissolvants $\sigma', \sigma'', \dots, \sigma^{(n)}$, qui appartiennent à la même série par rapport au corps dissous 1 , formons n dissolutions de ce corps 1 ; dans toutes ces dissolutions, la fonction potentielle du corps dissous aura la même valeur, si les concentrations $s', s'', \dots, s^{(n)}$ sont en raison inverse des poids moléculaires $\varpi'_0, \varpi''_0, \dots, \varpi_0^{(n)}$ des dissolvants.

Ainsi on aura

$$F'_1(s', \Pi, T) = F''_1(s'', \Pi, T) = \dots = F_1^{(n)}(s^{(n)}, \Pi, T),$$

si l'on a

$$(a) \quad \varpi'_0 s' = \varpi''_0 s'' = \dots = \varpi_0^{(n)} s^{(n)}.$$

On aura donc

$$\frac{\partial F'_1(s', \Pi, T)}{\partial s'} \partial s' = \frac{\partial F''_1(s'', \Pi, T)}{\partial s''} \partial s'' = \dots = \frac{\partial F_1^{(n)}(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}} \partial s^{(n)}.$$

si l'on a à la fois les égalités (a) et les égalités

$$(b) \quad \varpi'_0 \delta s' = \varpi''_0 \delta s'' = \dots = \varpi_0^{(n)} \delta s^{(n)}.$$

On a donc, moyennant les égalités (a),

$$(c) \quad \frac{1}{\varpi'_0} \frac{\partial F'_1(s', \Pi, T)}{\partial s'} = \frac{1}{\varpi''_0} \frac{\partial F''_1(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = \dots = \frac{1}{\varpi_0^{(n)}} \frac{\partial F_1^{(n)}(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}}.$$

Mais on a

$$(d) \quad s^{(i)} \frac{\partial F_1^{(i)}(s^{(i)}, \Pi, T)}{\partial s^{(i)}} + \frac{\partial F_0^{(i)}(s^{(i)}, \Pi, T)}{\partial s^{(i)}} = 0.$$

Les égalités (a), (c), (d) donnent, pour divers dissolvants qui forment une même série par rapport au corps dissous,

$$\frac{\partial F'_0(s', \Pi, T)}{\partial s'} = \frac{\partial F''_0(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = \dots = \frac{\partial F_0^{(n)}(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}},$$

pourvu que les égalités (a) soient vérifiées.

Trois corps, A, B, C, peuvent se mélanger deux à deux. Je suppose, en premier lieu, que les corps A et B appartiennent à une même série par rapport au corps C; on a alors, en vertu des égalités (16),

$$(18) \quad \varpi_A \frac{\partial F_C}{\partial M_A} = \varpi_B \frac{\partial F_C}{\partial M_B}.$$

Je suppose, en second lieu, que les corps B et C appartiennent à une même série par rapport au corps A; on a alors, en vertu des mêmes égalités (16),

$$(19) \quad \varpi_B \frac{\partial F_A}{\partial M_B} = \varpi_C \frac{\partial F_A}{\partial M_C}.$$

Si l'on observe que l'on a

$$\frac{\partial F_A}{\partial M_C} = \frac{\partial F_C}{\partial M_A},$$

on pourra déduire des égalités (18) et (19) l'égalité

$$\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial M_B} = \varpi_C \frac{\partial F_C}{\partial M_B}.$$

Celle-ci, comparée aux égalités (16 bis), montre que les deux

corps A et C appartiennent à une même série par rapport au dissolvant B.

On peut donc énoncer le théorème suivant :

Trois corps, A, B, C, sont miscibles deux à deux.

Par rapport au dissolvant C, les corps A et B appartiennent à une même série; par rapport au dissolvant A, les corps B et C appartiennent à une même série.

Dans ces conditions, on est assuré que, par rapport au dissolvant B, les corps A et C appartiennent à une même série.

D'après les recherches de M. Raoult, dont il sera fait mention au Chapitre III, l'acide acétique et l'acide formique appartiennent à une même série par rapport à la benzine; la benzine et l'acide formique appartiennent à la même série par rapport à l'acide acétique; donc l'acide acétique et la benzine doivent appartenir à la même série par rapport à l'acide formique; c'est ce que confirment les expériences de M. Raoult.

§ III. — Application de la loi précédente aux phénomènes osmotiques.

Soient n corps 1, 2, . . . , n . Prenons de ces corps des masses M_1, M_2, \dots, M_n , qui soient entre elles comme les poids moléculaires $\varpi_1, \varpi_2, \dots, \varpi_n$:

$$\frac{M_1}{\varpi_1} = \frac{M_2}{\varpi_2} = \dots = \frac{M_n}{\varpi_n}.$$

Dissolvons ces n corps dans n masses égales à M_0 d'un même dissolvant; nous aurons n dissolutions, dont les concentrations

$$s_1 = \frac{M_1}{M_0}, \quad s_2 = \frac{M_2}{M_0}, \quad \dots, \quad s_n = \frac{M_n}{M_0}$$

seront entre elles comme les poids moléculaires $\varpi_1, \varpi_2, \dots, \varpi_n$:

$$\frac{s_1}{\varpi_1} = \frac{s_2}{\varpi_2} = \dots = \frac{s_n}{\varpi_n}.$$

Si ces corps appartiennent tous à la même série par rapport au dissolvant 0, nous aurons

$$F_0(s_1, \text{II}, \text{T}) = F_0(s_2, \text{II}, \text{T}) = \dots = F_0(s_n, \text{II}, \text{T}).$$

Donc, d'après l'égalité (15), ces n dissolutions seront isotoniques à toute température et sous toute pression.

Si donc n corps appartiennent à la même série par rapport à un même dissolvant, les dissolutions obtenues en mêlant à l'unité de masse du dissolvant un même nombre de molécules de ces divers corps sont isotoniques entre elles.

M. H. de Vries (1) a trouvé ainsi que, si l'on formait des solutions aqueuses de sucre de canne, de sucre de canne inverti, d'acide malique, d'acide tartrique, d'acide citrique, dont les concentrations fussent entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous, ces concentrations étaient sensiblement isotoniques entre elles; le sucre de canne, le sucre de canne inverti, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide tartrique forment donc une même série par rapport à l'eau prise comme dissolvant.

Le même auteur a montré que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium, le bromure de potassium, l'iode de potassium, le nitrate sodique, le nitrate potassique, l'acétate potassique et le citrate monopotassique formaient une même série par rapport à l'eau prise comme dissolvant; mais cette série est distincte de la précédente. En mêlant à une même masse d'eau un même nombre de molécules de sucre de canne ou de chlorure de sodium, on obtient deux dissolutions qui ne sont ni exactement ni approximativement isotoniques.

Le carbonate de potasse, le sulfate de potasse, le métaphosphate de potasse forment une troisième série.

§ IV. — Solutions diluées.

Considérons, pour un mélange déterminé des corps 0 et 1, la quantité

$$F_0(s, \Pi, T),$$

et faisons l'HYPOTHÈSE SUIVANTE :

(1) H. DE VRIES, *Eine methode zur Analyse der Turgorkraft (Pringsheim's Jahrbücher, XIV)*.

Pour les valeurs de s voisines de 0, les quantités

$$\frac{\partial F_0(s, \Pi, T)}{\partial s}, \quad \frac{\partial^2 F_0(s, \Pi, T)}{\partial s^2}$$

ont des valeurs finies.

Pour la valeur 0 de s , nous savons que la fonction $F_0(s, \Pi, T)$ se réduit à $\Psi'_0(\Pi, T)$.

Nous aurons donc, pour les valeurs très petites de s ,

$$(20) \quad F_0(s, \Pi, T) - \Psi'_0(\Pi, T) = \varphi(\Pi, T)s,$$

en posant

$$(21) \quad \varphi(\Pi, T) = \left[\frac{\partial F_0(s, \Pi, T)}{\partial s} \right]_{s=0}.$$

Soit $P = \Pi' - \Pi$ la pression osmotique relative à la dissolution diluée dont s est la concentration. L'égalité (15), dans laquelle est négligée la compressibilité du dissolvant pur, jointe à l'égalité (20), donnera

$$(22) \quad u_0(T)P = -\varphi(\Pi, T)s.$$

L'égalité

$$F_0 = \frac{\partial}{\partial M_0} \mathcal{J}(M_0, M_1, \Pi, T)$$

donne

$$(23) \quad \frac{\partial F_0}{\partial \Pi} = \frac{\partial^2}{\partial M_0 \partial \Pi} \mathcal{J}(M_0, M_1, \Pi, T).$$

Mais

$$\frac{\partial \mathcal{J}(M_0, M_1, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (M_0 + M_1) \sigma(s, \Pi, T),$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique de la dissolution de concentration s , à la température T , sous la pression Π . On a $s = \frac{M_1}{M_0}$ et, par conséquent,

$$\frac{\partial s}{\partial M_0} = -\frac{M_1}{M_0^2} = -\frac{s}{M_0}.$$

L'égalité précédente donne donc sans peine

$$\frac{\partial^2 \mathcal{J}(M_0, M_1, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial M_0} = (1+s) \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

ou bien, en vertu de l'égalité (23),

$$\frac{\partial F_0(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (1 + s) \sigma(s, \Pi, T) - s(1 + s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Cette égalité, à son tour, donne

$$\frac{\partial^2 F_0(s, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial s} = -2s \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - s(1 + s) \frac{\partial^2 \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s^2}.$$

Dans cette égalité, faisons $s = 0$; le premier membre devient $\frac{\partial \varphi(\Pi, T)}{\partial \Pi}$, tandis que le second se réduit à 0; on a donc

$$(24) \quad \frac{\partial \varphi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

La fonction φ dépend seulement de la température T , en sorte que l'égalité (22) devient

$$(25) \quad P = - \frac{\varphi(T)}{u_0(T)} s.$$

A une température donnée, la pression osmotique relative à une solution très diluée de nature donnée est proportionnelle à la concentration de la dissolution.

Cette conséquence de l'hypothèse indiquée au début de ce paragraphe est vérifiable par l'expérience.

M. Pfeffer (1) a trouvé que cette loi s'accordait avec les résultats des observations qu'il a faites sur les dissolutions du sucre de canne. Voici, en effet, ces résultats :

| s . | P (en millimètres de mercure). | $\frac{P}{s}$. |
|--------|-------------------------------------|-----------------|
| 0,01 | 535 | 53500 |
| 0,02 | 1016 | 50800 |
| 0,0274 | 1518 | 55400 |
| 0,04 | 2082 | 52100 |
| 0,06 | 3075 | 51300 |

(1) PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*. Leipzig, 1877.

§ V. — Loi de Gay-Lussac pour les corps dissous
(Loi de Van't Hoff).

M. J. H. Van't Hoff (1) a énoncé une proposition générale, relative aux solutions diluées. Cette proposition, il a cherché à la démontrer théoriquement; mais nous verrons plus loin que la démonstration qu'il en a donnée ne peut être admise; nous regarderons donc cette proposition comme une loi que, *dans un grand nombre de cas*, l'expérience vérifie, *au moins d'une manière approchée*; nous ne regarderons cette loi ni comme universelle, ni comme rigoureusement exacte.

Cette loi peut s'énoncer de la manière suivante :

La fonction $\varphi(T)$ est proportionnelle à la température absolue T.

La fonction $\varphi(T)$ étant essentiellement négative, en vertu de sa définition donnée par l'égalité (21) et de la première des inégalités (11), nous pouvons exprimer cette proposition par l'égalité

$$(26) \quad \varphi(T) = -KT,$$

K étant une constante positive.

Moyennant cette égalité (26), l'égalité (25) deviendra

$$(27) \quad P = \frac{K}{u_0(T)} Ts.$$

Les variations que le volume spécifique $u_0(T)$ du dissolvant éprouve lorsque la température varie sont, en général, très faibles. Si nous regardons ces variations comme négligeables, nous arrivons à la loi suivante :

Pour les dissolutions très diluées qui suivent la loi de Van't

(1) J. H. VAN'T HOFF, *L'équilibre chimique dans les systèmes dissous ou gazeux à l'état dilué* (Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, t. XX, p. 239; 1885). — *Lois de l'équilibre chimique dans l'état gazeux ou dissous* (Köngl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet XXI, n° 17, 1886). — *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen* (Zeitschrift für physikalische Chemie, t. 1, p. 9; 1887).

Les égalités (29) et (30) nous montrent que l'on a

$$\varphi_1(\mathbf{T})s_1 = \varphi_2(\mathbf{T})s_2 = \dots = \varphi_n(\mathbf{T})s_n,$$

pourvu que les concentrations s_1, s_2, \dots, s_n vérifient les égalités (28); en d'autres termes, que l'on a

$$\varpi_1 \varphi_1(\mathbf{T}) = \varpi_2 \varphi_2(\mathbf{T}) = \dots = \varpi_n \varphi_n(\mathbf{T}).$$

Si l'on considère divers corps formant une même série par rapport au dissolvant, les fonctions $\varphi(\mathbf{T})$ qui correspondent à ces corps ont des valeurs inversement proportionnelles aux poids moléculaires de ces corps.

Cette proposition, jointe à l'égalité (26), permet d'écrire

$$(31) \quad \mathbf{K} = \frac{k}{\varpi},$$

ϖ étant le poids moléculaire du corps dissous, et k une constante, positive comme \mathbf{K} , et qui a sensiblement la même valeur pour tous les corps d'une même série par rapport au dissolvant.

Nous allons, pour nous conformer aux notations de M. J. H. Van't Hoff, remplacer la constante k par une autre constante i , définie de la manière suivante.

Considérons un gaz parfait, de masse \mathbf{M} , soumis à la pression Π et porté à la température \mathbf{T} : il occupe le volume \mathbf{V} , et l'on a (¹)

$$(32) \quad \Pi \mathbf{V} = \frac{i \Sigma}{\alpha \varpi} \mathbf{RMT},$$

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression;

ϖ étant le poids moléculaire du gaz considéré (égal à 2 pour l'hydrogène);

α étant son atomicité (égale à 2 pour l'hydrogène);

enfin \mathbf{R} étant une constante qui a la même valeur pour tous les gaz parfaits.

(¹) P. DUHEM. *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits*, Chap. I, égalités (12) et (23) (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. II, n° 8; 1892).

Nous pouvons poser

$$(33) \quad k = 2 \Sigma R i,$$

i étant une constante positive qui a la même valeur pour tous les corps d'une même série par rapport au dissolvant.

Les égalités (26), (31) et (32) nous donneront alors

$$(34) \quad \varphi(T) = - \frac{2 \Sigma}{\omega_1} R i T,$$

et les égalités (27), (31) et (32) nous donneront

$$(35) \quad P = \frac{2 \Sigma R i}{\omega_1} \frac{T}{u_0(T)} s.$$

Cette dernière égalité peut se transformer.

Soit M_0 la masse du dissolvant; soit M la masse du sel dissous; nous avons

$$s = \frac{M}{M_0}.$$

Le produit $M_0 u_0(T)$ est le volume occupé, à la température T , par la masse M_0 du dissolvant pur; si la dissolution est infiniment diluée, ce volume diffère infiniment peu du volume V de la dissolution; on peut donc écrire

$$V = M_0 u_0(T).$$

Moyennant ces relations, l'égalité (35) devient

$$(36) \quad PV = \frac{2 \Sigma i}{\omega_1} RMT.$$

Cette égalité (36), relative aux *dissolutions infiniment diluées qui suivent la loi de Van't Hoff*, est, de tout point, semblable à l'égalité (32), relative aux gaz parfaits.

Le volume V , occupé par la masse M de gaz, est remplacé par le volume V du liquide au sein duquel la masse M de sel est disséminée.

La pression Π supportée par le gaz est remplacé par la pression osmotique P relative à la dissolution.

La constante i est analogue au double de l'inverse de l'atomicité du gaz $\left(\frac{a}{\alpha}\right)$.

On comprend dès lors que, pour faire ressortir cette analogie, M. Van't Hoff ait nommé : *loi de Gay-Lussac relative aux solutions diluées* la loi que nous venons d'examiner.

La constante i a sensiblement la même valeur pour tous les corps d'une même série par rapport à un même dissolvant. Nous dirons que *des corps appartiennent à la série normale par rapport à un dissolvant donné, si, pour ces corps, la constante i est égale à 1*.

M. Pfeffer (1) a déterminé avec beaucoup de soin, à diverses températures, la pression osmotique d'une solution de sucre de canne de concentration

$$s = 0,01.$$

Chacune de ces déterminations fournit, en vertu de l'égalité (35), une détermination de i . Voici le tableau des valeurs de i ainsi déterminées :

| T. | P (en millimètres de mercure). | i . |
|-------|-----------------------------------|-------|
| 279,8 | 505 | 1 |
| 286,7 | 525 | 1,01 |
| 287,2 | 510 | 0,99 |
| 278,5 | 520 | 1 |
| 295 | 548 | 1,03 |
| 305 | 544 | 0,99 |
| 309 | 567 | 1,02 |

On voit donc que, pour le sucre de canne dissous dans l'eau, la valeur de i est sensiblement égale à l'unité. Le sucre de canne dissous dans l'eau appartient à la série normale, et il en est de même de tous les corps de la même série.

Envisageons n dissolvants $o', o'', \dots, o^{(n)}$ de la même série par rapport au corps dissous 1. Soient $i', i'', \dots, i^{(n)}$ les valeurs de la constante i pour les n solutions que l'on peut former avec le corps 1 et ces n dissolvants. Les égalités (21) et (34) nous donne-

(1) PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*, p. 85. Leipzig, 1877.

rout, pour des solutions infiniment diluées,

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial F'_0(s', \Pi, T)}{\partial s'} &= - \frac{2 \Sigma R}{\varpi_1} i' T, \\ \frac{\partial F''_0(s'', \Pi, T)}{\partial s''} &= - \frac{2 \Sigma R}{\varpi_1} i'' T, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial F_0^{(n)}(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}} &= - \frac{2 \Sigma R}{\varpi_1} i^{(n)} T. \end{aligned} \right.$$

Mais les dissolvants o' , o'' , . . . , $o^{(n)}$ appartiennent, par hypothèse, à la même série par rapport au corps 1. On doit donc avoir (§ II)

$$(38) \quad \frac{\partial F'_0(s', \Pi, T)}{\partial s'} = \frac{\partial F''_0(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = \dots = \frac{\partial F_0^{(n)}(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}},$$

pourvu que l'on ait

$$(39) \quad \varpi'_0 s' = \varpi''_0 s'' = \dots = \varpi_0^{(n)} s^{(n)}.$$

Rien n'empêche de satisfaire à ces équations (39), en supposant les solutions infiniment diluées; dans ce cas, les égalités (38) devront être compatibles avec les égalités (37), ce qui exigera que l'on ait

$$(40) \quad i' = i'' = \dots = i^{(n)}.$$

Ainsi, si n dissolvants appartiennent à une même série par rapport à un même corps dissous, les n dissolutions formées avec ces n dissolvants et ce corps dissous ont des coefficients i égaux entre eux.

CHAPITRE II.

DISSOLUTION DES SELS.

§ I. — Dissolutions saturées et non saturées.

Une dissolution renferme une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de corps dissous, en sorte que $s = \frac{M_2}{M_1}$ est la concentra-

tion de la dissolution; le système renferme, en outre, une masse m_2 du corps susceptible d'entrer en dissolution, mais séparé de la dissolution. Pour abrégér, nous nommerons ce dernier *le sel solide*; cependant, ce mot devra être regardé comme une simple notation. Ce corps pourra n'être ni un sel, ni un solide.

Le système est soumis à la pression constante Π et porté à la température T ; il admet, dans ces conditions, un potentiel thermodynamique total, qui peut s'écrire

$$\Phi = \int (M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T),$$

Ψ'_2 étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du sel solide, sous la pression Π , à la température T .

Supposons qu'une variation infiniment petite se produise dans la composition du système; Φ éprouvera une variation

$$\delta\Phi = \frac{\partial}{\partial M_2} \int (M_1, M_2, \Pi, T) \delta M_2 + \Psi''_2(\Pi, T) \delta m_2.$$

D'après nos notations habituelles,

$$\frac{\partial}{\partial M_2} \int (M_1, M_2, \Pi, T) = F_2(s, \Pi, T);$$

en outre,

$$\delta M_2 + \delta m_2 = 0.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(1) \quad \delta\Phi = [F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)] \delta M_2.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a l'égalité

$$(2) \quad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0.$$

Dans ce cas, quel que soit δM_2 , l'égalité (1) donne $\delta\Phi = 0$; il y a équilibre entre le sel solide et la dissolution.

2° On a l'inégalité

$$(3) \quad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) < 0.$$

Dans ce cas, d'après l'égalité (1), $\delta\Phi$ est de signe contraire à δM_2 . Mis en présence de la dissolution, le sel solide doit se dis-

soudre au moins partiellement; le sel contenu dans la dissolution ne peut se précipiter.

3° On a l'inégalité

$$(4) \quad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) > 0.$$

Dans ce cas, d'après l'égalité (1), $\delta\Phi$ est de même signe que δM_2 . Une partie du sel contenu dans la dissolution doit se précipiter; le sel solide, mis en présence de la dissolution, ne s'y peut dissoudre.

Lorsque la pression Π et la température T sont données, il existe *au plus* une valeur de la concentration s pour laquelle l'égalité (2) puisse être satisfaite. Supposons, en effet, qu'elle puisse être vérifiée pour deux valeurs distinctes, s et s' , de la concentration; nous devrions avoir

$$F_2(s, \Pi, T) = F_2(s', \Pi, T).$$

Mais nous savons [Chap. I, inégalités (11)] que l'on a constamment

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial s} F_2(s, \Pi, T) > 0.$$

L'égalité précédente ne peut donc être vérifiée si les deux valeurs s et s' de la concentration sont distinctes.

Considérons des valeurs de la pression Π et de la température T pour lesquelles l'égalité (2) puisse être vérifiée. D'après ce que nous venons de démontrer, la concentration s , définie par l'équation (2), sera une fonction uniforme de Π et de T

$$(6) \quad s = S(\Pi, T).$$

Une dissolution qui présente cette concentration sera dite *saturée sous la pression Π , à la température T* . Dans les mêmes conditions de température et de pression, une dissolution sera *non saturée*, si la concentration s est inférieure à $S(\Pi, T)$; elle sera dite *sursaturée*, si la concentration s est supérieure à $S(\Pi, T)$.

L'inégalité (5) montre que l'on a, pour toute solution non saturée,

$$F_2(s, \Pi, T) < F_2(S, \Pi, T)$$

et, pour toute solution sursaturée,

$$F_2(s, \Pi, T) > F_2(S, \Pi, T).$$

Comme, par définition,

$$F_2(S, \Pi, T) = \Psi'_2(\Pi, T),$$

on voit que l'inégalité (3) est vérifiée par toute solution non saturée, et l'inégalité (4) par toute solution sursaturée.

Donc, sous une pression donnée, à une température donnée :

Il y a équilibre entre le sel solide et une dissolution saturée.

En présence d'une dissolution non saturée, le sel solide se dissout partiellement; le sel que renferme la dissolution ne peut se précipiter.

D'une dissolution sursaturée, le sel dissous se précipite partiellement; en présence d'une telle dissolution, le sel solide ne peut se dissoudre.

On sait, depuis très longtemps, que l'expérience concorde avec ces lois, sauf en un point : une dissolution sursaturée peut être conservée indéfiniment sans qu'elle donne lieu à aucune précipitation, pourvu qu'elle ne soit pas mise en contact avec un fragment du sel solide; l'équilibre d'une telle dissolution est ce que nous avons appelé ailleurs ⁽¹⁾ un *faux équilibre*. Nous avons mis en évidence, dans le Mémoire précédent ⁽²⁾, l'hypothèse simplificatrice qu'il faudrait supprimer pour faire disparaître cette contradiction entre la théorie et l'expérience.

Ce qui précède montre déjà que l'équilibre entre un sel solide et sa dissolution saturée est *stable* sous une pression constante et à une température constante. On peut s'en assurer directement; l'égalité (1) donne, en effet,

$$\delta^2\Phi = \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_2} (\delta M_2)^2.$$

(1) P. DUHEM, *Introduction à la Mécanique chimique*, Chap. XII. Gand, 1892.

(2) P. DUHEM, *Dissolutions et mélanges, premier Mémoire : L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. III, p. B.15; 1893).

Or

$$\frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1}.$$

On a donc

$$\delta^2 \Phi = \frac{1}{M_1} \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta M_2)^2,$$

quantité toujours positive en vertu de l'inégalité (5). Par conséquent, l'égalité (2) correspond à un *minimum* du potentiel thermodynamique sous pression constante et définit un état d'équilibre stable.

La condition d'équilibre (2) est un cas particulier d'une condition plus générale donnée par M. Gibbs.

§ II. — Déplacement de l'équilibre par la pression.

Nous allons chercher comment la fonction $S(\Pi, T)$, qui représente la concentration de la dissolution saturée sous la pression Π , à la température T , varie avec la température et la pression.

Par définition de $S(\Pi, T)$, on a *identiquement*

$$(7) \quad F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T) = 0.$$

Cette identité nous donne

$$(8) \quad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

Considérons un système formé d'une dissolution, de masse $M_1 + M_2$, et d'une masse M_2 de sel solide. Son potentiel thermodynamique total sera

$$\Phi = \int(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T).$$

Son volume sera

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial \Pi} = \frac{\partial \int(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi} + m_2 \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Si une masse infiniment petite du sel entre en dissolution, ce volume croîtra de

$$\delta V = \left[\frac{\partial^2 \int(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial M_2} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} \right] \delta M_2,$$

quantité qui, en vertu de l'égalité

$$\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} = F_2(s, \Pi, T),$$

peut encore s'écrire

$$\delta V = \left[\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} \right] \delta M_2.$$

Désignons par $\psi(s, \Pi, T) \delta M_2$ l'accroissement que subit le volume du système lorsqu'une masse δM_2 de sel quitte l'état solide pour se mêler à une dissolution de concentration s , sous la pression Π , à la température T . L'égalité précédente nous permettra d'écrire

$$(9) \quad \psi(s, \Pi, T) = \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

On peut donner à $\psi(s, \Pi, T)$ une forme plus explicite.

Nous avons, en effet,

$$(10) \quad \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = v_2(\Pi, T),$$

$v_2(\Pi, T)$ étant le volume spécifique du sel solide, sous la pression Π , à la température T .

D'autre part, $\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi}$ est le volume d'une dissolution formée par une masse M_1 de dissolvant, et par une masse M_2 de sel, sous la pression Π , à la température T , en sorte que nous pouvons écrire

$$\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (M_1 + M_2) \sigma(s, \Pi, T),$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique d'une dissolution de concentration s , sous la pression Π , à la température T ; cette égalité donne

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial M_2} = \sigma(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_2}.$$

Les égalités

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} &= F_2(s, \Pi, T), \\ s &= \frac{M_2}{M_1}, \quad \frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1} \end{aligned}$$

permettent dès lors d'écrire

$$(11) \quad \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) + (1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Les égalités (9), (10), (11) permettent d'écrire

$$(12) \quad \psi(s, \Pi, T) = \sigma(s, \Pi, T) + (1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - v_2(\Pi, T).$$

Les égalités (8) et (9) permettent d'écrire

$$(13) \quad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} + \psi(S, \Pi, T) = 0,$$

ce que l'égalité (13) permet encore d'écrire

$$(14) \quad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} + \sigma(S, \Pi, T) + (1+S) \frac{\partial \sigma(S, \Pi, T)}{\partial S} - v_2(\Pi, T) = 0.$$

Si nous tenons compte de l'inégalité (5), l'égalité (13) nous apprend que $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ et $\psi(S, \Pi, T)$ sont deux quantités de signes contraires; en sorte que nous pouvons énumérer les propositions suivantes :

Si, sous une pression donnée et à une température donnée, le passage d'une masse infiniment petite de sel de l'état solide à l'état dissous, au sein d'une solution saturée, fait croître le volume du système, la solubilité du sel diminuera lorsqu'on fera croître la pression en maintenant constante la température.

Si, sous une pression donnée et à une température donnée, le passage d'une masse infiniment petite de sel de l'état solide à l'état dissous, au sein d'une dissolution saturée, fait décroître le volume du système, la solubilité du sel croîtra lorsqu'on fera croître la pression en maintenant constante la température.

Ces théorèmes sont des conséquences de la loi générale du déplacement de l'équilibre par la pression. M. F. Braun (1), qui

(1) F. BRAUN, *Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen* (Wiedemann's Annalen, t. XXX, p. 250; 1887).

les a signalés le premier, a montré que les données relatives aux solutions salines, jointes à ces théorèmes, permettaient d'énoncer les propositions suivantes :

Un accroissement de pression transforme une dissolution saturée de chlorure d'ammonium en une dissolution sursaturée.

Au contraire, un accroissement de pression augmente la solubilité de l'alun et du sulfate de soude à 10 molécules d'eau.

Quant au chlorure de sodium, la dissolution de ce sel dans une dissolution saturée est accompagnée d'une diminution de volume tant que la pression est inférieure à 1530^{atm} environ; au delà, le même phénomène entraîne un accroissement de volume; donc, tant que la pression est inférieure à 1530^{atm}, un accroissement de pression entraîne un accroissement de la solubilité du chlorure de sodium; l'inverse a lieu lorsque la pression surpasse 1530^{atm}.

Tous ces résultats ont été expérimentalement vérifiés par M. F. Braun.

§ III. — Déplacement de l'équilibre par la température.

Reprenons l'identité (7).

Elle nous donne

$$(15) \quad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} = \sigma.$$

Considérons le système qui renferme une masse M_2 de sel dissoute dans une masse M_1 de dissolvant, et, en outre, une masse m_2 de sel solide. Sous la pression constante Π , à la température constante T , son potentiel thermodynamique total a pour valeur

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T),$$

et son entropie Σ a pour valeur

$$\Sigma = - \frac{1}{E} \frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \frac{1}{E} \left[\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} + m_2 \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

Si une masse δM_2 de sel se dissout, cette entropie subit un ac-

croissement

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta\Sigma &= \frac{1}{E} \left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial^2 J(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T \partial M_2} \right] \delta M_2 \\ &= \frac{1}{E} \left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial T} \right] \delta M_2. \end{aligned} \right.$$

D'autre part, la dissolution d'une masse δM_2 de sel dans une dissolution de concentration s , sous la pression Π , à la température T , absorbe une quantité $L(s, \Pi, T) \delta M_2$ de chaleur, L étant la *chaleur de dissolution* dans les conditions indiquées. Si la dissolution est saturée, s devient une simple fonction de Π et de T , $S(\Pi, T)$; il en est de même de la quantité L . Posons

$$(17) \quad \Lambda(\Pi, T) = L[s(\Pi, T), \Pi, T].$$

$\Lambda(\Pi, T)$ sera la *chaleur de dissolution* EN SOLUTION SATURÉE, sous la pression Π , à la température T .

Comme il y a équilibre dans un système où le sel solide se trouve en présence de sa solution saturée, on a

$$(18) \quad \Lambda(\Pi, T) \delta M_2 = T \delta\Sigma.$$

Les égalités (16), (17), (18) donnent

$$(18 \text{ bis}) \quad \frac{E \Lambda(\Pi, T)}{T} = \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T},$$

égalité qui, jointe à l'égalité (15), donne

$$(19) \quad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{E}{T} \Lambda(\Pi, T).$$

En vertu de l'inégalité (5), cette égalité (19) montre que $\frac{\partial S}{\partial T}$ et $\Lambda(\Pi, T)$ sont de même signe.

Si la chaleur de dissolution d'un sel EN SOLUTION SATURÉE est positive, cas auquel la dissolution EN SOLUTION SATURÉE absorbe de la chaleur, la solubilité du sel augmente avec la température, la pression étant maintenue constante.

Si la chaleur de dissolution d'un sel EN SOLUTION SATURÉE est négative, cas auquel la dissolution en SOLUTION SATURÉE dégage de la chaleur, la solubilité du sel diminue lorsque la

température augmente, la pression étant maintenue constante.

Pour la plupart des sels, la chaleur de dissolution en solution saturée est positive; aussi la solubilité de la plupart des sels croît-elle avec la température. Il est surtout intéressant de considérer les cas, peu nombreux, où la solubilité du sel décroît lorsque la température croît.

Tel est le cas du sulfate de sodium anhydre, tel qu'on l'obtient au-dessus de 23°. Ce sel est d'autant moins soluble que la température est plus élevée; aussi sa chaleur de dissolution en solution saturée est-elle négative (1).

L'hydrate de chaux, le sulfate de cérium présentent des phénomènes analogues; l'orthobutyrate calcique à 1 molécule d'eau d'hydratation a une solubilité qui décroît lorsque la température s'élève, jusqu'au voisinage de 60°; au delà de 60°, sa solubilité croît avec la température. Pour ce sel, $\Lambda(\Pi, T)$ doit être négatif aux températures inférieures à 60°, et positif aux températures supérieures à 60°; MM. Chancel et Parmentier (2) ont vérifié la première partie de cette conclusion.

L'isobutyrate calcique à 5 molécules d'eau est d'autant plus soluble que la température est plus élevée. Pour ce sel, la quantité $\Lambda(\Pi, T)$ doit être positive. C'est, en effet, ce que M. Le Chatelier (3) a trouvé dans ses expériences, tandis que MM. Chancel et Parmentier (4) arrivaient à la conclusion opposée; mais le résultat obtenu par ces derniers expérimentateurs est inadmissible, puisqu'il contredit à la loi du déplacement de l'équilibre par la température.

Imaginons qu'une dissolution de concentration S soit saturée à

(1) PAUCHON, *Sur le maximum de solubilité du sulfate de soude* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1555; 1883).

(2) CHANCEL et PARMENTIER, *Sur l'orthobutyrate et l'isobutyrate de chaux* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 474; 1887).

(3) H. LE CHATELIER, *Sur les lois de la dissolution*; réponse à MM. Chancel et Parmentier (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 679; 1887).

(4) CHANCEL et PARMENTIER, *Sur l'orthobutyrate et l'isobutyrate de chaux* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 474; 1887). — *Sur la variation de solubilité des corps avec les quantités de chaleur dégagées* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 881; 1887).

la température T , sous la pression Π . Cherchons à faire varier simultanément la pression Π et la température T , de manière que, *sans changer de concentration*, la dissolution demeure saturée. La pression Π et la température T devront être liées par la relation différentielle

$$\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} dT = 0.$$

En vertu des égalités (13) et (19), cette égalité devient

$$(20) \quad \Lambda(\Pi, T) dT - \frac{T}{E} \psi[S(\Pi, T), \Pi, T] d\Pi = 0,$$

ou encore, en vertu de l'égalité (12),

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda(\Pi, T) dT \\ - \frac{T}{E} \left\{ \sigma[S(\Pi, T), \Pi, T] + [1 + S(\Pi, T)] \left[\frac{\partial}{\partial s} \sigma(s, \Pi, T) \right]_{s=S(\Pi, T)} - v_2(\Pi, T) \right\} d\Pi \end{array} \right\} = 0.$$

Ces égalités n'ont pas d'application : leur seul intérêt consiste dans l'analogie qu'elles présentent avec l'équation de Clapeyron-Clausius relative à la fusion ou à la vaporisation.

§ IV. — Chaleur de dilution et chaleur de dissolution en général.

Au précédent paragraphe, nous avons eu à considérer la chaleur mise en jeu lorsqu'une masse de sel infiniment petite se dissout *en solution saturée*. Nous allons maintenant examiner d'une manière plus générale la chaleur mise en jeu lorsqu'une masse de sel infiniment petite se dissout *en solution quelconque*, et aussi la chaleur mise en jeu lorsqu'une masse d'eau infiniment petite est ajoutée à la dissolution. Les phénomènes que nous allons ainsi étudier ne sont plus réversibles.

Rappelons que lorsqu'un système, maintenu à la température constante T et sous la pression constante Π , éprouve une modification infiniment petite quelconque, il dégage une quantité de

chaleur dQ donnée par la formule

$$(22) \quad E dQ = \delta \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right),$$

où Φ représente le potentiel thermodynamique total du système.

Considérons un système qui renferme, outre la dissolution, une masse m_1 d'eau pure. Son potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π , a pour valeur

$$\Phi = \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_1 \Psi'_1(\Pi, T),$$

$\Psi'_1(\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de l'eau pure, sous la pression constante Π , à la température T .

Cette formule nous donne

$$\begin{aligned} T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi &= T \frac{\partial \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ &+ m_1 \left[T \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} - \Psi'_1(\Pi, T) \right]. \end{aligned}$$

Si une masse δM_1 d'eau passe de l'eau pure à la dissolution, cette quantité éprouve une variation

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) &= \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} \right. \\ &\quad \left. - T \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} + \Psi'_1(\Pi, T) \right] \delta M_1 \\ &- \left\{ T \frac{\partial}{\partial T} [F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)] \right. \\ &\quad \left. - [F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)] \right\} \delta M_1. \end{aligned} \right.$$

Lorsqu'une masse d'eau δM_1 est ajoutée, sous la pression Π , à la température T , à une dissolution de concentration s , le système *dégage* une quantité de chaleur $\lambda(s, \Pi, T) \delta M_1$; $\lambda(s, \Pi, T)$ est la *chaleur de dilution* dans les conditions indiquées; les égalités (22) et (23) permettent d'écrire

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} E \lambda(s, \Pi, T) &= T \frac{\partial}{\partial T} [F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)] \\ &- [F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)]. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Une dissolution de concentration nulle est identique au dissolvant pur; on a donc identiquement

$$(24) \quad F_1(0, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T).$$

En vertu de cette égalité (24), l'égalité (23) peut s'écrire

$$(25) \quad E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

Prenons de même une dissolution renfermant une masse M_1 d'eau et une masse M_2 de sel; plaçons-la en présence d'une masse m_2 de sel solide. Sous la pression constante Π , à la température T , un semblable système admet un potentiel thermodynamique donné par l'égalité

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T),$$

en sorte que l'on a

$$T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi = T \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ + m_2 \left[T \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T) \right].$$

Si une masse δM_2 de sel se dissout, cette quantité éprouve un accroissement

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) &= \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} \right. \\ &\quad \left. - T \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} + \Psi'_2(\Pi, T) \right] \delta M_2 \\ &= \left\{ T \frac{\partial}{\partial T} [F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)] \right. \\ &\quad \left. - [F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)] \right\} \delta M_2. \end{aligned} \right.$$

Lorsqu'une masse de sel δM_2 se dissout, sous la pression Π , à la température T , dans une solution de concentration s , le système *absorbe* une quantité de chaleur $L(s, \Pi, T) \delta M_2$; $L(s, \Pi, T)$ est la *chaleur de dissolution* dans les conditions indiquées; les

égalités (22) et (26) donnent

$$(27) \quad \begin{cases} EL(s, \Pi, T) = T \frac{\partial}{\partial T} [\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)] \\ \quad \quad \quad - [\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)]. \end{cases}$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

L'identité

$$F_2(S, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0$$

permet d'écrire

$$\begin{aligned} EL(s, \Pi, T) &= T \frac{\partial}{\partial T} [\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(S, \Pi, T)] \\ &\quad + T \frac{\partial}{\partial T} [F_2(S, \Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)] - [F_2(S, \Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)], \end{aligned}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (18 bis),

$$(28) \quad E[L(s, \Pi, T) - \Lambda(\Pi, T)] = \int_s^S \left[T \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

D'ailleurs, l'égalité (7) du Chapitre I donne

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

en sorte que l'égalité (28) peut s'écrire

$$(28 \text{ bis}) \quad E[L(s, \Pi, T) - \Lambda(\Pi, T)] = \int_s^S \frac{1}{s} \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} \right] ds.$$

Les diverses formules établies en ce paragraphe nous seront d'un fréquent usage.

§ V. — Relation entre la chaleur de dilution et la pression osmotique.

Une dissolution de concentration s est séparée de l'eau pure par une cloison semi-perméable. La température absolue ayant la valeur T , l'équilibre est établi lorsque l'eau pure est soumise à la

pression Π' et la dissolution à la pression Π , inférieure à Π' . Entre les quantités s , T , Π , Π' , nous aurons la relation [Chap. I, égalité (13)]

$$(29) \quad \Psi_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} u_1(\varpi, T) d\varpi,$$

$u_1(\varpi, T)$ étant le volume spécifique du dissolvant pur, sous la pression ϖ , à la température T .

Cette égalité (29), jointe à l'égalité (23), permet d'écrire

$$E\lambda(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} \left[u_1(\varpi, T) - T \frac{\partial u_1(\varpi, T)}{\partial T} \right] d\varpi \\ - T \left[u_1(\Pi, T) \frac{\partial \Pi}{\partial T} - u_1(\Pi', T) \frac{\partial \Pi'}{\partial T} \right].$$

Si l'on néglige la compressibilité de l'eau pure et si l'on désigne par

$$P = \Pi - \Pi'$$

la pression osmotique, l'égalité précédente devient

$$(30) \quad E\lambda(s, \Pi, T) = u_1(T)P - T \frac{d}{dT} [u_1(T)P].$$

Cette égalité (30) permet de résoudre la question suivante :

À quelle condition le produit $Pu_1(T)$ sera-t-il, pour une valeur donnée de la concentration s , proportionnel à la température absolue? On voit que, *pour que le produit $Pu_1(T)$ soit proportionnel à la température absolue T , il faut et il suffit que la chaleur de dilution λ soit identiquement nulle.*

Ce cas où la chaleur de dilution est nulle forme un cas idéal dont un certain nombre de dissolutions se rapprochent sensiblement. Parmi les propriétés que présentent de semblables dissolutions, la première qui ait été reconnue par l'expérience concerne la vaporisation de ces dissolutions et a été découverte en 1857 par Von Babo (1). Aussi appellerons-nous les dissolutions dont nous venons de parler *dissolutions qui suivent la loi de Von Babo.*

(1) VON BABO, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften zu Freiburg in Brisgau*. Janvier 1857, p. 282.

G. Kirchhoff (1) a, le premier, attiré l'attention sur les propriétés thermodynamiques particulières de ces dissolutions.

La loi de M. Van't Hoff (Chapitre I, § V) exige seulement que le produit $Pu_1(T)$ puisse être regardé comme proportionnel à la température absolue *pour les valeurs infiniment petites de la concentration* s ; pour de telles valeurs, le produit $u_1(T)P$ est un infiniment petit du même ordre que la concentration s de la dissolution; dès lors, l'égalité (30) montre que, *pour que la loi de Van't Hoff soit exacte, il faut et il suffit que la chaleur de dilution d'une dissolution infiniment diluée soit un infiniment petit d'ordre supérieur à la concentration de la dissolution.*

M. Van't Hoff (2) avait cru pouvoir déduire de la relation (30) la proportionnalité de $Pu_1(T)$ à la température absolue pour toute dissolution infiniment diluée. Remarquant que la chaleur de dilution tend vers zéro lorsque la concentration tend vers zéro, il remplaçait par zéro, dans le cas des solutions infiniment diluées, le premier membre de l'égalité (30); mais ce procédé n'était pas admissible, car les deux membres de l'égalité (30) sont, en général, des infiniment petits du même ordre. La loi de M. Van't Hoff, comme la loi de Von Babo, qui en est un cas particulier, ne peuvent être justifiées *a priori*: c'est à l'expérience de montrer quelles solutions suivent approximativement ces lois et dans quelles limites est renfermée cette approximation.

§ VI. — Formule de M. H. Le Chatelier.

Les dissolutions qui suivent la loi de Von Babo sont caractérisées par ce fait que la chaleur de dilution est identiquement nulle.

(1) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 479).

(2) J.-H. VAN'T HOFF, *L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 239; 1885). — P. DUBEM, *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique*, 2^e série, t. VI, p. 397; 1887).

Si l'on se reporte à l'égalité (25), on voit qu'il est nécessaire et suffisant, pour qu'il en soit ainsi, que l'on ait

$$(31) \quad \frac{\partial}{\partial s} F_1(s, \Pi, T) = -T \iota(s, \Pi),$$

$\iota(s, \Pi)$ étant une fonction essentiellement positive [Chap. I, inégalités (11)].

Cette égalité peut être regardée comme caractérisant ces dissolutions.

En vertu de cette égalité (30), l'égalité (28 bis) devient

$$(32) \quad \Lambda(s, \Pi, T) = \Lambda(\Pi, T).$$

Lorsqu'une dissolution suit la loi de Von Babo, la chaleur de dissolution du sel dans cette dissolution est indépendante de la concentration de la dissolution : elle est constamment égale à la chaleur de dissolution en solution saturée.

L'égalité

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

jointe à l'égalité (19), donne

$$\Lambda(\Pi, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial \log S}{\partial T},$$

ou bien, en vertu de l'égalité (31),

$$(33) \quad \Lambda(\Pi, T) = \frac{T^2}{E} \iota(S, \Pi) \frac{\partial \log S}{\partial T}.$$

Telle est l'expression de la chaleur de dissolution pour les sels qui suivent la loi de Von Babo.

Considérons des dissolutions pour lesquelles la loi de Gay-Lussac relative aux solutions diluées soit sensiblement applicable jusqu'à la concentration $s = S$ pour laquelle la dissolution est saturée. Pour de telles dissolutions, nous aurons [Chap. I, égalités (20) et (34)]

$$(34) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = -\frac{2 \Sigma R i}{\varpi} T,$$

égalité qui, comparée à l'égalité (31), donne

$$(35) \quad l(s, \Pi) = - \frac{2 \Sigma R i}{\varpi}.$$

En comparant cette égalité à l'égalité (33) et à l'égalité (32), on voit que : *pour une solution qui est sensiblement soumise à la loi dite de Gay-Lussac, même au voisinage de la concentration, la chaleur de dissolution, indépendante de la concentration, est donnée par la formule*

$$(36) \quad L(\Pi, T) = \frac{2 \Sigma R i}{E \varpi} T^2 \frac{\partial \log S}{\partial T}.$$

Cette formule très simple a été obtenue d'une manière un peu différente par M. H. Le Chatelier (1); elle coïncide d'ailleurs, comme nous le verrons plus tard, avec la formule donnée par G. Kirchhoff pour représenter la chaleur dégagée par la dissolution dans l'eau des gaz qui suivent la loi de Henry. M. J.-H. Van't Hoff (2) a comparé, pour quinze corps, les résultats fournis par cette formule aux données de l'expérience. La concordance est généralement satisfaisante; on ne doit cependant pas oublier que l'exactitude de cette loi est subordonnée à l'exactitude de nombreuses hypothèses.

§ VII. — Chaleur spécifique d'une dissolution.

Soit M la masse d'un système; soit Φ son potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T; soit γ sa chaleur spécifique sous la pression constante Π , à la température T; une propriété fondamentale du potentiel thermodynamique donne

$$M \gamma = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}.$$

(1) H. LE CHATELIER, *Sur les lois de la dissolution* (Comptes rendus, t. C, p. 50; 1885).

(2) J.-H. VAN'T HOFF, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (Kongl. svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet XXI, n° 17; 14 octobre 1885).

En particulier, pour une dissolution, nous aurons

$$(M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T^2},$$

ou encore [Chap. I, égalité (3)]

$$(37) \quad (M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) = - \frac{T}{E} \left[M_1 \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} + M_2 \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2} \right].$$

Mais l'identité (24) donne l'identité

$$F_1(s, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T) + \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds,$$

et aussi l'identité

$$(38) \quad \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

D'autre part, si $S(\Pi, T)$ est la concentration de la dissolution saturée sous la pression Π , à la température T , on peut écrire

$$(39) \quad \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial T^2} - \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial^3 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2 \partial s} ds.$$

Mais l'égalité (15), différenciée par rapport à T , donne

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial T^2} + 2 \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S \partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ & + \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S^2} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2 \\ & + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T^2} = 0, \end{aligned} \right.$$

tandis que les règles de différentiation sous le signe \int donnent

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \\ & = \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial^3 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2 \partial s} ds + 2 \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S \partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ & + \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S^2} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2 + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2}. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (37), (38), (39), (40) et (41) donnent

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} & (M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) \\ & = -M_1 \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T^2} - M_2 \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T^2} \\ & \quad - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[M_1 \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds - M_2 \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Soient $c_1(\Pi, T)$, $c_2(\Pi, T)$ les chaleurs spécifiques du dissolvant pur et du sel solide sous la pression constante Π , à la température T ; nous aurons

$$c_1(\Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T^2},$$

$$c_2(\Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T^2}.$$

Si à ces égalités nous joignons l'identité

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

l'égalité (42) deviendra

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} & (M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) \\ & = M_1 c_1(\Pi, T) + M_2 c_2(\Pi, T) \\ & \quad - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[M_1 \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds + M_2 \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{1}{s} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Telle est la formule générale qui relie la chaleur spécifique d'une dissolution saline à la chaleur spécifique des corps qui la composent.

Considérons les solutions qui suivent sensiblement jusqu'à la concentration la loi que M. Van't Hoff nomme *loi de Gay-Lussac*. Pour de telles dissolutions, nous avons, en vertu de l'égalité (34),

$$\int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds = - \frac{2 \Sigma R i}{\varpi_2} T s,$$

$$\int_s^{S(\Pi, T)} \frac{1}{s} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds = - \frac{2 \Sigma R i}{\varpi_2} T \log \frac{S(\Pi, T)}{s},$$

et l'égalité (43) donne

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} & (M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) \\ & = M_1 c_1(\Pi, T) + M_2 \left\{ c_2(\Pi, T) + \frac{2 \Sigma R i}{E \varpi_2} T \frac{\partial^2}{\partial T^2} [T \log S(\Pi, T)] \right\} \\ & = M_1 c_1(\Pi, T) + M_2 \left\{ c_2(\Pi, T) + \frac{2 \Sigma R i}{E \varpi_2} \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log(S, \Pi, T) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Si l'on compare cette égalité à l'égalité (36), on trouve l'égalité

$$(M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) = M_1 c_1(\Pi, T) + M_2 c_2(\Pi, T) + M_2 \frac{\partial L(\Pi, T)}{\partial T},$$

que l'on aurait pu écrire *a priori*.

Dans ces conditions, *la chaleur spécifique de la dissolution peut se calculer lorsqu'on connaît la chaleur spécifique des corps qui la composent et la solubilité à toute température.*

On voit que, moyennant les hypothèses faites, *la chaleur spécifique d'une dissolution de concentration variable peut se calculer par la règle des mélanges, mais à la condition d'attribuer au sel dissous non pas la chaleur spécifique du sel solide, mais une chaleur spécifique fictive, indépendante de la concentration,*

$$(45) \quad c'_2(\Pi, T) = c_2(\Pi, T) + \frac{2 \Sigma R i}{E \varpi_2} T \frac{\partial^2}{\partial T^2} [T \log S(\Pi, T)].$$

M. E. Mathias (1) a montré que, pour obtenir avec quelque précision les chaleurs spécifiques des dissolutions, il fallait, en général, faire usage d'une règle plus compliquée que celle que nous venons d'énoncer.

CHAPITRE III.

CONGÉLATION DES DISSOLVANTS.

§ II. — Abaissement du point de congélation d'une dissolution.

Lorsqu'on refroidit une dissolution saline, elle laisse déposer de la glace; l'analyse de cette glace y dénote parfois des propor-

(1) E. MATHIAS, *Sur les chaleurs spécifiques des dissolutions* (*Journal de Physique*, 2^e série, t. VIII, p. 204; 1889).

tions variables du sel que renferme la dissolution. On admet, en général, que ce sel est simplement contenu dans l'eau mère interposée entre les cristaux de glace, et que ces derniers sont formés de glace pure. Nous adopterons cette manière de voir pour étudier théoriquement la formation de la glace au sein d'un dissolvant.

Considérons un système qui renferme une masse μ_1 de glace et une dissolution contenant une masse M_2 de sel diluée dans une masse M_1 d'eau. Soient Π la pression et T la température, qui sont maintenues constantes; soit $X_1(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de glace, sous la pression constante Π , à la température T . Le potentiel thermodynamique du système, dans ces mêmes conditions, sera

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu_1 X_1(\Pi, T).$$

Si nous supposons qu'une masse δM_1 de glace fonde dans la dissolution, ce potentiel éprouve un accroissement

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta\Phi = \left[\frac{\partial}{\partial M_1} \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) \right] \delta M_1 \\ \quad = [F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T)] \delta M_1. \end{array} \right.$$

Trois cas sont alors à distinguer.

1° On a

$$(2) \quad F_1(s, \Pi, T) < X_1(\Pi, T).$$

Dans ces conditions, la glace, mise en présence de la dissolution de concentration s , y fond; l'eau que renferme la dissolution ne peut se congeler.

2° On a

$$(3) \quad F_1(s, \Pi, T) > X_1(\Pi, T).$$

Dans ces conditions, l'eau que renferme la dissolution se congèle partiellement; la glace, mise en présence de la dissolution, n'y peut fondre.

3° On a

$$(4) \quad F_1(s, \Pi, T) = X_1(\Pi, T).$$

Dans ces conditions, la glace et la dissolution demeurent en équilibre en présence l'une de l'autre.

Si l'on se donne la pression Π et la température T , l'égalité (4) ne peut être vérifiée pour plus d'une valeur de la concentration s . Supposons, en effet, qu'elle soit vérifiée pour deux valeurs distinctes, s et s' , de la concentration, s' étant supérieur à s . Nous aurions

$$F_1(s, \Pi, T) = F_1(s', \Pi, T).$$

Mais l'inégalité [Chap. I, inégalité (11)]

$$(2) \quad \frac{\partial F_1}{\partial s} < 0$$

nous donnerait

$$F_1(s, \Pi, T) > F_1(s', \Pi, T),$$

inégalité incompatible avec l'égalité précédente.

L'égalité (4) définit donc s en fonction uniforme de Π et de T . Désignons par $s(\Pi, T)$ cette fonction; nous aurons *identiquement*

$$(4 \text{ bis}) \quad F_1[s(\Pi, T), \Pi, T] = X_1(\Pi, T).$$

L'inégalité (5) nous apprend en outre que, toutes les fois que s sera supérieur à $s(\Pi, T)$, l'inégalité (2) sera vérifiée; que, toutes les fois, au contraire, que s sera inférieur à $s(\Pi, T)$, l'inégalité (3) sera vérifiée; nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

A chaque température et sous chaque pression, il existe au plus, pour les dissolutions d'un certain sel, une concentration pour laquelle la glace et la dissolution sont en équilibre. En présence d'une dissolution plus concentrée, la glace fond; au sein d'une dissolution moins concentrée, l'eau se congèle.

Cet énoncé nous montre déjà que *l'état d'équilibre, défini par l'égalité (4), est un état d'équilibre stable*. Nous pouvons le vérifier directement.

L'égalité (1) nous donne, en effet,

$$\partial^2 \Phi = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1} (\partial M_1)^2.$$

Mais l'égalité

$$s = \frac{M_2}{M_1}$$

donne

$$\frac{\partial s}{\partial M_1} = -\frac{M_2}{M_1^2} = -\frac{s}{M_1}.$$

Nous avons donc

$$\delta^2 \Phi = \frac{s}{M_1} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta M_1)^2,$$

quantité qui, en vertu de l'inégalité (5), est essentiellement positive.

Si nous différencions l'égalité (4 bis) par rapport à Π , nous trouvons

$$(6) \quad \frac{\partial F_1}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \Pi} + \frac{\partial F_1}{\partial \Pi} - \frac{\partial X_1}{\partial \Pi} = 0.$$

Si nous désignons par $v_1(\Pi, T)$ le volume spécifique de la glace sous la pression Π , à la température T , nous avons

$$(7) \quad \frac{\partial X_1}{\partial \Pi} = v_1(\Pi, T).$$

D'autre part, on a

$$\frac{\partial F_1}{\partial \Pi} = \frac{\partial^2 \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial M_1} = \frac{\partial}{\partial M_1} [(M_1 + M_2) \sigma(s, \Pi, T)],$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique d'une dissolution de concentration s , sous la pression Π , à la température T .

L'égalité

$$s = \frac{M_2}{M_1}$$

permet de transformer l'égalité précédente en

$$(8) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

En vertu des égalités (7) et (8), l'égalité (6) devient

$$(9) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \Pi} = v_1(\Pi, T) - \sigma(s, \Pi, T) + s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

L'inégalité (5) nous montre que $\frac{\partial s}{\partial \Pi}$ sera de signe contraire au second membre de l'équation (9).

Il est d'ailleurs facile de voir que, lorsqu'une masse δM_1 de glace fond et que le liquide produit se mélange à la dissolution, le système éprouve un accroissement de volume

$$\left[\sigma(s, \Pi, T) - s(1 + s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - v_1(\Pi, T) \right] \delta M_1.$$

L'égalité (9) nous permet alors d'énoncer la proposition suivante :

Considérons une dissolution qui, à une certaine température, sous une certaine pression, est en équilibre avec la glace, et faisons croître la pression que supporte le système.

Si, dans la dissolution primitive, la fusion de la glace produit une dilatation, il faudra, pour rétablir l'équilibre, augmenter la concentration de la dissolution; sinon, une partie du dissolvant se congèlerait.

Si, au contraire, dans la dissolution primitive, la fusion de la glace produit une contraction, il faudra, pour rétablir l'équilibre, diminuer la concentration de la dissolution; sinon la glace, mise en présence de cette dissolution, fondrait.

Ce dernier cas est celui qui se présente pour les dissolutions aqueuses étendues. En effet, en présence d'une dissolution aqueuse infiniment étendue, c'est-à-dire d'eau pure, la fusion de la glace est accompagnée d'une contraction.

Il est possible que le premier cas corresponde à certaines dissolutions aqueuses concentrées. Il correspond à coup sûr aux dissolutions étendues formées au moyen d'un liquide autre que l'eau, lorsque ce dissolvant pur diminue de volume en se congelant.

Différentions maintenant l'égalité (4 bis) par rapport à T. Nous aurons

$$(10) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

La glace étant en équilibre sous la pression Π , à la température T, en présence d'une dissolution de concentration $s(\Pi, T)$,

imaginons qu'une masse δM_1 de glace fonde et se mélange à la dissolution; la fusion absorbera une quantité de chaleur

$$\mathfrak{F}(\Pi, T) \delta M_2.$$

La fusion de la glace étant réversible dans ces conditions, nous aurons

$$(11) \quad E \mathfrak{F}(\Pi, T) = -T \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

Les égalités (10) et (11) donnent

$$(12) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} = \frac{E}{T} \mathfrak{F}(\Pi, T).$$

L'inégalité (5) nous montre alors que $-\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$ sera de signe contraire à $\mathfrak{F}(\Pi, T)$.

Lorsque la dissolution est infiniment diluée, $\mathfrak{F}(\Pi, T)$ devient identique à la chaleur de fusion du dissolvant pur, quantité essentiellement positive. Tant que la concentration ne surpassera pas un certain degré, on sera assuré que $\mathfrak{F}(\Pi, T)$ demeure positif. L'égalité (12) nous permettra alors d'énoncer la proposition suivante :

Une dissolution de concentration donnée est soumise à une pression extérieure constante; à une température donnée, elle est en équilibre avec le solide que le dissolvant produit en se congelant. On abaisse la température. Si l'on demeure dans les limites où la congélation du dissolvant au sein de la dissolution dégage de la chaleur, on devra, pour maintenir l'équilibre entre la dissolution et le dissolvant congelé, augmenter la concentration de la dissolution.

On peut présenter la proposition précédente sous une autre forme. Au lieu de regarder l'équation (4) comme définissant s en fonction de T et de Π , on peut la regarder comme définissant T en fonction de s et de Π , c'est-à-dire comme déterminant le *point de congélation* du dissolvant au sein d'une dissolution de concentration s , soumise à la pression Π . Par ce changement de variables, la quantité $\mathfrak{F}(\Pi, T)$ se transformera en une fonction de s et de Π que nous représenterons par $\mathfrak{F}(s, \Pi)$. Nous pourrons

écrire

$$(10 \text{ bis}) \quad \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T} \right] \frac{\partial T(s, \Pi)}{\partial s} + \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0$$

ou bien, en vertu de l'égalité (11),

$$(12 \text{ bis}) \quad \frac{E \mathfrak{F}(s, \Pi)}{T} \frac{\partial T(s, \Pi)}{\partial s} = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

égalité que l'inégalité (5) transforme en

$$\mathfrak{F}(s, \Pi) \frac{\partial T(s, \Pi)}{\partial s} < 0.$$

Si la pression est maintenue constante, et si la congélation réversible du dissolvant au sein de la dissolution est accompagnée, dans les conditions où l'on est placé, d'un dégagement de chaleur, la température de congélation du dissolvant est d'autant plus basse que la dissolution est plus concentrée.

Cet abaissement du point de congélation d'un liquide par le mélange d'un corps étranger à ce liquide est connu depuis fort longtemps.

Berthollet (1) en attribue l'invention à Blagden, qui l'avait constaté sur les dissolutions des sels dans l'eau. Depuis, il a fait l'objet de nombreux travaux : citons, en particulier, ceux de M. Raoult (2), qui a étudié les dissolutions faites dans l'eau, la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène, l'acide formique, l'acide acétique, etc.

(1) BERTHOLLET, *Statique chimique*, t. I, p. 226.

(2) F.-M. RAOULT, *Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 865; 1880). — *Loi de congélation des dissolutions aqueuses des matières organiques* (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1517; 1882). — *Loi de congélation des solutions benzéniques des substances neutres* (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 187; 1882). — *Loi générale de congélation des dissolvants* (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 1031; 1882). — *Sur le point de congélation des dissolutions acides* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 560; 1883). — *Sur le point de congélation des dissolutions alcalines* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 941; 1883). — *Sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions des sels alcalins* (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 509; 1884). — *Sur le point de congélation des sels des métaux biatomiques* (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1047; 1884). — *Sur le point de congélation des dissolutions salines* (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 324; 1884).

« Les principales conclusions du travail de M. Raoult, dit Debray (1), sont les suivantes :

« Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de congélation.

» Ce fait, dont il serait intéressant de découvrir la cause, peut être considéré comme général. Les exceptions observées sont apparentes et faciles à expliquer. »

Nous avons démontré, en 1886 (2), par une méthode équivalente à la précédente, que le fait en question était une conséquence des lois de la Thermodynamique.

§ II. — Points de congélation de deux solutions isotoniques.

Considérons deux dissolutions formées au moyen d'un même dissolvant : a est le corps dissous dans la première et b le corps dissous dans la seconde. La première ayant une concentration s_a et la seconde une concentration s_b , elles sont *isotoniques*. Séparées par des membranes semi-perméables du dissolvant pur soumis à la pression Π' , elles seront en équilibre avec cette eau si on les soumet à une même pression Π .

Soient $F_1(s_a, \Pi, T)$ et $\mathcal{F}_1(s_b, \Pi, T)$ les fonctions potentielles du dissolvant au sein de ces deux dissolutions; nous aurons [Chap. I, égalité (15)]

$$(13) \quad F_1(s_a, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(s_b, \Pi, T).$$

Imaginons que la température T soit le point de congélation de la première dissolution sous une pression P qui peut être différente de Π , *mais qui n'en diffère pas d'une quantité extrêmement grande*. Sous la même pression P , la seconde dissolution a

(1) DEBRAY, *Rapport sur un Mémoire de M. Raoult, intitulé : Loi générale de congélation des dissolvants* (Comptes rendus, t. XCVII, p. 827; 1883).

(2) P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 130. Paris, 1886.

pour point de congélation une température \mathfrak{E} . Nous allons démontrer que \mathfrak{E} diffère très peu de T ; dans le cas particulier où les deux pressions P et Π sont égales, nous prouverons que \mathfrak{E} est identique à T .

En vertu de l'égalité (4), nous aurons

$$(14) \quad F_1(s_a, P, T) = X_1(P, T),$$

$$(14 \text{ bis}) \quad \mathfrak{F}_1(s_b, P, \mathfrak{E}) = X_1(P, \mathfrak{E}).$$

Ces deux dernières égalités nous donnent

$$F_1(s_a, P, T) - \mathfrak{F}_1(s_b, P, T) = \int_T^{\mathfrak{E}} \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{F}_1(s_b, P, t) - X_1(P, t)] dt,$$

tandis que l'égalité (13) nous donne

$$F_1(s_a, P, T) - \mathfrak{F}_1(s_b, P, T) = \int_{\Pi}^P \frac{\partial}{\partial \varpi} [F_1(s_a, \varpi, T) - \mathfrak{F}_1(s_b, \varpi, T)] d\varpi.$$

Ces deux égalités permettent d'écrire

$$(15) \quad \begin{cases} \int_T^{\mathfrak{E}} \frac{\partial}{\partial t} [F_1(s_b, P, t) - X_1(P, t)] dt \\ = \int_{\mathfrak{E}}^P \frac{\partial}{\partial \varpi} [F_1(s_a, \varpi, T) - \mathfrak{F}_1(s_b, \varpi, T)] d\varpi. \end{cases}$$

Mais nous avons, en désignant par $\sigma_a(s_a, \varpi, T)$ le volume spécifique de la première dissolution sous la pression ϖ , à la température T [égalité (8)]

$$\frac{\partial F_1(s_a, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \sigma_a(s_a, \varpi, T) - s_a(1 + s_a) \frac{\partial \sigma_a(s_a, \varpi, T)}{\partial s_a},$$

ou, en négligeant la compressibilité de la dissolution,

$$(16) \quad \frac{\partial F_1(s_a, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \sigma_a(s_a, T) - s_a(1 + s_a) \frac{\partial \sigma_a(s_a, T)}{\partial s_a}.$$

Nous aurons de même, et au même degré d'approximation,

$$(16 \text{ bis}) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_1(s_b, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \sigma_b(s_b, T) - s_b(1 + s_b) \frac{\partial \sigma_b(s_b, T)}{\partial s_b}.$$

Les égalités (16) et (16 bis) donnent

$$\int_{\Pi}^P \frac{\partial}{\partial \varpi} [F_1(s_a, \varpi, T) - \mathcal{F}_1(s_b, \varpi, T)] d\varpi \\ = \left[\sigma_a(s_a, T) - s_a(1 + s_a) \frac{\partial \sigma_a(s_a, T)}{\partial s_a} - \sigma_b(s_b, T) + s_b(1 + s_b) \frac{\partial \sigma_b(s_b, T)}{\partial s_b} \right] (P - \Pi).$$

La quantité entre [] est une quantité en général fort petite. Si donc $(P - \Pi)$ n'est pas extrêmement grand, ce que nous avons supposé, le second membre de l'égalité (15) sera une quantité fort petite.

Le premier membre ne peut, en général, être une quantité très petite que si les deux températures T et \mathfrak{E} sont très voisines. En effet, la quantité sous le signe \int n'est pas, en général, très petite; on le reconnaît sans peine en remarquant que, pour $t = T$, cette quantité se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{E}} [\mathcal{F}_1(s_b, P, \mathfrak{E}) - X_1(P, \mathfrak{E})],$$

quantité égale, d'après l'égalité (11), à

$$- \frac{E}{T} \mathfrak{F}_b(P, \mathfrak{E}),$$

$\mathfrak{F}_b(P, \mathfrak{E})$ étant la chaleur de fusion de la glace au sein de la seconde dissolution.

Il est donc prouvé, comme nous l'avions annoncé, que les deux températures T et \mathfrak{E} diffèrent peu.

Si la pression P était exactement égale à Π , l'égalité (14) deviendrait

$$F_1(s_a, \Pi, T) = X_1(\Pi, T).$$

Comparée à l'égalité (13), elle donnerait

$$\mathcal{F}_1(s_b, \Pi, T) = X_1(\Pi, T),$$

égalité en vertu de laquelle T serait le point de congélation de la seconde dissolution sous la pression Π . Ainsi se trouve démontrée la seconde partie de notre proposition.

Énonçons cette proposition :

Deux dissolutions sont isotoniques à une certaine température T; cette température T devient le point de congélation de l'une de ces dissolutions sous une pression P, qui ne diffère pas extrêmement de la pression Π sous laquelle l'isotonie a lieu; sous cette pression P, la seconde dissolution a un point de congélation \mathfrak{C} qui diffère extrêmement peu de T. Si les pressions P et Π sont identiques, les températures T et \mathfrak{C} sont aussi identiques.

Cette loi est due à M. J.-H. Van't Hoff (1).

§ III. — Le point de congélation et le poids moléculaire.

Considérons diverses solutions formées avec un même dissolvant, et dans lesquelles les corps dissous appartiennent à une même série. Supposons que les concentrations de ses dissolutions soient entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous. Nous savons que, sous une même pression Π , à une même température T, la fonction potentielle thermodynamique $P_1(s, \Pi, T)$ du dissolvant a, pour toutes ces dissolutions, la même valeur (Chap. I, § II); elle aura seulement, pour ces diverses solutions, des valeurs sensiblement égales, si les corps considérés n'appartiennent à la même série que d'une manière approchée.

Supposons que la température T soit, sous la pression Π , le point de congélation de l'une de ces solutions. En vertu de l'égalité (4), la fonction $F_1(s, \Pi, T)$ sera, pour cette solution, égale à $X_1(\Pi, T)$; d'après ce que nous venons de dire, elle sera égale à $X_1(\Pi, T)$ pour toutes les autres dissolutions. La température T sera donc, sous la pression Π , le point de congélation de toutes ces dissolutions.

Nous pouvons donc énoncer la loi suivante :

Si l'on forme diverses dissolutions contenant, pour une

(1) J.-H. VAN'T HOFF, *L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué* (Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, t. XX, p. 239; 1885). — P. DUHEM, *Sur la pression osmotique* (Journal de Physique, 2^e série, t. VI, p. 397; 1887).

même masse d'un même dissolvant, des masses de corps d'une même série proportionnelle aux poids moléculaires de ces corps, toutes ces dissolutions auront, sous la même pression, le même point de congélation.

Cette loi n'est qu'approchée, si les corps considérés appartiennent seulement d'une manière approchée à une même série.

Cette loi a été énoncée d'abord, pour les solutions aqueuses, par M. de Coppet (1). M. Raoult (2) l'a vérifiée par un nombre immense d'expériences portant sur des dissolutions faites soit dans l'eau, soit dans d'autres liquides.

§ IV. — Le point de congélation et la loi de M. J.-H. Van't Hoff.

L'abaissement du point de congélation d'un dissolvant par la dissolution d'un corps étranger dépend de l'équation

$$(12 \text{ bis}) \quad \frac{E f(s, \Pi)}{T} \frac{\partial T(s, \Pi)}{\partial s} = \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Proposons-nous de trouver le point de congélation T d'une dissolution dont la concentration s est infiniment petite. Soit T_0 le point de congélation du dissolvant pur sous la même pression Π . Nous aurons

$$(17) \quad T - T_0 = \left[\frac{\partial T(s, \Pi)}{\partial s} \right]_{s=0} s.$$

Mais nous avons [Chap. I, égalités (21) et (24)]

$$(18) \quad \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T_0)}{\partial s} \right]_{s=0} = \varphi(T_0).$$

Si nous désignons par $\mathcal{L}_1(\Pi)$ la chaleur de fusion du dissolvant pur, sous la pression Π , les égalités (12 bis) et (18) nous donneront

$$\left[\frac{\partial T(s, \Pi)}{\partial s} \right]_{s=0} = \frac{T_0}{E} \frac{\varphi(T_0)}{\mathcal{L}_1(\Pi)}.$$

(1) DE COPPET, *Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIII, p. 366, 1871; t. XXV, p. 502, et t. XXVI, p. 98; 1872).

(2) RAOULT, *loc. cit.*

L'égalité (17) devient donc

$$(19) \quad T - T_0 = \frac{T_0}{E} \frac{\varphi(T_0)}{\chi_1(\Pi)} s.$$

L'abaissement du point de congélation d'une solution très diluée est proportionnel à la concentration de la dissolution.

Cette loi a été découverte en 1788 par Blagden; elle a été vérifiée depuis par de nombreux travaux.

Supposons maintenant que la dissolution suive la loi de M. Van't Hoff, exprimée par l'égalité [Chap. I, égalité (34)]

$$(20) \quad \varphi(T_0) = - \frac{2 \Sigma}{\omega_2} R_i T_0,$$

i étant une constante qui dépend de la nature du corps 1 et de la nature du dissolvant 2. L'égalité (19) deviendra, en vertu de l'égalité (20),

$$(21) \quad T - T_0 = - \frac{2 \Sigma R}{\omega_2 E} \frac{T_0^2}{\chi_1(\Pi)} - is.$$

L'abaissement du point de congélation d'un même dissolvant au moyen de corps dissous différents sera proportionnel, pour les dissolutions qui suivent la loi de M. Van't Hoff, d'une part, au quotient $\frac{s}{\omega_2}$ de la dissolution par le poids moléculaire du corps dissous; d'autre part, au coefficient i qui a la même valeur pour toutes les solutions formées avec les corps d'une même série.

Cette loi est vérifiée par les nombreuses expériences de M. Raoult.

On peut soumettre cette loi à un contrôle intéressant.

Nous avons vu (Chap. I, § V) que l'étude de la pression osmotique avait permis de déterminer, pour diverses solutions, la valeur de i . D'autre part, la détermination du point de congélation de ces solutions, jointe à la relation (21), permet de calculer d'une autre manière le coefficient i . Si la loi de M. Van't Hoff est exacte, ces deux méthodes, appliquées au calcul du coefficient i pour une même solution, doivent fournir deux valeurs sensible-

ment égales. Voici un Tableau, emprunté à M. Van't Hoff (1), qui met cet accord en évidence. Les déterminations de points de congélation sont empruntées à M. Raoult; les déterminations de pressions osmotiques sont empruntées à M. H. de Vries (2), sauf celles qui sont marquées D. et H.; celles-ci sont dues à MM. Donders et Hamburger (3). Toutes les dissolutions étudiées sont des solutions aqueuses.

| Substance dissoute. | Valeur de i . | |
|--------------------------------|-----------------------------------|---|
| | d'après la pression osmotique. | d'après l'abaissement du point de congélation. |
| Sucre de canne. | 1 | 1 |
| » inverti. | 1 | 1,04 |
| Acide malique. | 1,05 | 1 |
| Acide tartrique. | 1,07 | 1,05 |
| Acide citrique. | 1,07 | 1,04 |
| Chlorure de sodium. | 1,76 D. et H. | 1,89 |
| » de potassium. | 1,6 | 1,82 |
| » d'ammonium. | 1,6 | 1,88 |
| Bromure de potassium. | 1,77 D. et H. | 1,9 |
| Iodure de potassium. | 1,76 D. et H. | 1,9 |
| Nitrate de sodium. | 1,6 | 1,82 |
| Nitrate de potassium. | 1,76 D. et H. | 1,66 |
| Acétate de potassium. | 1,66 D. et H. | 1,86 |
| Carbonate de potassium. | 2,36 D. et H. | 2,43 |
| Sulfate de potassium. | 2,08 | 2,11 |
| Tartrate $C^4H^6K^2O^6$ | 2,11 | 1,96 |
| Malate $C^4H^6MgO^5$ | 1 | 1,04 |
| Sulfate de magnésium. | 1,04 | 1,04 |

« Il y a donc en général, dit M. Van't Hoff, concordance entre les valeurs de i obtenues par deux voies différentes, et les déviations semblent rentrer dans les erreurs d'observation possibles », surtout si l'on observe que les déterminations d'*isotonie* faites par M. de Vries au moyen de cellules végétales, et par MM. Donders

(1) J.-H. VAN'T HOFF, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (Kongl. svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet XXI, n° 17, p. 26; 1886).

(2) H. DE VRIES, *Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft* (Pringsheim's Jahrbücher, XIV).

(3) DONDERS et HAMBURGER, *Onderzækingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool*, 3^e série, t. IX, p. 26.

et Hamburger au moyen de globules sanguins, ne sont pas exemptes de critiques.

§ V. — La loi de Deluc.

Laissant momentanément de côté les diverses lois approchées, d'origine purement expérimentale, que nous avons examinées dans les deux paragraphes précédents, nous allons revenir à l'étude générale de la congélation des dissolvants.

Considérons un système soumis à la pression uniforme et constante Π et porté à la température T : il renferme une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 d'un sel dissous; il renferme, en outre, une masse m_2 de sel solide et une masse μ_1 de dissolvant congelé. Le potentiel thermodynamique a pour valeur

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + X_1(\Pi, T) \mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T) m_2.$$

Cherchons les conditions d'équilibre d'un semblable système. Une modification infiniment petite du système, produite sous pression constante et à une température constante, donne à Φ un accroissement

$$\delta\Phi = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M_1} \delta M_1 + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M_2} \delta M_2 + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m_2,$$

qui peut encore s'écrire

$$\begin{aligned} \delta\Phi = F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 \\ + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m_2. \end{aligned}$$

Les conditions d'équilibre cherchées s'obtiendront donc en écrivant que l'on a

$$(22) \quad \begin{cases} F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 \\ \quad + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m_2 \geq 0, \end{cases}$$

pour toutes les valeurs de δM_1 , δM_2 , $\delta \mu_1$, δm_2 qui sont compatibles avec la définition du système.

Pour pousser plus loin la discussion, nous devons distinguer plusieurs cas :

PREMIER CAS. -- *Il existe, dans le système, une dissolution du sel solide, du dissolvant congelé.*

Aucune des quatre masses M_1 , M_2 , μ_1 , μ_2 n'étant égale à zéro, les quantités δM_1 , δM_2 , $\delta \mu_1$, $\delta \mu_2$ ne sont soumises qu'aux conditions

$$(23) \quad \delta M_1 + \delta \mu_1 = 0,$$

$$(24) \quad \delta M_2 + \delta \mu_2 = 0.$$

Dès lors, si l'on peut donner aux quatre variations les valeurs

$$\delta M_1, \quad \delta M_2, \quad \delta \mu_1, \quad \delta \mu_2,$$

on peut leur donner aussi les valeurs

$$-\delta M_1, \quad -\delta M_2, \quad -\delta \mu_1, \quad -\delta \mu_2.$$

Il en résulte que la condition (22) peut se mettre sous la forme suivante :

On a

$$(25) \quad \begin{cases} F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 \\ \quad \quad \quad + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m_2 = 0, \end{cases}$$

toutes les fois que les conditions (23) et (24) sont vérifiées. Si, en effet, pour un système de valeurs

$$\delta M_1, \quad \delta M_2, \quad \delta \mu_1, \quad \delta m_2,$$

on avait

$$F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m_2 > 0,$$

pour le système inverse

$$\delta M'_1 = -\delta M_1, \quad \delta M'_2 = -\delta M_2, \quad \delta \mu'_1 = -\delta \mu_1, \quad \delta m'_2 = -\delta m_2,$$

on aurait

$$F_1(s, \Pi, T) \delta M'_1 + F_2(s, \Pi, T) \delta M'_2 + X_1(\Pi, T) \delta \mu'_1 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m'_2 < 0.$$

Mais il est facile de voir que, pour que l'égalité (25) soit vérifiée toutes les fois que les égalités (23) et (24) le sont, il est né-

cessaire et suffisant que l'on ait à la fois

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0,$$

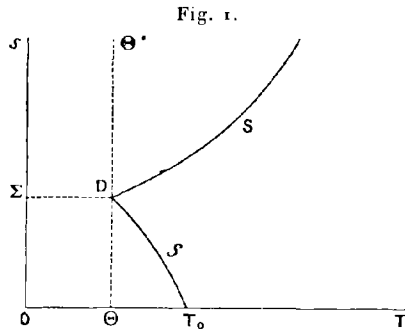
$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0.$$

De là le théorème suivant :

Sous une pression donnée Π , il existe une seule température et une seule concentration de la dissolution qui permettent à la dissolution, au sel solide, au dissolvant congelé, de subsister simultanément en équilibre. Cette température Θ et cette concentration Σ sont définies par les équations

$$(26) \quad \begin{cases} F_1(\Sigma, \Pi, \Theta) - X_1(\Pi, \Theta) = 0, \\ F_2(\Sigma, \Pi, \Theta) - \Psi'_2(\Pi, \Theta) = 0. \end{cases}$$

Si nous supposons la pression Π constante et donnée; si nous prenons pour axe des abscisses l'axe des températures T ; pour



axe des ordonnées l'axe des concentrations s , il sera facile de déterminer le point dont les coordonnées sont Θ et Σ .

L'équation

$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0$$

est [Chap. II, égalité (2)] la condition qui exprime que la dissolution est saturée sous la pression Π , à la température T . Cette équation, qui peut encore s'écrire [Chap. II, égalité (6)]

$$s = S(\Pi, T),$$

représente, pour une pression donnée Π , la *courbe de solubilité* du sel (*fig. 1, courbe S*).

L'équation

$$(4) \quad F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0$$

est la condition d'équilibre entre la dissolution et le dissolvant congelé. Cette équation, qui peut encore s'écrire

$$s = S(\Pi, T),$$

représente, pour une pression donnée Π , la *courbe des variations du point de congélation avec la concentration* (fig. 1, courbe S).

Le point D, où ces deux courbes S et s se coupent, est le point de coordonnées Θ et Σ .

Hors de ce point, le système ne peut être en équilibre s'il renferme à la fois une dissolution du dissolvant congelé, du sel solide; l'équilibre n'est possible que si l'un au moins de ces trois corps est exclu.

DEUXIÈME CAS. — *Dans le système, il n'y a pas de dissolvant congelé.*

Dans ce cas, $\delta\mu_1$ ne peut être négatif; la définition du système exige donc que l'on joigne, aux conditions (23) et (24), la condition nouvelle

$$(27) \quad \delta\mu_1 \geq 0.$$

C'est moyennant les conditions (23), (24) et (27) que la condition (22) doit être vérifiée.

On peut évidemment prendre

$$\delta\mu_1 = 0, \quad \delta M_1 = 0, \quad \delta m_2 \text{ arbitraire, } \delta M_2 = -\delta m_2.$$

La condition (22) ne peut donc être vérifiée que si l'on a, en premier lieu,

$$(28) \quad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0.$$

Cette première condition remplie, la condition (22) devient

$$F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + X_1(\Pi, T) \delta\mu_1 \geq 0$$

ou, en vertu de l'égalité (23) et de la condition (27),

$$(29) \quad F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) \leq 0.$$

L'égalité

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0$$

est d'ailleurs incompatible avec l'égalité (28), si les coordonnées s et T du point représentatif du système ne sont pas celles du point D. Si donc nous excluons le cas où le système se trouve au point D, nous obtiendrons pour conditions d'équilibre d'un système qui ne renferme pas de dissolvant congelé, en premier lieu, l'égalité (28) qui exprime que la dissolution est saturée, et, par conséquent, que $s = S(\Pi, T)$; en second lieu, l'inégalité

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) < 0,$$

que l'égalité (28) permet d'écrire

$$(30) \quad F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) < 0.$$

Étudions cette inégalité.

Sous une pression donnée Π , la quantité

$$\bullet \quad K_1 = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

ne peut devenir égale à zéro qu'au moment où la température T devient égale à Θ ; c'est seulement lorsque T passe par la valeur Θ que cette quantité peut changer de signe. Nous saurons donc quel est le signe de cette quantité pour chaque valeur de T , si nous savons quel est son signe pour les valeurs de T infiniment peu inférieures à Θ , et pour les valeurs de T infiniment peu supérieures à Θ .

Or, si T diffère infiniment peu de Θ , la quantité

$$K_1 = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

peut s'écrire

$$K_1 = \left\{ \frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial s} \frac{\partial S}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right\} (T - \Theta)$$

Mais l'identité (10) donne, à la température Θ ,

$$\frac{\partial F_1[s(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial s} \frac{\partial S}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

Si donc on remarque que

$$S(\Pi, \theta) = s(\Pi, \theta) = \Sigma,$$

on voit que l'on peut écrire

$$K_1 = \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial s(\Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] (T - \theta).$$

Comme l'inégalité (5) nous enseigne que l'on a

$$\frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \Sigma} < 0,$$

nous voyons que, pour les températures infiniment voisines de θ , K_1 a le signe de

$$\left[\frac{\partial s(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] (T - \theta).$$

Cette conclusion s'étend immédiatement, en vertu des remarques que nous avons faites, à toutes les valeurs de T , en sorte que l'inégalité (30) peut être remplacée par l'inégalité

$$(31) \quad \left[\frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial s(\Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] (T - \theta) > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (28), nous montre que, pour qu'il y ait équilibre dans un système qui ne renferme pas de dissolvant congelé, il est nécessaire et suffisant :

1° Que la dissolution soit saturée à la température de l'expérience;

2° Que cette température T soit, par rapport à la température θ , du côté où $(T - \theta)$ est de même signe que

$$\frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial s(\Pi, \theta)}{\partial \theta}.$$

TROISIÈME CAS. — Dans le système, il n'y a pas de sel solide.

Dans ce cas, δm_2 ne peut être négatif; la définition du système exige donc que l'on joigne aux conditions (23) et (24) la condition

$$(32) \quad \delta m_2 \geq 0.$$

C'est moyennant les conditions (23), (24) et (32) que la condition (22) doit être vérifiée.

On peut évidemment prendre

$$\delta M_1 \text{ arbitraire, } \delta \mu_1 = -\delta M_1, \quad \delta M_2 = 0, \quad \delta m_2 = 0.$$

La condition (22) ne peut donc être vérifiée que si l'on a, en premier lieu,

$$(4) \quad F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0.$$

Cette première condition remplie, la condition (22) devient

$$F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + \Psi'_2(\Pi, T) \delta m_2 \geq 0,$$

ou bien, en vertu de l'égalité (23) et de la condition (32),

$$(33) \quad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) \leq 0.$$

L'égalité

$$F_2(S, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0$$

est d'ailleurs incompatible avec l'égalité (4), à moins que l'on n'ait

$$s = S, \quad T = \Theta,$$

hypothèse que nous excluons.

Nous obtenons donc comme conditions d'équilibre du système privé de sel solide, en premier lieu, l'égalité (4), qui peut s'écrire

$$s = S(\Pi, T),$$

et qui exprime que la température T est, sous la pression Π , le point de congélation d'une dissolution de concentration s ; en second lieu, l'inégalité

$$F_2(s, \Pi, T) + \Psi'_2(\Pi, T) < 0,$$

qui peut s'écrire, en vertu de l'égalité (4),

$$(34) \quad F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T) < 0.$$

La quantité

$$K_2 = F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T)$$

ne peut changer de signe que si la température T passe par la valeur Θ .

Par conséquent, pour déterminer le signe qu'une certaine température T fait prendre à K_2 , on pourra supposer que cette température T , sans atteindre Θ , en devienne infiniment voisine.

Lorsque T est infiniment voisin de Θ , K_2 peut s'écrire

$$K_1 = \left\{ \frac{\partial F_2[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_2[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right\} (T - \Theta).$$

Mais l'identité [Chap. II, égalité (15)]

$$\frac{\partial F_2[S(\Pi, T), \Pi, T]}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2[S(\Pi, T), \Pi, T]}{\partial T} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} = 0$$

donne, à la température Θ ,

$$\frac{\partial F_2[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_2[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

Si l'on observe que

$$S(\Pi, \Theta) = S(\Pi, \Theta) = \Sigma,$$

on voit que l'on peut écrire

$$K_2 = \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

Mais nous avons [Chap. I, inégalité (11)]

$$\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} > 0.$$

K_2 a donc, pour une température T infiniment voisine de Θ , le signe de

$$\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

D'après ce que nous avons dit, cette conclusion s'étend à toutes les températures.

L'inégalité (34) devient donc

$$(31 \text{ bis}) \quad \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta) > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (4), nous montre que, pour

qu'il y ait équilibre dans un système qui ne renferme pas de sel solide, il faut et il suffit :

1° Que la température de l'expérience coïncide avec le point de congélation de la dissolution;

2° Que cette température T soit située du côté de Θ où $(T - \Theta)$ a le même signe que

$$\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

QUATRIÈME CAS. — *Le système ne renferme pas de dissolution.*

Dans ce cas, on doit nécessairement joindre aux égalités (23) et (24) les conditions

$$(35) \quad \delta M_1 \geq 0,$$

$$(36) \quad \delta M_2 \geq 0.$$

De plus, la concentration de la dissolution engendrée a pour valeur

$$(37) \quad s = \frac{\partial M_2}{\partial M_1}.$$

En vertu des égalités (23), (24) et (37), la condition (22) peut s'écrire

$$\{ F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + s[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)] \} \delta M_1 \geq 0$$

ou bien, en vertu de l'inégalité (35),

$$(38) \quad F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + s[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)] \geq 0.$$

Cette inégalité doit avoir lieu quel que soit s .

Posons

$$G(s, \Pi, T) = F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + s[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)].$$

Nous aurons

$$\frac{\partial G}{\partial s} = \frac{\partial F_1}{\partial s} + s \frac{\partial F_2}{\partial s} + F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)$$

ou bien, à cause de l'égalité [Chap. I, égalité (7)],

$$\frac{\partial F_1}{\partial s} + s \frac{\partial F_2}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial G}{\partial s} = F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T).$$

La quantité $\frac{\partial G}{\partial s}$ est donc nulle si $s = S(\Pi, T)$; positive, si s surpasse $S(\Pi, T)$; négative, si s est inférieur à $S(\Pi, T)$. Donc, pour $s = S(\Pi, T)$, $G(s, \Pi, T)$ est minimum. Pour que, conformément à la condition (38), $G(s, \Pi, T)$ ne soit négatif pour aucune valeur de s , il faut et il suffit que l'on ait

$$G[S(\Pi, T), \Pi, T] \geq 0.$$

Or, à cause de l'identité

$$F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T) = 0,$$

cette condition devient

$$F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) \geq 0.$$

D'ailleurs, si la température T n'est pas la température Θ , on ne peut avoir

$$F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) = 0,$$

en sorte que la condition précédente peut s'écrire simplement

$$(39) \quad F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) > 0.$$

Nous avons vu que la quantité

$$K_1 = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

avait, en toutes circonstances, le signe de

$$\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

L'inégalité (39) peut donc s'écrire

$$(40) \quad \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta) < 0.$$

Telle est la condition qui assure l'équilibre d'un système ne renfermant pas de dissolution.

Ainsi, pour qu'un système qui renferme seulement du sel solide et du dissolvant congelé soit en équilibre, il faut et il suffit que la température T soit du côté de la température Θ où $(T - \Theta)$ a un signe contraire à celui de la quantité

$$\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

Résumons cette discussion.

Un système qui renferme à la fois du sel solide, du dissolvant congelé et une dissolution ne peut être en équilibre qu'au point D (*fig. 1*), où se coupent la courbe S de solubilité du sel et la courbe s, qui représente la loi de l'abaissement du point de congélation avec la concentration.

La parallèle $\Theta\Theta'$, menée, par le point D, à l'axe Os, partage le plan en deux régions. Dans l'une, que nous nommerons la *première région*, $(T - \Theta)$ a le signe de $\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right]$; dans l'autre, que nous nommerons la *seconde région*, $(T - \Theta)$ n'a pas le signe de $\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right]$.

Dans la première région, on peut observer deux sortes d'état d'équilibre :

1° L'équilibre entre le sel solide et la dissolution; il faut et il suffit pour cela que la dissolution soit saturée à la température de l'expérience;

2° L'équilibre entre le dissolvant congelé et la dissolution; il faut et il suffit pour cela que la température coïncide avec le point de congélation du dissolvant au sein de la dissolution.

Dans la seconde région, on ne peut observer qu'un seul état d'équilibre, l'équilibre entre le dissolvant congelé et le sel solide; la possibilité de cet équilibre n'exige aucune condition accessoire.

Il reste à connaître, dans chaque cas particulier, le signe de

$$\chi = \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

Pour toutes les dissolutions en présence desquelles la glace fond avec absorption de chaleur, $\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}$ est négatif, comme

nous l'avons vu au § 1. Si donc, au voisinage de la température θ , la solubilité du sel est croissante avec la température, la quantité

$$\chi = \frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial s(\Pi, \theta)}{\partial \theta}$$

sera positive. Ces remarques suffisent à prouver que cette quantité sera positive pour la plupart des dissolutions connues.

On peut, d'une autre manière, trouver le signe de la quantité χ .

Considérons une masse μ_1 du dissolvant congelé et une masse m_2 du sel solide, le rapport $\frac{m_2}{\mu_1}$ de ces deux masses étant précisément égal à Σ . Plaçons ce mélange sous la pression Π , à la température θ , et supposons qu'il se liquéfie graduellement, de telle sorte que la concentration de la dissolution formée soit, à chaque instant, égale à Σ . Cette liquéfaction absorbera une quantité de chaleur

$$(\mu_1 + m_2)q.$$

Or l'opération considérée est réversible. Au début, l'entropie du système a pour valeur

$$- \frac{1}{E} \left[\mu_1 \frac{\partial X_1(\Pi, \theta)}{\partial \theta} + m_2 \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \theta)}{\partial \theta} \right].$$

A la fin, elle a pour valeur

$$- \frac{1}{E} \frac{\partial \xi(m_1, \mu_2, \Pi, \theta)}{\partial \theta} = - \frac{1}{E} \left[\mu_1 \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} + m_2 \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} \right].$$

On a donc

$$\begin{aligned} & \mu_1 \left[\frac{\partial X_1(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] \\ & + m_2 \left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] = E(\mu_1 + m_2) \frac{q}{\theta}, \end{aligned}$$

ou bien, à cause de l'égalité supposée,

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{m_2}{\mu_1} = \Sigma, \\ & \left[\frac{\partial X_1(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] \\ & + \Sigma \left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} \right] = E(1 + \Sigma) \frac{q}{\theta}. \end{aligned} \right.$$

Mais on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} &= 0, \\ \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} &= 0, \\ \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} + \Sigma \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} &= 0. \end{aligned}$$

L'égalité (41) devient donc

$$(42) \quad \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] = E \frac{1 + \Sigma}{\Sigma} \frac{q}{\Theta}.$$

Si l'on se souvient que l'on a

$$\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} > 0,$$

on voit que l'égalité (42) entraîne la conséquence suivante :

Les deux quantités χ et q sont de même signe.

Ainsi donc, si le mélange de glace et de sel, de composition $\frac{m_2}{\mu_1} = \Sigma$, absorbe de la chaleur en fondant à la température Θ , sous la pression Π , la quantité χ est positive; l'inverse aurait lieu si le même mélange fondait avec dégagement de chaleur.

C'est le premier cas qui est réalisé par l'expérience. Ne nous occupons que de ce cas.

D'après ce que nous avons dit plus haut, aux températures supérieures à Θ , on pourra observer soit l'équilibre entre le sel solide et la dissolution, soit l'équilibre entre le dissolvant congelé et la dissolution; mais un système renfermant à la fois du sel et de la glace ne pourra, à ces températures, être en équilibre: le sel fera fondre la glace. Au contraire, au-dessous de la température Θ , le sel solide et la glace seront en équilibre; aucun système renfermant une portion quelconque de dissolution ne peut être en équilibre.

Les propriétés remarquables du point D (*fig. 1*), qui définit la température Θ , ont été découvertes au siècle dernier par Deluc; Blagden les a vérifiées à nouveau en 1788. Voici, pour les solu-

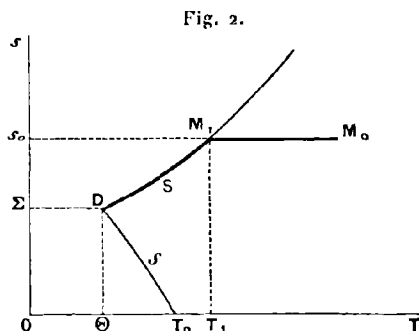
tions aqueuses de quelques sels, sous la pression atmosphérique, les valeurs de la température Θ et de la concentration Σ :

| | $\Theta = \Theta - 273.$ | $\Sigma.$ |
|-----------------------------|--------------------------|-----------|
| Sulfate de potassium | — 1,9 | 0,10 |
| Nitrate de potassium | — 2,8 | 0,13 |
| Chlorure de potassium | — 10,9 | 0,30 |
| Nitrate d'ammonium | — 16,7 | 0,45 |
| Chlorure de sodium | — 21,3 | 0,33 |

Imaginons qu'à une température supérieure à Θ nous prenions une dissolution et que nous la refroidissions lentement, dans des conditions telles que le système soit à chaque instant en équilibre. Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse d'un sel dont la solubilité croît avec la température; deux cas sont à distinguer dans la discussion des phénomènes produits :

1° La concentration initiale s_0 est supérieure à Σ .

La dissolution se refroidit d'abord en restant homogène et, partant, en gardant une composition constante. Le point figuratif (*fig. 2*) décrit une parallèle M_0M_1 à la ligne OT .



Cette parallèle rencontre la ligne S en un point M_1 dont l'abscisse est T_1 . Lorsqu'on abaisse la température au-dessous de T_1 , la dissolution, saturée, laisse déposer du sel solide; le point figuratif décrit la ligne M_1D .

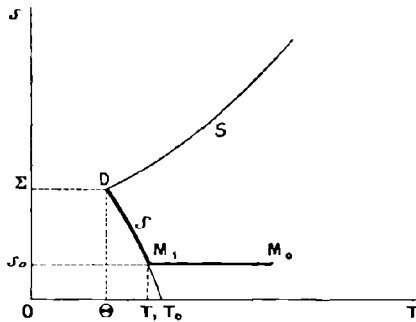
Au moment où le point figuratif arrive en D , la température a la valeur Θ , et la concentration la valeur Σ . Si l'on abaisse la température au-dessous de Θ , la dissolution se prend en masse et donne un mélange de glace et de sel dont la composition Σ est

indépendante de la masse de la dissolution et de sa concentration initiale s_0 .

2° La concentration initiale s_0 est inférieure à Σ .

La dissolution se refroidit d'abord en restant homogène et, partant, en gardant une composition constante. Le point figuratif (*fig. 3*) décrit une parallèle $M_0 M_1$ à la ligne OT .

Fig. 3.



Cette parallèle rencontre la ligne s en un point M_1 , dont l'abscisse est T_1 ; T_1 est le point de congélation d'une dissolution de concentration s_0 . Si la température descend au-dessous de T_1 , la dissolution laisse déposer de la glace; le point figuratif suit la ligne $M_1 D$.

Lorsque le point figuratif arrive en D , la température a la valeur Θ , et la concentration la valeur Σ . Si l'on abaisse la température au-dessous de Θ , la dissolution se prend en masse et donne un mélange de glace et de sel dont la composition Σ est indépendante de la masse de la dissolution et de la concentration initiale s_0 .

Les deux modifications que nous venons d'étudier donnent un mélange de glace et de sel, de composition fixe Σ . Au-dessous de la température Θ , ce mélange demeure solide; mais il suffit que la température soit maintenue à une température infiniment peu supérieure à Θ pour qu'il se liquéfie en entier.

M. Guthrie (¹) a observé avec beaucoup de soin tous ces phé-

(¹) GUTHRIE, *On salt solutions and attached water* (*Philosophical Magazine*, 4^e série, t. XLIX, p. 1, 206, 266; 1875).

nomènes; mais il a cru que le mélange de glace et de sel, de composition fixe Σ , était un composé défini qu'il a nommé un *cryo-hydrate*. Cette dernière opinion est erronée : non seulement la composition de ce corps solide ne correspond à aucune formule chimique simple; mais encore, si l'on pouvait répéter l'expérience sous des pressions Π très différentes de la pression atmosphérique, on trouverait en général à ce corps solide une composition différente.

CHAPITRE IV.

VAPORISATION DES DISSOLVANTS.

§ I. — Tension de la vapeur émise par une dissolution.

Un système renferme :

- 1° Une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de sel dissous;
- 2° Une masse m_1 de vapeur du dissolvant.

Le corps dissous est supposé non volatil.

Ce système est soumis à une pression constante Π et porté à une température T .

Soit $\Phi_1(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T , de l'unité de masse de vapeur du dissolvant.

Le potentiel thermodynamique du système sera

$$(1) \quad \Phi = \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_1 \Phi_1(\Pi, T).$$

Si une masse δM_1 de vapeur se condense en se mélangeant à la dissolution, Φ éprouve un accroissement

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta\Phi &= \left[\frac{\partial \mathcal{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} - \Phi_1(\Pi, T) \right] \delta M_1 \\ &= [F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T)] \delta M_1. \end{aligned} \right.$$

Si l'on a

$$(3) \quad F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) = 0,$$

il y a équilibre entre la vapeur et la dissolution.

Si l'on a

$$(4) \quad F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) < 0,$$

la vapeur se condense; le dissolvant ne peut se vaporiser.

Si l'on a

$$(5) \quad F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) > 0,$$

le dissolvant se vaporise; la vapeur ne peut se condenser.

Étudions comment la fonction

$$(6) \quad f_1(s, \Pi, T) = F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T)$$

varie avec la pression Π . Nous aurons

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Nous aurons d'ailleurs

$$\frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} = V_1(\Pi, T),$$

$V_1(\Pi, T)$ étant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, sous la pression Π , à la température T , et aussi [Chap. III, égalité (8)]

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique de la dissolution de concentration s , sous la pression Π , à la température T .

Nous avons donc

$$(7) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - V_1(\Pi, T).$$

Dans les conditions ordinaires, le volume spécifique $V_1(\Pi, T)$ de la vapeur du dissolvant est extrêmement grand par rapport au

volume spécifique $\sigma(s, \Pi, T)$ de la dissolution; on a donc

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} < 0.$$

La fonction $f_1(s, \Pi, T)$ décroissant sans cesse lorsqu'on fait croître Π , si l'on se donne les valeurs de s et de T , on ne pourra trouver plus d'une valeur de Π qui la rende égale à zéro. L'égalité (3) définit donc Π en fonction uniforme de s et de T

$$(8) \quad \Pi = p(s, T).$$

En outre, si Π est supérieur à $p(s, T)$, l'inégalité (4) est vérifiée et la vapeur se condense; si, au contraire, Π est inférieur à $p(s, T)$, l'inégalité (5) est vérifiée et le dissolvant se vaporise; $p(s, T)$ est, à la température T , la *tension de vapeur saturée* d'une dissolution de concentration s .

La définition de $p(s, T)$ par l'équation (3) nous montre que l'on a *identiquement*

$$(9) \quad F_1[s, p(s, T), T] - \Phi_1[p(s, T), T] = 0.$$

Cette identité, différenciée par rapport à s , donne

$$\left[\frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial p} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial s} = 0,$$

ou bien, en vertu des égalités (6) et (7),

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[V(p, T) - \sigma(s, p, T) + s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, p, T)}{\partial s} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ = \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial s}. \end{array} \right.$$

Au premier membre, la quantité entre [] est positive dans les conditions ordinaires; le second membre est négatif [Chap. I, inégalités (11)]; on a donc

$$\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} < 0.$$

A une température donnée, la tension de vapeur du dissolvant dans une dissolution de nature donnée est d'autant plus faible que la concentration de la dissolution est plus élevée; en particulier, elle est toujours inférieure à la tension de vapeur du dissolvant pur.

Cette loi est depuis longtemps établie par l'expérience; pour la première fois, elle a été démontrée (1), en 1886, par une méthode équivalente à la précédente.

Différentions maintenant l'identité (9), non plus par rapport à s , mais par rapport à T ; elle nous donnera

$$\left[\frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial p} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} = 0,$$

ou, en vertu des égalités (6) et (7),

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} \\ = \left[V_1(p, T) - \sigma(s, p, T) + s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, p, T)}{\partial s} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}. \end{array} \right.$$

L'entropie d'un système formé par une dissolution et la vapeur du dissolvant, soumises toutes deux à une pression égale à la tension de vapeur saturée, est, en vertu de l'égalité (1),

$$S = - \frac{1}{E} \frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \frac{1}{E} \left[\frac{\partial \int (M_1, M_2, p, T)}{\partial T} + m_1 \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} \right].$$

Si, sous la pression constante p , une masse δm_1 du dissolvant se vaporise, cette entropie croît de

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{1}{E} \left[\frac{\partial^2 \int (M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} \right] \delta m_1 \\ &= \frac{1}{E} \left[\frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} \right] \delta m_1. \end{aligned}$$

La modification considérée *absorbe* une quantité de chaleur $Q(s, T) \delta m_1$, $Q(s, T)$ étant la *chaleur de vaporisation* d'une dissolution de concentration s , à la température T . La modification étant réversible, on a

$$Q(s, T) \delta m_1 = T \delta S,$$

et, par conséquent,

$$(12) \quad \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} = \frac{EQ(s, T)}{T}.$$

(1) P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 37. Paris, 1886.

Les égalités (11) et (12) donnent l'égalité

$$(13) \quad Q(s, T) = \frac{T}{E} \left[V_1(p, T) - \sigma(s, p, T) + s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, p, T)}{\partial s} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}.$$

Cette égalité est l'analogue de l'égalité de Clapeyron et Clausius. Elle se trouve implicitement indiquée dans une foule d'écrits relatifs aux dissolutions. M. Ladislas Natanson (1) l'a donnée explicitement.

L'égalité (10) a une importance capitale.

On a vu, dans les Chapitres précédents, et l'on verra dans les suivants, que toutes les propriétés d'un mélange de deux substances découlent des propriétés des deux fonctions

$$F_1(s, \Pi, T),$$

$$F_2(s, \Pi, T),$$

ces deux fonctions étant liées par la relation

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

Nous avons souvent démontré que l'on avait

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$$\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) + (1+s) \frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique de la dissolution. Dans les conditions ordinaires, le volume spécifique de la dissolution est très petit. *Si nous supposons négligeable le volume spécifique de la dissolution*, les égalités précédentes deviendront

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = 0,$$

$$\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

(1) LADISLAS NATANSON, *Studia nad teoria roztworow (Études sur la théorie des dissolutions)* (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, octobre 1892). — *Studien zur Theorie der Lösungen (Zeitschrift für physikalische Chemie, t. X, p. 748; 1892)*.

Ces égalités nous apprennent que, moyennant l'hypothèse faite, les deux fonctions F_1 et F_2 sont des fonctions des seules variables s et T , liées par la relation

$$(14) \quad \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = 0.$$

D'autre part, moyennant la même hypothèse, l'égalité (10) devient

$$(I) \quad V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} = \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s},$$

égalité qui peut encore s'écrire, en vertu de la relation (14),

$$(II) \quad -\frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} = \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s}.$$

Ainsi, si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et si l'on connaît :

1° La manière dont la tension de vapeur du dissolvant dépend de la température et de la concentration de la dissolution;

2° La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant,

on connaît, par les égalités (I) et (II), les deux fonctions $\frac{\partial F_1}{\partial s}$ et $\frac{\partial F_2}{\partial s}$.

Les égalités (I) et (II) prennent une forme encore plus précise, si l'on admet que l'on puisse appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ces lois, en effet, permettent d'écrire [Chap. I, égalité (32)]

$$(15) \quad p V_1(p, T) = \frac{4 \Sigma}{\alpha_1 \omega_1} RT,$$

R étant une constante qui a la même valeur pour tous les gaz parfaits,

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression,

α_1 étant l'atomicité de la vapeur du dissolvant (celle de l'hydrogène étant 2),
 ϖ_1 étant le poids moléculaire du dissolvant.

Moyennant cette égalité (15), les égalités (I) et (II) deviennent

$$(III) \quad \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T),$$

$$(IV) \quad \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{s} \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T).$$

Si donc on admet :

1° Que le volume spécifique de la dissolution est négligeable;

2° Que la vapeur du dissolvant suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac,

la détermination des deux fonctions $\frac{\partial F_1}{\partial s}$, $\frac{\partial F_2}{\partial s}$ est ramenée à l'étude des lois de la vaporisation de la dissolution.

Ces quelques remarques expliquent comment les lois de la vaporisation d'une dissolution permettent de prévoir *a priori* une foule de propriétés de la dissolution, résultat qui dut sembler étrangement paradoxal lorsque G. Kirchhoff l'énonça, pour la première fois, dans un Mémoire célèbre (*).

L'équation (I) a été, croyons-nous, donnée explicitement pour la première fois dans notre Ouvrage sur le *Potentiel thermodynamique* [p. 40, égalité (37)].

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, l'égalité (13), qui donne la chaleur de vaporisation de la dissolution, devient

$$(16) \quad Q(s, T) = \frac{T}{E} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}.$$

Si, en outre, on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, exprimées par l'égalité (15), l'égalité

(*) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, t. CIII, p. 177; 1858. — Kirchhoff's gesammelte Abhandlungen, p. 454).

(16) devient

$$(17) \quad Q(s, T) = \frac{4 \Sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{R}{E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(s, T).$$

Cette dernière formule nous sera utile au prochain Chapitre.

§ II. — Loi de Von Babo et loi de Wüllner.

Nous avons convenu [Chap. II, § V] de nommer *dissolutions qui suivent la loi de Von Babo* les dissolutions pour lesquelles la chaleur de dilution est identiquement nulle. La chaleur de dilution $\lambda(s, \Pi, T)$ est donnée par l'égalité [Chap. I, égalité (25)]

$$E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds,$$

en sorte que la loi de Von Babo s'exprime par l'égalité

$$(18) \quad T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

Si nous regardons comme négligeable le volume spécifique de la dissolution, la fonction F_1 pourra être regardée comme une fonction des seules variables s et T , et l'égalité précédente pourra s'écrire

$$(19) \quad T \frac{\partial^2 F_1(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = 0.$$

Si, en outre, nous supposons que la vapeur du dissolvant suive sensiblement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous pourrions faire usage de l'égalité (III), et l'égalité (19) deviendra

$$\frac{\partial^2}{\partial T \partial s} \log p(s, T) = 0,$$

Cette égalité, intégrée une première fois, donnera

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = -f(s),$$

$f(s)$ étant une quantité positive.

L'égalité (III) deviendra donc

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = -\frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T f(s).$$

Nous avons admis [Chap. I, § IV] que $\frac{\partial F_1}{\partial s}$ tendait vers une limite finie, lorsque s tend vers zéro; dès lors, nous pourrions poser

$$g(s) = \int_0^s f(s) ds,$$

$g(s)$ étant positif et tendant vers zéro en même temps que s . Désignons par

$$\mathfrak{F}(T) = p(0, T),$$

la tension de vapeur du dissolvant pur à la température T , et l'égalité (20), intégrée, nous donnera

$$(22) \quad \frac{p(s, T)}{\mathfrak{F}(T)} = e^{-g(s)}.$$

De là le théorème suivant :

Imaginons une dissolution soumise à la loi que nous avons nommée loi de Von Babo; supposons que nous puissions négliger le volume spécifique de la dissolution, et que nous puissions appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; le rapport de la tension de la vapeur que la dissolution émet à une certaine température à la tension de vapeur saturée du dissolvant pur à la même température, dépend de la concentration de la dissolution, mais point de la température.

Réciproquement, si cette dernière loi est vérifiée pour une dissolution et si l'on admet les deux approximations indiquées, la chaleur de dilution de la dissolution est identiquement nulle.

La loi énoncée s'exprimera en effet par l'égalité

$$\frac{p(s, T)}{\mathfrak{F}(T)} = \theta(s),$$

qui peut s'écrire

$$\log p(s, T) - \log \mathfrak{F}(T) = \log \theta(s)$$

et donne

$$\frac{\partial^2}{\partial s \partial T} \log p(s, T) = 0.$$

Les approximations admises permettant de faire usage de l'égalité (III), l'égalité précédente redonne l'égalité (19), qui exprime que la chaleur de dilution de la dissolution est identiquement nulle.

La loi qui exprime l'invariabilité du rapport $\frac{p(s, T)}{\varphi(T)}$ lorsque la température varie, la concentration de la dissolution demeurant constante, est celle qui a été énoncée en 1857 par Von Babo (1). C'est Kirchhoff (2) qui a démontré que, moyennant les conditions indiquées, cette loi était équivalente à cette autre : la chaleur de dilution de la dissolution est négligeable. Nous avons vu [Chap. II, § V] que cette dernière loi était aussi équivalente à la proposition de M. Van't Hoff : la pression osmotique d'une dissolution de concentration donnée est proportionnelle à la température absolue.

La loi que nous venons d'énoncer n'a pas été vérifiée seulement par M. Von Babo. Raoult (3), en étudiant les tensions de vapeur saturée des dissolutions de quinze substances différentes dans l'éther, l'a trouvée *rigoureusement* exacte. M. G. Dieterici (4), en déterminant indirectement, à 0°, les valeurs de $\frac{p(s, T)}{\varphi(T)}$ pour un certain nombre de dissolutions de sels dans l'eau, et en les comparant aux valeurs du même rapport déterminé à la température de 10° par M. Tammann (5), a trouvé que ces valeurs étaient très peu différentes. Toutefois, M. Wüllner (6) ne considère pas cette loi comme générale ; il est vraisemblable qu'elle représente seule-

(1) VON BABO, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft für Beförderung der Wissenschaften zu Friburg in Brisgau*. Janvier 1857, p. 282.

(2) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 479).

(3) RAOULT, *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1125; 1886).

(4) DIETERICI, *Calorimetrische Untersuchungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XLII, p. 513; 1891).

(5) TAMMANN, *Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 523; 1885).

(6) WÜLLNER, *Versuche über die Spannkraft der Wasserdampfes aus wässrigen Salzlösungen* (*Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 529, 1858; t. CX, p. 564; 1860).

ment une première approximation, voisine de la vérité, du moins dans un assez grand nombre de cas, pour des solutions moyennement concentrées; c'est ainsi que les tensions de la vapeur d'eau émise par les mélanges d'acide sulfurique et d'eau sont loin, d'après les mesures de Regnault (1), de vérifier cette loi.

Considérons une dissolution infiniment diluée de concentration s ; pour une telle dissolution, nous aurons [Chap. I, égalités (21) et (24)]

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = \varphi(T),$$

$\varphi(T)$ étant une fonction essentiellement négative.

L'égalité (III) devient alors

$$\frac{\alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\varphi(T)}{T} \mathcal{Q}(T) = \frac{\partial}{\partial s} p(s, T),$$

ou encore

$$(23) \quad \mathcal{Q}(T) - p(s, T) = -s \mathcal{Q}(T) \frac{\alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\varphi(T)}{T}.$$

Pour une dissolution infiniment diluée, l'abaissement de la tension de vapeur à une température donnée est proportionnel à la concentration de la dissolution.

Cette loi est évidemment applicable, à titre de première approximation, à une dissolution très peu concentrée, ainsi que l'a énoncé M. Wüllner (2). Mais, lorsque la concentration de la dissolution devient notable, elle s'écarte très sensiblement de la vérité, comme l'a démontré M. Raoult (3).

M. Wüllner, admettant qu'à une température donnée l'abaissement de la tension de vapeur était sensiblement proportionnel à la concentration, a proposé de représenter cet abaissement par

(1) REGNAULT, *Étude sur l'Hygrométrie (Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. XV, p. 173; 1845)*.

(2) WUELLNER, *Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes ausser wässrigen Salzlösungen (Poggendorff's Annalen, t. CIII, p. 529, 1858; t. CX, p. 564, 1860)*.

(3) RAOULT, *Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther (Comptes rendus, t. CIV, p. 976; 1887)*.

la formule suivante :

$$\frac{p(s, T) - \mathcal{P}(T)}{\mathcal{P}(T)} = -s [\mathbf{K} + \mathbf{K}' \mathcal{P}(T) + \mathbf{K}'' \overline{\mathcal{P}(T)}^2],$$

\mathbf{K} étant une constante positive, \mathbf{K}' et \mathbf{K}'' deux constantes positives ou négatives. Si l'on a

$$\mathbf{K}' = 0, \quad \mathbf{K}'' = 0,$$

la dissolution suivra à la fois la loi de Wüllner et la loi de Von Babo.

§ III. — Abaissement de la tension de vapeur et poids moléculaire.

Considérons une dissolution formée par un dissolvant 1 et un corps dissous 2. La vapeur du dissolvant sera en équilibre avec la dissolution sous pression Π , à la température T , si l'on a

$$(3) \quad F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) = 0.$$

Considérons ensuite une autre dissolution formée par le même dissolvant 1 et par un corps dissous différent 2'. La condition d'équilibre entre la vapeur du dissolvant et la dissolution sera

$$(3 \text{ bis}) \quad F'_1(s', \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) = 0.$$

Les égalités (3) et (3 bis) montrent que la condition nécessaire et suffisante pour que les deux dissolutions aient, à la même température, la même tension de vapeur saturée, s'exprime par l'égalité

$$(25) \quad F_1(s, \Pi, T) = F'_1(s', \Pi, T).$$

Supposons que les deux corps dissous 2 et 2' appartiennent à une même série par rapport au dissolvant 1. Pour que l'égalité (25) ait lieu (Chap. I, § II), il sera nécessaire et suffisant que l'on ait

$$\frac{s}{\varpi_2} = \frac{s'}{\varpi'_2},$$

ϖ_2 et ϖ'_2 étant les poids moléculaires des corps 2 et 2'. Nous pouvons donc énoncer la loi suivante :

Avec un même dissolvant et divers corps dissous appartenant à une même série, on forme diverses dissolutions ; à une même

température, ces dissolutions auront toutes la même tension de vapeur saturée si les concentrations de ces dissolutions sont proportionnelles aux poids moléculaires des corps dissous.

Considérons maintenant deux dissolvants 1 et 1', appartenant à la même série par rapport au corps dissous 2. Nous aurons [Chap. I, égalités (38)]

$$(26) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\partial F'_1(s', \Pi, T)}{\partial s'},$$

pourvu que [Chap. I, égalité (39)]

$$(27) \quad \varpi_1 s = \varpi'_1 s',$$

ϖ_1 et ϖ'_1 étant les poids moléculaires des deux dissolvants.

Supposons :

- 1° Que l'on néglige les volumes spécifiques des dissolutions;
- 2° Que l'on applique aux vapeurs des dissolvants les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Nous pourrons faire usage de l'égalité (8) qui nous donnera

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T),$$

$$\frac{\partial F'_1(s', T)}{\partial s'} = \frac{4 \Sigma R}{\alpha'_1 \varpi'_1} T \frac{\partial}{\partial s'} \log p'(s', T).$$

Ces égalités, comparées aux égalités (26) et (27), donnent

$$(28) \quad \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = \frac{1}{\alpha'_1 \varpi'_1} \frac{\partial}{\partial s'} \log p'(s', T),$$

sous la condition exprimée par l'égalité (27).

Pour des dissolutions très diluées, cette égalité (28) permet d'écrire

$$\frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{1}{s} \frac{\mathcal{P}(T) - p(s, T)}{\mathcal{P}(T)} = \frac{1}{\alpha'_1 \varpi'_1} \frac{1}{s'} \frac{\mathcal{P}'(T) - p'(s', T)}{\mathcal{P}'(T)}.$$

Si nous tenons compte de l'égalité (27) et si de plus nous supposons que les vapeurs des deux dissolvants aient la même atomi-
cité,

$$\alpha_1 = \alpha'_1,$$

nous pourrons écrire cette égalité sous la forme suivante :

$$\frac{\mathcal{Q}(T) - p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)} = \frac{\mathcal{Q}'(T) - p'(s', T)}{\mathcal{Q}'(T)}.$$

L'exactitude de cette égalité (29) est subordonnée à la condition (27).

Dissolvons un même corps dans divers dissolvants appartenant à une même série et formons ainsi des dissolutions dont les concentrations soient en raison inverse des poids moléculaires des dissolvants. L'abaissement subi par la tension de vapeur du dissolvant sera à la tension de vapeur du dissolvant pur dans un rapport qui aura la même valeur pour toutes ces dissolutions.

Les deux lois que nous venons d'énoncer s'accordent avec les observations de M. Raoult (1).

Considérons une dissolution qui vérifie la loi de Van't Hoff, dissolution qui doit être infiniment diluée. Pour une telle dissolution, nous aurons [Chap. I, égalités (21) et (34)]

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = - \frac{2 \Sigma}{\omega_2} R i T,$$

ω_2 étant le poids moléculaire du dissolvant.

Acceptons les approximations qui permettent de faire usage de l'égalité (III); l'égalité précédente deviendra, en supposant diatomique la vapeur du dissolvant ($\alpha_1 = 2$),

$$\frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = - \frac{\omega_1}{\omega_2} i,$$

ou bien, puisqu'il s'agit d'une dissolution infiniment diluée,

$$(30) \quad \frac{\mathcal{Q}(T) - p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)} = \frac{\omega_1}{\omega_2} is.$$

(1) RAOULT, *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (Comptes rendus, t. CIII, p. 1125; 1886). — *Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (Comptes rendus, t. CIV, p. 976; 1887). — *Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants* (Comptes rendus, t. CIV, p. 1430; 1887).

Cette formule (30) entraîne, pour les dissolutions auxquelles elle s'applique :

- 1° L'exactitude de la loi de Von Babo;
- 2° L'exactitude de la loi de Wüllner;
- 3° L'exactitude de la loi relative à l'abaissement de la tension de vapeur d'un dissolvant lorsqu'on y dissout divers corps d'une même série;
- 4° L'exactitude de la loi relative à l'abaissement de la tension de vapeur de divers dissolvants d'une même série lorsqu'on y dissout un même corps. Cette formule est due à M. Van't Hoff ⁽¹⁾ et à M. Raoult ⁽²⁾.

Cette formule prête à une vérification expérimentale intéressante; elle permet en effet, de l'étude des vapeurs émises par une dissolution, de déduire la valeur du coefficient i pour cette dissolution, valeur qui doit être égale à celle que l'on peut déterminer soit au moyen de l'abaissement du point de congélation, soit au moyen de la pression osmotique. M. Van't Hoff ⁽³⁾ a déjà donné des tableaux qui permettent de comparer les valeurs de i déterminées par diverses méthodes; M. Dieterici ⁽⁴⁾, ayant repris récemment la détermination des tensions de vapeur de quelques dissolutions salines, en a déduit des valeurs de i que l'on peut comparer, dans le Tableau suivant, aux valeurs de i déduites de l'observation des points de congélation.

| | i (congélation). | i (vaporisation). |
|--------------------------|--------------------|---------------------|
| NaCl..... | 1,90 | 1,92 |
| KCl..... | 1,82 | 1,78 |
| KBr..... | 1,90 | 1,74 |
| KI..... | 1,90 | 1,82 |
| LiCl..... | 1,99 | 1,92 |
| NaAzO ³ | 1,82 | 1,65 |

(1) VAN'T HOFF, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (Köngl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet XXI, n° 17, 1886).

(2) RAOULT, *Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants* (Comptes rendus, t. CIV, p. 1430; 1887).

(3) VAN'T HOFF, *loc. cit.*

(4) DIETERICI, *Calorimetrische Untersuchungen* (Wiedemann's Annalen, t. XLII, p. 513; 1891).

§ IV. — Abaissement de la tension de vapeur et abaissement du point de congélation.

Cette comparaison entre la valeur de i donnée par l'abaissement que subit la tension de vapeur du dissolvant, lorsqu'on fait croître la concentration de la dissolution, et l'abaissement que le point de congélation éprouve dans les mêmes circonstances, nous conduit à approfondir la relation qui existe entre ces deux phénomènes.

Si nous considérons une dissolution de concentration s infiniment petite, et si nous désignons par T_0 le point de congélation du dissolvant pur, le point de congélation T de la dissolution sera donné par l'égalité [Chap. III, égalité (19)]

$$(31) \quad T - T_0 = \frac{T_0}{E} \frac{\varphi(T_0)}{\xi_1(T_0)} s,$$

$L_1(T_0)$ étant la chaleur de fusion du dissolvant pur à la température T_0 .

D'autre part, à la température T_0 , la dissolution de concentration s a une tension de vapeur saturée donnée par l'égalité

$$(23) \quad \mathcal{P}(T_0) - p(s, T_0) = - \mathcal{P}(T_0) \frac{\alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\varphi(T_0)}{T_0}.$$

La comparaison de ces deux égalités donne

$$(32) \quad \frac{\mathcal{P}(T_0) - p(s, T_0)}{T_0 - T} = \frac{E \alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\mathcal{P}(T_0) \xi_1(T_0)}{T_0^2}.$$

Entre l'abaissement de la tension de vapeur saturée et l'abaissement du point de congélation, il existe, pour les solutions infiniment diluées, un rapport, indépendant de la concentration, dont la valeur peut être déduite des propriétés du dissolvant pur.

La loi précédente est restreinte par certaines hypothèses.

En premier lieu, elle ne s'applique qu'aux solutions infiniment diluées; en second lieu, elle suppose que l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et que l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

On peut, avec M. Kolacek (1), énoncer la loi suivante, qui ne comporte aucune approximation :

A la température de congélation d'une dissolution, la tension de vapeur saturée de la dissolution est égale à la tension de vapeur du dissolvant congelé.

La démonstration de cette proposition (2) se déduit immédiatement des principes posés par M. Gibbs.

A la température T, la tension de vapeur saturée p d'une dissolution de concentration s est déterminée par l'égalité

$$(3) \quad F_1(s, p, T) - \Phi_1(p, T) = 0.$$

D'autre part, si T est le point de congélation d'une dissolution de concentration s , soumise à la pression p , on a [Chap. III, égalité (4)]

$$F_1(s, p, T) - X_1(p, T) = 0.$$

De ces deux égalités, on déduit

$$\Phi_1(p, T) - X_1(p, T) = 0,$$

égalité qui exprime, comme l'on sait, que la pression p est, à la température T, la tension de vapeur saturée du dissolvant congelé.

Le théorème énoncé est ainsi démontré.

§ V. — Tension de vapeur d'une dissolution et phénomènes osmotiques.

Un premier sel 2, dissous dans un dissolvant 1, donne une dissolution de concentration s ; $F_1(s, \Pi, T)$ est la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein de cette dissolution; un second sel 2', dans le même dissolvant, donne une dissolution de

(1) KOLACEK, *Ueber die Beziehung des Gefrierpunktes von Salzlösungen zu deren Spannkraftsgesetze* (Wiedemann's Annalen, t. XV, p. 38; 1882). — ROBERT VON HELMHOLTZ, *Die Aenderungen des Gefrierpunktes berechnet aus der Dampfspannung des Eises* (Wiedemann's Annalen, t. XXX, p. 401; 1887).

(2) P. DUHEM, *Remarque sur un Mémoire de M. R. von Helmholtz* (Journal de Physique, t. VII, p. 122; 1888).

concentration s' ; $F'_1(s', \Pi, T)$ est la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein de cette dissolution.

Ces deux dissolutions sont isotoniques sous la pression Π , à la température T , en sorte que l'on a

$$F_1(s, \Pi, T) = F'_1(s', \Pi, T).$$

Soient p et p' les tensions des vapeurs émises par les deux dissolutions à la température T ; ces tensions sont définies par les égalités

$$\begin{aligned} F_1(s, p, T) &= \Phi_1(p, T), \\ F'_1(s', p', T) &= \Phi_1(p', T). \end{aligned}$$

Ces égalités, jointes à l'égalité précédente, permettent d'écrire

$$(33) \quad \begin{cases} \Phi_1(p', T) - \Phi_1(p, T) = F'_1(s', p', T) - F'_1(s', \Pi, T) \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad - [F_1(s, p, T) - F_1(s, \Pi, T)]. \end{cases}$$

Mais nous avons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\varpi, T)}{\partial \varpi} &= V_1(\varpi, T), \\ \frac{\partial F_1(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} &= \sigma(s, \varpi, T) - (1+s) \frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial F'_1(s', \varpi, T)}{\partial \varpi} &= \sigma'(s', \varpi, T) - s'(1+s') \frac{\partial \sigma'(s', \varpi, T)}{\partial s'}, \end{aligned}$$

$\sigma(s, \varpi, T)$, $\sigma'(s', \varpi, T)$ étant les volumes spécifiques des deux dissolutions. L'égalité (33) peut donc s'écrire

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_p^{p'} V_1(\varpi, T) d\varpi &= \int_{\Pi}^{p'} \left[\sigma'(s', \Pi, T) - s'(1+s') \frac{\partial \sigma'(s', \varpi, T)}{\partial s'} \right] d\varpi \\ &\quad - \int_{\Pi}^p \left[\sigma(s, \varpi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s} \right] d\varpi. \end{aligned} \right.$$

Les deux volumes spécifiques $\sigma(s, \varpi, T)$, $\sigma'(s', \varpi, T)$ sont, dans les conditions ordinaires, négligeables en comparaison du volume spécifique $V_1(p, T)$. Si donc ni l'une ni l'autre des deux différences $(p' - \Pi)$, $(p - \Pi)$ n'est extrêmement grande, la différence $(p' - p)$ sera extrêmement petite, ce qui permet d'énoncer le théorème suivant :

Prenons deux dissolutions faites au sein d'un même dissol-

vant et isotoniques à une certaine température; si la pression sous laquelle a lieu l'isotonie n'est pas extrêmement différente des tensions de vapeur des deux dissolutions à la température de l'expérience, ces deux tensions de vapeur sont très peu différentes.

L'égalité (33) nous montre que, si l'on a

$$p = \Pi,$$

on a aussi

$$p' = \Pi,$$

et partant

$$p = p'.$$

Si la pression sous laquelle l'isotonie a lieu est précisément égale à la tension de vapeur de l'une des solutions, les deux solutions ont, à la température considérée, la même tension de vapeur.

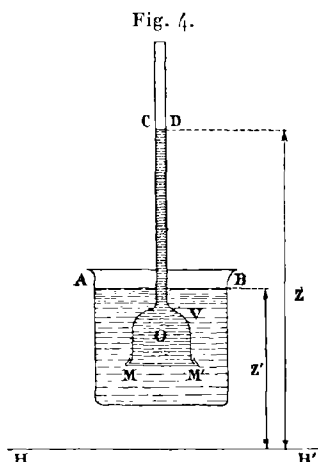
Ces relations entre les propriétés des vapeurs émises par un dissolvant et les phénomènes osmotiques nous amènent à vérifier une propriété de la *hauteur osmotique*, propriété sur laquelle MM. Gouy et Chaperon (1) ont attiré l'attention.

Imaginons un osmomètre plongeant dans une cuve (fig. 4). La cuve est remplie d'eau pure affleurant au niveau Z' ; l'osmomètre est rempli d'une dissolution affleurant au niveau Z . La pression en un point de la surface libre du liquide dans l'osmomètre a la valeur Π ; la pression en un point de la surface libre du liquide dans la cuve a la valeur Π' . La concentration au sommet de l'osmomètre a la valeur S .

Supposons que la pression Π' soit précisément la tension de vapeur de l'eau pure à la température T : $\Pi' = \mathcal{Q}(T)$; que la pression Π soit la pression qui règne, en vertu des lois de l'Hydrostatique, au niveau Z dans une colonne de vapeur dont la pression au niveau Z' est $\mathcal{Q}(T)$; un raisonnement très simple, fondé sur l'impossibilité du mouvement perpétuel, montre que *la pression Π*

(1) GOUY ET CHAPERON, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (Comptes rendus, t. CV, p. 117; 1887); *Sur l'équilibre osmotique* (Annales de Chimie et de Physique, 6^e série, t. XIII, p. 120; 1888).

doit être précisément égale à la tension de vapeur saturée $p(S, T)$ d'une dissolution de concentration S .



Il s'agit de prouver que cette prévision est conforme aux formules relatives à la hauteur osmotique que nous avons données dans un précédent Mémoire (1).

Dire que Π' est la tension de vapeur saturée de l'eau pure à la température T , c'est dire que l'on a

$$(a) \quad \Psi_1(\Pi', T) = \Phi_1(\Pi', T).$$

Les lois de l'Hydrostatique montrent qu'au sein d'une colonne de vapeur on a

$$d\varpi = - \frac{g}{V_1(\varpi, T)} dz.$$

Si donc Π est la pression, au niveau Z , d'une colonne de vapeur dont Π' est la pression au niveau Z' , nous aurons

$$(b) \quad g(Z - Z') = \int_{\Pi}^{\Pi'} V_1(\varpi, T) d\varpi.$$

En vertu de la relation bien connue

$$\frac{\partial \Phi_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} = V_1(\varpi, T),$$

(1) P. DUHEM, *L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés*, Chap.

l'égalité (6) donne l'égalité

$$g(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}') + \Phi_1(\Pi, \mathbf{T}) - \Phi_1(\Pi', \mathbf{T}) = 0,$$

qui, jointe à l'égalité (a), donne

$$(c) \quad g(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}') + \Phi_1(\Pi, \mathbf{T}) - \Psi'_1(\Pi', \mathbf{T}) = 0.$$

Mais la théorie des phénomènes osmotiques nous a donné [*loc. cit.*, égalité (34)]

$$(d) \quad g(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}') + \mathbf{F}_1(\mathbf{S}, \Pi, \mathbf{T}) - \Psi'_1(\Pi', \mathbf{T}) = 0.$$

Des égalités (c) et (d) nous déduisons l'égalité

$$\mathbf{F}_1(\mathbf{S}, \Pi, \mathbf{T}) = \Phi_1(\Pi, \mathbf{T}),$$

qui signifie précisément que la pression Π est la tension de vapeur saturée $p(\mathbf{S}, \mathbf{T})$ de la dissolution de concentration \mathbf{S} , à la température \mathbf{T} .

Le théorème énoncé est ainsi démontré.

CHAPITRE V.

CHALEUR DE DILUTION ET CHALEUR DE DISSOLUTION.

§ I. — Chaleur de dilution.

Nous avons vu [Chap. II, égalité (25)] que la chaleur de dilution d'une dissolution $\lambda(s, \Pi, \mathbf{T})$ était donnée par l'égalité

$$(1) \quad E\lambda(s, \Pi, \mathbf{T}) = \int_0^s \left[\mathbf{T} \frac{\partial^2 \mathbf{F}_1(s, \Pi, \mathbf{T})}{\partial s \partial \mathbf{T}} - \frac{\partial \mathbf{F}_1(s, \Pi, \mathbf{T})}{\partial s} \right] ds.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution devant le volume spécifique \mathbf{V}_1 de la vapeur du dissolvant, et si l'on désigne par $p(s, \mathbf{T})$ la tension de vapeur saturée de la dissolution de concentration s , à la température \mathbf{T} , on a [Chap. IV, égalité (I)]

$$(2) \quad \frac{\partial \mathbf{F}_1(s, \mathbf{T})}{\partial s} = \mathbf{V}_1(p, \mathbf{T}) \frac{\partial p(s, \mathbf{T})}{\partial s},$$

la fonction $F_1(s, T)$ étant d'ailleurs, à ce degré d'approximation, indépendante de la pression P .

De l'égalité (2), on déduit

$$(3) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 F_1(s, T)}{\partial s \partial T} &= \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &+ \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T}. \end{aligned} \right.$$

En vertu des égalités (2) et (3), l'égalité (1) devient

$$(4) \left\{ \begin{aligned} E\lambda(s, T) &= \int_0^s \left\{ T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} V_1(p, T) \\ &+ \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \Big\} ds. \end{aligned} \right.$$

Ainsi, à la seule condition de négliger le volume spécifique du dissolvant liquide ou de la dissolution devant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, on peut calculer a priori la chaleur de dilution si l'on connaît :

1° La relation qui existe entre la température, la concentration de la dissolution et la tension de vapeur saturée de cette dissolution;

2° La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.

Supposons, en particulier, que l'on puisse appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Nous aurons

$$(5) \quad p V_1(p, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \varpi_1} T,$$

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression, α l'atomicité de la vapeur du dissolvant et ϖ_1 son poids moléculaire. Cette égalité donne

$$V_1(p, T) - T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} = 0,$$

$$V_1(p, T) + p \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} = 0,$$

ce qui permet d'écrire l'égalité (4),

$$E \lambda(s, T) = T \int_0^s V_1(p, T) \left[\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{1}{p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] ds,$$

ou encore, en vertu de l'égalité (6),

$$\begin{aligned} \lambda(s, T) &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \int_0^s \left[\frac{1}{p} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{1}{p^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] ds \\ &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \int_0^s \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \\ &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \int_0^s \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds. \end{aligned}$$

Une dissolution de concentration nulle n'est autre chose que le dissolvant pur; on a donc, pour garder les notations employées au paragraphe précédent,

$$p(0, T) = \mathcal{Q}(T),$$

et l'égalité précédente devient

$$(6) \quad \lambda(s, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \left[\frac{p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)} \right].$$

Cette formule (6) est due à G. Kirchhoff, qui l'a obtenue, en 1858 (1), par une méthode toute différente. Nous avons donné, en 1886 (2), la démonstration précédente de la formule de G. Kirchhoff, et la formule (4), qui est plus générale que celle de G. Kirchhoff.

Pour que la chaleur de dilution soit identiquement nulle, il faut et il suffit, d'après l'égalité (6), que le rapport $\frac{p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)}$ ait, pour chaque valeur de la concentration, une valeur indépendante de la température. Nous retrouvons ainsi cette conclusion, déjà obtenue par une autre voie : les tensions de vapeur des dissolu-

(1) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, Bd. CIII, p. 177; 1858).

(2) P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique*, première Partie, Chap. III. Paris, 1886.

tions dont la chaleur de dilution est identiquement nulle suivant la loi de Von Babo.

G. Kirchhoff (1) a cherché à vérifier la relation (6) en empruntant à Regnault la détermination de la tension de vapeur saturée des divers mélanges d'acide sulfurique et d'eau, et à Favre et Silbermann, Abria et M. Thomsen la détermination de la chaleur de dilution de l'acide sulfurique hydraté. La concordance, très peu satisfaisante lorsque la tension de la vapeur d'eau émise par le mélange est faible, devient meilleure lorsque cette tension est notable.

§ II. — Autre démonstration de la formule de G. Kirchhoff.

Nous savons que la quantité de chaleur dQ , dégagée dans un phénomène réversible ou non réversible, mais accompli à température constante et sous pression constante, est donnée par la formule

$$(7) \quad E dQ = \partial \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right),$$

Φ étant le potentiel thermodynamique sous pression constante du système considéré.

Considérons un système formé :

- 1° D'une certaine masse m_1 de dissolvant à l'état liquide;
- 2° D'une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de corps dissous.

Le potentiel thermodynamique du système, sous une pression arbitraire Π , à la température T , est

$$\Phi = m_1 \Psi'_1(\Pi, T) + \int (M_1, M_2, \Pi, T).$$

En vertu de l'égalité (7), la chaleur de dilution $\lambda(s, \Pi, T)$ est donnée par l'égalité

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} E \lambda(s, \Pi, T) &= T \left[\frac{\partial^2 \int (M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} \right] \\ &\quad - \left[\frac{\partial \int (M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} - \Psi'_1(\Pi, T) \right]. \end{aligned} \right.$$

(1) G. KIRCHHOFF, *Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure* (Poggendorff's Annalen, Bd. CIV, p. 612; 1858).

D'une manière analogue, on trouve que la chaleur de vaporisation, sous la tension de vapeur saturée $p(s, T)$, est donnée par l'égalité

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{E Q}(s, T) &= T \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} \right] \\ &\quad - \left[\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1} - \Phi_1(p, T) \right]. \end{aligned} \right.$$

Enfin la chaleur de vaporisation $\mathcal{Q}(T)$ du dissolvant pur, sous la tension de vapeur saturée $\mathcal{Q}(T)$, est donnée par l'égalité

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{E } \mathcal{Q}(T) &= T \left[\frac{\partial \Psi'_1(\mathcal{Q}, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(\mathcal{Q}, T)}{\partial T} \right] \\ &\quad - [\Psi'_1(\mathcal{Q}, T) - \Phi_1(\mathcal{Q}, T)]. \end{aligned} \right.$$

Nous avons, en général,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1 \partial \varpi} &= \frac{\partial F_1(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} \\ &= \sigma(s, \varpi, T) - s(1+s) \frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s} \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varpi} \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1} \right] \\ = s(1+s) \left[\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s \partial T} \right] - \left[\sigma(s, \varpi, T) - T \frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial T} \right]. \end{aligned}$$

D'où cette première conséquence :

Si l'on néglige le volume spécifique $\sigma(s, \varpi, T)$ de la dissolution, la quantité

$$T \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1}$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ .

Nous avons

$$\frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} = \nu_1(\varpi, T),$$

$\nu_1(\varpi, T)$ étant le volume spécifique du dissolvant pur, et, par conséquent,

$$\frac{\partial}{\partial \varpi} \left[T \frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\varpi, T) \right] = T \frac{\partial \nu_1(\varpi, T)}{\partial T} - \nu_1(\varpi, T).$$

D'où cette deuxième conséquence :

Si l'on néglige le volume spécifique $v_1(\varpi, T)$ du dissolvant pur, la quantité

$$T \frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\varpi, T)$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ .

Nous avons également

$$\frac{\partial}{\partial \varpi} \left[T \frac{\partial \Phi_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\varpi, T) \right] = T \frac{\partial V_1(\varpi, T)}{\partial T} - V_1(\varpi, T).$$

D'ailleurs, si nous appliquons à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous trouvons

$$T \frac{\partial V_1(\varpi, T)}{\partial T} - V_1(\varpi, T) = 0.$$

D'où cette troisième conséquence :

Si l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la quantité

$$T \frac{\partial \Phi_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\varpi, T)$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ .

La première de ces conséquences nous permet d'écrire

$$\begin{aligned} & T \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} \\ &= T \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1}. \end{aligned}$$

La deuxième nous permet d'écrire

$$T \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T) = T \frac{\partial \Psi'_1(\mathcal{P}, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\mathcal{P}, T).$$

La troisième nous permet d'écrire

$$T \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} - \Phi_1(p, T) = T \frac{\partial \Phi_1(\mathcal{P}, T)}{\partial T} - \Phi_1(\mathcal{P}, T).$$

Ces trois dernières égalités, jointes aux égalités (8), (9) et (10),

montrent que la chaleur de dilution a une valeur indépendante de la pression Π sous laquelle se fait la dilution, et que cette chaleur de dilution est donnée par la formule

$$(11) \quad \lambda(s, T) = Q(s, T) - \mathcal{Q}(T).$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques du dissolvant liquide et de la dissolution, et si l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois relatives aux gaz parfaits, la chaleur de dilution d'une dissolution de composition donnée, à une température donnée, s'obtient en retranchant de la chaleur de vaporisation de cette dissolution, la chaleur de vaporisation du dissolvant pur à la même température.

Ce théorème est dû à M. J. Moutier ⁽¹⁾; il est très voisin d'un théorème analogue ⁽²⁾ dû à M. Hortsman ⁽³⁾. La démonstration précédente nous paraît éviter quelques objections que l'on pourrait adresser aux raisonnements de MM. Hortsman et Moutier.

De l'égalité (11) on déduit aisément la formule de G. Kirchhoff.

En effet, en négligeant le volume spécifique de la dissolution, nous avons [Chap. IV, égalité (16)]

$$Q(s, T) = \frac{T}{E} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}.$$

De même, en négligeant le volume spécifique du dissolvant liquide, la formule de Clapeyron-Clausius donne

$$\mathcal{Q}(T) = \frac{T}{E} V_1(\mathcal{P}, T) \frac{d\mathcal{P}(T)}{dT}.$$

De ces deux inégalités on déduit

$$(12) \quad \lambda(s, T) = \frac{T}{E} \left[V_1(p, T) \frac{dp(s, T)}{dT} - V_1(\mathcal{P}, T) \frac{d\mathcal{P}(T)}{dT} \right],$$

⁽¹⁾ J. MOUTIER, *Recherches sur les vapeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents* (Annales de Chimie et de Physique, 5^e série, t. I, p. 343; 1874).

⁽²⁾ Voir la Note A à la fin du Mémoire.

⁽³⁾ HORTSMANN, *Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einigen Zersetzungs Erscheinungen* (Bericht der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, Supplément VIII, p. 112; 1872).

ou bien, en faisant usage de l'égalité (5),

$$(6) \quad \lambda(s, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \left[\frac{p(s, T)}{\Phi(T)} \right],$$

ce qui est la formule de G. Kirchhoff.

Il est essentiel d'observer que l'exactitude de l'égalité (12), comme l'exactitude de l'égalité (11) dont elle est déduite, suppose que l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois relatives aux gaz parfaits. Il ne serait donc pas permis d'en faire usage, si l'on supposait les lois de compressibilité et de dilatation de cette vapeur différentes des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Il faudrait alors faire usage de l'égalité (4), qui ne peut être établie par la méthode employée au présent paragraphe.

§ III. — Chaleur de dissolution.

La chaleur de dissolution $\Lambda(\Pi, T)$ en solution saturée est donnée par l'égalité [Chap. II, égalité (19)],

$$\Lambda(\Pi, T) = \frac{T}{E} \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques de la dissolution et du sel solide, on peut regarder $S(\Pi, T)$ comme ne dépendant que de la variable T , et point de la variable Π , comme le montre l'égalité (14) du Chapitre II; de plus, on peut écrire [Chap. IV, égalité (11)],

$$\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = - \frac{1}{S(T)} V_1(p, T) \frac{\partial p(S, T)}{\partial S}.$$

On a donc

$$(13) \quad \Lambda(T) = - \frac{T}{E} V_1[p(S, T), T] \frac{\partial p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques de la dissolution et du sel solide, la chaleur de dissolution au sein d'une dissolution saturée sera une simple fonction de la température que l'on pourra déterminer lorsque l'on connaîtra :

- 1° *La courbe de solubilité du sel ;*
- 2° *La loi des tensions de vapeur saturée de la dissolution ;*
- 3° *La loi de compressibilité de la vapeur du dissolvant.*

Si la vapeur du dissolvant suit les lois relatives aux gaz parfaits, on a

$$(5) \quad V_1(p, T) = \frac{4 \Sigma R}{d \varpi_1} \frac{T}{p},$$

et l'égalité (13) devient

$$(14) \quad \Lambda(T) = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha \varpi_1 E} T^2 \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT}.$$

La chaleur de dissolution au sein d'une dissolution de concentration quelconque, $L(s, \Pi, T)$, est liée à la chaleur de dissolution en solution saturée par la relation [Chap. II, égalité (28 bis)]

$$(15) \quad E[L(s, \Pi, T) - \Lambda(\Pi, T)] = \int_s^S \frac{1}{s} \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} \right] ds.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, on a [Chap. IV, égalité (1)]

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = V_1[p(s, T), T] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_1(s, T)}{\partial s \partial T} = & \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ & + V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T}. \end{aligned}$$

L'égalité (15) devient donc

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} E[L(s, T) - \Lambda(T)] = & - \int_s^S \left\{ \frac{T}{s} V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \right. \\ & \left. + \frac{1}{s} \left[T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds. \end{aligned} \right.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, on pourra déterminer l'expression générale de la chaleur de dissolution, lorsque l'on connaîtra :

- 1° La loi de solubilité du sel;
- 2° La loi de vaporisation de la dissolution ;
- 3° Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.

Supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits; nous aurons alors, en vertu de l'égalité (5),

$$T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) = 0,$$

$$\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1} \frac{T}{p^2},$$

et l'égalité (15) deviendra

$$L(s, T) - \Lambda(T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \int_s^S \left\{ \frac{1}{s [p(s, T)]^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} - \frac{1}{sp(s, T)} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \right\} ds,$$

ou bien

$$(17) \quad L(s, T) - \Lambda(T) = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \int_s^S \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds.$$

Nous avons donné ces diverses formules en 1887 (1).

§ IV. — Formules de G. Kirchhoff.

Les formules données dans les paragraphes précédents résolvent complètement le problème qui consiste à calculer la chaleur dégagée lorsqu'on ajoute à une dissolution quelconque soit du sel, soit de l'eau, soit du sel et de l'eau; en particulier, elles permettent de traiter le problème suivant :

Quelle est la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on mélange une masse M_2 de sel avec une masse M_1 d'eau suffisante à dissoudre la totalité du sel (2).

Mais il sera aussi court et plus intéressant de traiter directement ce problème.

Rappelons que lorsqu'un phénomène, produit sous pression constante et à température constante, fait passer un système d'un état a à un état b , la quantité de chaleur dégagée Q est donnée par l'égalité

$$EQ = \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right)_a^b.$$

(1) P. DUHEM, *Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 683; 1887. — *Annales de l'École Normale supérieure*, 3^e série, t. IV, p. 381; 1887).

Dans le cas auquel se rapporte le problème énoncé, nous aurons, en vertu de cette formule et en faisant usage de nos notations habituelles,

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{EQ} &= \text{T} \frac{\partial \mathfrak{F}(\text{M}_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \mathfrak{F}(\text{M}_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T}) \\ &\quad - \text{M}_1 \left[\text{T} \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \Psi'_1(\Pi, \text{T}) \right] \\ &\quad - \text{M}_2 \left[\text{T} \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \Psi'_2(\Pi, \text{T}) \right]. \end{aligned} \right.$$

Nous décomposerons le second membre de cette égalité en deux parties.

Soit

$$(19) \quad \mu_1 = \frac{\text{M}_1}{\text{S}(\Pi, \text{T})}$$

la masse d'eau strictement nécessaire pour dissoudre la masse M_2 de sel, et posons

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{E}q &= \text{T} \frac{\partial \mathfrak{F}(\text{M}_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \mathfrak{F}(\text{M}_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T}) \\ &\quad - \left[\text{T} \frac{\partial \mathfrak{F}(\mu_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \mathfrak{F}(\mu_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T}) \right] \\ &\quad - (\text{M}_1 - \mu_1) \left[\text{T} \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \Psi'_1(\Pi, \text{T}) \right]. \end{aligned} \right.$$

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{E}q' &= \text{T} \frac{\partial \mathfrak{F}(\mu_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \mathfrak{F}(\mu_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T}) \\ &\quad - \mu_1 \left[\text{T} \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \Psi'_1(\Pi, \text{T}) \right] \\ &\quad - \text{M}_2 \left[\text{T} \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \text{T})}{\partial \text{T}} - \Psi'_2(\Pi, \text{T}) \right]. \end{aligned} \right.$$

Nous aurons

$$(22) \quad \text{Q} = q + q'.$$

Transformons d'abord la quantité q' .

Nous avons, en premier lieu [Chap. I, égalité (3)],

$$\mathfrak{F}(\mu_1, \text{M}_2, \Pi, \text{T}) = \mu_1 \text{F}_1(\text{S}, \Pi, \text{T}) + \text{M}_2 \text{F}_2(\text{S}, \Pi, \text{T}).$$

Nous avons ensuite, identiquement,

$$\text{F}_1(0, \Pi, \text{T}) = \Psi'_1(\Pi, \text{T}).$$

Enfin, l'équation qui exprime que la dissolution est saturée

nous donne [Chap. I, égalités (2) et (6)]

$$F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] = \Psi'_2(\Pi, T),$$

identité d'où nous déduisons

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

Ces diverses égalités transforment l'égalité (21) en

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} Eq' &= -M_2 T \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ &+ \mu_1 \int_0^S \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds. \end{aligned} \right.$$

Occupons-nous maintenant de la quantité Eq .

Nous avons identiquement

$$\begin{aligned} \int (M_1, 0, \Pi, T) &= M_1 \Psi'_1(\Pi, T), \\ \int (M_1, 0, \Pi, T) &= \mu_1 \Psi'_1(\Pi, T), \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire

$$Eq = \int_0^{M_2} \left[T \frac{\partial^2 \int (M_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T \partial m_2} - \frac{\partial \int (M_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} \right. \\ \left. - T \frac{\partial^2 \int (\mu_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T \partial m_2} - \frac{\partial \int (\mu_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} \right] dm_2,$$

ou bien encore

$$Eq = \int_0^{M_1} \int_{\mu_1}^{M_1} \left[T \frac{\partial^3 \int (m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T \partial m_1 \partial m_2} - \frac{\partial^2 \int (m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1 \partial m_2} \right] dm_1 dm_2.$$

Mais on a

$$\frac{\partial \int (m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = F_1(s, \Pi, T)$$

et

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial m_2} dm_2 = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds,$$

avec

$$s = \frac{m_2}{m_1}.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire, en posant

$$s' = \frac{M_2}{m_1}, \\ Eq = \int_{\mu_1}^{M_1} dm_1 \int_0^{s'} \left[T \frac{\partial^2 F(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds,$$

ou bien, en remarquant que

$$dm_1 = -\frac{M_2}{s^2} ds',$$

et, en posant

$$\sigma = \frac{M_2}{M_1},$$

$$(24) \quad E q = -M_2 \int_{\sigma}^S \frac{1}{s'^2} \int_0^{s'} \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds ds'.$$

Ces formules (23) et (24) sont rigoureuses.

Négligeons maintenant le volume spécifique de la dissolution ; la variable Π disparaîtra de nos formules ; en outre, nous pourrons faire usage des égalités [Chap. IV, égalités (I) et (II)]

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = V(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}, \quad \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = -\frac{V(p, T)}{s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}.$$

L'égalité (23) deviendra

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} E q' &= M_2 T V_1[p(S, T), T] \frac{\partial p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT} \\ &+ \mu_1 \int_0^S \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds. \end{aligned} \right.$$

L'égalité (24) deviendra

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} E q &= -M_2 \int_{\sigma}^S \frac{1}{s'^2} \int_0^{s'} \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds. \end{aligned} \right.$$

Ainsi, à la condition de négliger le volume spécifique de la dissolution, on peut calculer les deux quantités q et q' , si l'on connaît :

- 1° La loi de solubilité du sel ;
- 2° La loi de vaporisation de la dissolution ;

3° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*

Admettons maintenant que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits. Nous aurons

$$V_1(p, T) = \frac{4 \Sigma R T}{\alpha_1 \varpi_1 p},$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) &= 0, \\ -p \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} &= V_1(p, T) = \frac{4 \Sigma R T}{\alpha_1 \varpi_1 p}. \end{aligned}$$

Ces égalités donnent

$$\begin{aligned} &\left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \\ &+ \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \left[\frac{1}{p} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{1}{p^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] \\ &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T}. \end{aligned}$$

Si l'on observe que, pour $s = 0$, $p(S, T) = \mathfrak{P}(T)$, on voit sans peine que l'égalité précédente transforme les égalités (25) et (26) en

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} E q' &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \left[M_2 \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT} \right. \\ &\quad \left. + \mu_1 \int_0^S \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \right], \end{aligned} \right.$$

$$(28) \quad E q = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T M_2 \int_0^S \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p(s', T)}{\mathfrak{P}(T)} ds'.$$

L'égalité (27) peut encore se transformer. On a, en effet :

$$\begin{aligned} &\int_0^{S(T)} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \\ &= \frac{d}{dT} \int_0^{S(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds - \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial T} \frac{dS(T)}{dT}, \end{aligned}$$

et aussi

$$(19) \quad \int_0^{S(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds = \log \frac{p[S(T), T]}{\varphi(T)},$$

$$\mu_1 = \frac{M_2}{S(T)},$$

ce qui permet de remplacer l'égalité (27) par l'égalité

$$(29) \quad E q' = \frac{4 \Sigma R T^2}{\alpha_1 \omega_1} \frac{M^2}{S(T)} \frac{d}{dT} \log \frac{p[S(T), T]}{\varphi(T)}.$$

Les formules (28) et (29) sont dues à G. Kirchhoff (*), qui les a obtenues d'une manière entièrement différente.

Quelques remarques au sujet des formules obtenues dans les deux derniers paragraphes.

Commençons par appliquer ces formules à une dissolution qui suit la loi de Von Babo.

Cette loi s'exprime par l'égalité

$$(30) \quad \frac{p(s, T)}{\varphi(T)} = \theta(s),$$

qui donne

$$\log p(s, T) = \log \theta(s) + \log \varphi(T)$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} = 0.$$

L'égalité (17) montre que la chaleur de dissolution est, pour une semblable solution, indépendante de la concentration, et égale à la chaleur de dissolution en solution saturée; cette dernière est donnée par l'égalité (14), qui devient, en vertu de l'égalité (30),

$$\Lambda(T) = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T^2 \frac{d \log \theta(S)}{dS} \frac{d \log S(T)}{dT},$$

ou encore, en posant

$$(31) \quad \varphi(s) = - \frac{1}{s} \frac{d \log \theta(s)}{ds},$$

$$(33) \quad \Lambda(T) = - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T^2 \varphi(S) \frac{dS(T)}{dT}.$$

(*) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, t. CLIII, p. 177; 1858. — Kirchhoff's Abhandlungen, p. 476 et 479).

C'est là une généralisation très simple de la formule de M. H. Le Chatelier [Chap. II, égalité (36)].

En vertu des égalités (30) et (31), les formules (27) et (28) deviennent

$$q = 0, \\ q' = -M_2 \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \varphi(S) \frac{dS(T)}{dT}.$$

Ainsi, lorsqu'on mélange une masse quelconque de sel avec une masse d'eau suffisante pour le dissoudre, la quantité de chaleur absorbée s'obtient en multipliant la masse du sel par la chaleur de dissolution en solution saturée, pourvu que la solution suive la loi de Von Babo.

Il serait fort intéressant de soumettre les formules de G. Kirchhoff à des vérifications expérimentales.

En 1873, M. J. Moutier ⁽¹⁾ a entrepris de comparer la théorie de G. Kirchhoff aux résultats de l'expérience pour la dissolution d'azotate de potasse dans l'eau. Les expériences de Wüllner lui fournissaient les tensions de vapeur de la dissolution d'azotate de potasse; les expériences de Person lui donnaient la chaleur dégagée dans la dissolution du même sel. D'après le calcul de M. J. Moutier, le nombre qui représente la chaleur dégagée par la dissolution de l'azotate de potasse dans dix fois son poids d'eau ne diffère du nombre observé que de 0,05 de sa valeur. En 1883, M. Pauchon ⁽²⁾ montra que la formule (29) permettait de prévoir le maximum de solubilité du sulfate de soude dans l'eau et de déterminer d'une manière assez exacte la température de ce maximum; mais ce dernier phénomène est plus complexe que ceux que nous étudions ici, puisque, de part et d'autre de ce maximum, on a affaire à deux sels solides distincts, l'un hydraté, l'autre anhydre.

M. G. Tammann ⁽³⁾, auquel on doit des mesures très pré-

(1) J. MOUTIER, *Sur la chaleur de dissolution des sels* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXVIII, p. 515; 1873).

(2) PAUCHON, *Sur le maximum de solubilité du sulfate de soude* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1555; 1883).

(3) TAMMANN, *Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 523; 1885).

cises de tensions de vapeurs émises par des dissolutions salines, a cité un grand nombre de dissolutions qui, selon lui, contrediraient à la loi exprimée par l'égalité (29). Mais une lecture attentive de son Mémoire montre que M. Tammann a critiqué en réalité non pas la formule (29), mais la formule

$$Eq' = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{M_2}{S(T)} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p(S, T)}{\mathcal{P}(T)},$$

qui diffère de la formule (29) par suppression, au second membre, du terme

$$\frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{M_2}{S(T)} \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{dS(T)}{dT},$$

et est par conséquent inexacte.

§ V. — Corps solubles en toute proportion.

Les raisonnements et les formules exposés au § III et au § IV font intervenir la solubilité du sel. Ces raisonnements et ces formules cessent donc de s'appliquer à un corps fixe qui se mélangerait en toute proportion au dissolvant volatil, comme l'acide sulfurique monohydraté se mélange à l'eau. L'étude de la chaleur mise en jeu par la dissolution de tel corps doit être faite directement.

On pourra toujours exprimer la chaleur de dissolution $L(s, \Pi, T)$ par la formule [Chap. II, égalité (27)]

$$\begin{aligned} EL(s, \Pi, T) = T \frac{\partial}{\partial T} [\Psi_2'(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)] \\ - [\Psi_2'(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)]. \end{aligned}$$

Mais, dans ce cas, une dissolution de concentration infinie est identique au corps dissous pris à l'état de pureté; on a donc, identiquement,

$$F_2(\infty, \Pi, T) = \Psi_2'(\Pi, T),$$

et, par conséquent,

$$(34) \quad EL(s, \Pi, T) = \int_s^\infty \left[T \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

Si nous négligeons le volume spécifique de la dissolution, nous

pourrons écrire [Chap. IV, égalité (2)]

$$\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = -\frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s},$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_2(s, T)}{\partial s \partial T} &= -\frac{1}{s} \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &\quad - \frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T}, \end{aligned}$$

en sorte que l'égalité (34) devient

$$(35) \left\{ \begin{aligned} EL(s, T) &= \int_s^\infty \left\{ \frac{1}{s} \left[V_1(p, T) - T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right. \\ &\quad \left. - \frac{T}{s} V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \right\} ds. \end{aligned} \right.$$

Si un corps fixe est miscible en toute proportion à un dissolvant volatil, on peut calculer la chaleur de dissolution de ce corps, si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et si l'on connaît :

- 1° La loi des tensions de vapeur saturée de la dissolution;
- 2° Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.

Si la vapeur du dissolvant se comporte comme un gaz parfait, on pourra faire usage de l'égalité (5), et l'on trouvera sans peine que l'égalité (35) devient

$$(36) \quad L(s, T) = -\frac{4 \Sigma R}{\alpha \omega_1 E} T^2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds.$$

Imaginons que l'on mélange une masse M_1 , du liquide volatil avec une masse M_2 du liquide fixe; il se dégage une quantité de chaleur Q donnée par la formule

$$\begin{aligned} EQ &= T \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ &\quad - M_1 \left[T \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T) \right] \\ &\quad - M_2 \left[T \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T) \right] \\ &= M_1 \left[T \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - F_1(s, \Pi, T) - T \frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T) \right] \\ &\quad + M_2 \left[T \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial T} - F_2(s, \Pi, T) - T \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T) \right]. \end{aligned}$$

Mais on a identiquement

$$\begin{aligned} F_1(0, \Pi, T) &= \Psi'_1(\Pi, T), \\ F_2(\infty, \Pi, T) &= \Psi'_2(\Pi, T). \end{aligned}$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{EQ} &= M_1 \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds \\ &+ M_2 \int_\infty^s \left[T \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité (37) est rigoureuse. Négligeons maintenant le volume spécifique du mélange, de manière à pouvoir faire usage des formules (I) et (II) du Chapitre IV, l'égalité (37) deviendra

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{EQ} &= M_1 \int_0^s \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right. \\ &+ \left. \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds \\ &+ M_2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right. \\ &+ \left. \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds. \end{aligned} \right.$$

Si la vapeur du dissolvant suit les lois relatives aux gaz parfaits, l'égalité précédente devient, en vertu de l'égalité (38),

$$\text{EQ} = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T^2 \left\{ M_1 \int_0^s \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds + M_2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \right\},$$

ou bien

$$(39) \quad Q = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[M_1 \log \frac{p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)} + M_2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \right].$$

Nous avons donné (*), en 1887, la formule (36).

(*) P. DUHEM, *Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 683; 1887. — *Annales de l'École Normale supérieure*, 3^e série, t. IV, p. 381; 1887).

§ VI. — Chaleur spécifique d'une dissolution.

La chaleur spécifique $\gamma(s, \Pi, T)$ d'une dissolution est donnée par l'égalité [Chap. II, égalité (43)]

$$\left\{ \begin{aligned} (M_1 + M_2)\gamma(s, \Pi, T) &= M_1 c_1(\Pi, T) + M_2 c_2(\Pi, T) \\ &- \frac{T}{E} \frac{\partial}{\partial T^2} \left[M_1 \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds + M_2 \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{1}{s} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Si nous négligeons les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et de la dissolution, nous pourrions regarder les quantités

$$c_1(\Pi, T), \quad c_2(\Pi, T), \quad \gamma(s, \Pi, T), \quad S(\Pi, T), \quad F_1(s, \Pi, T)$$

comme indépendantes de la pression Π ; en outre, nous pourrions faire usage de l'égalité (1) du Chapitre II. Nous aurons alors

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} (M_1 + M_2)\gamma(s, T) \\ = M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) \\ - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[M_1 \int_0^s V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds + M_2 \int_s^{S(T)} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{1}{s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité (4) nous permet d'énoncer la proposition suivante :

Si l'on néglige les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et du liquide, et si l'on connaît :

- 1° *La courbe de solubilité du sel;*
- 2° *La loi de vaporisation de la dissolution;*
- 3° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant,*

on peut calculer la chaleur spécifique de la dissolution.

Supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits. Nous aurons

$$(5) \quad p V_1(p, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T.$$

Cette égalité (5) donne à l'égalité (4) la forme

$$\left\{ \begin{aligned} (M_1 + M_2)\gamma(s, T) &= M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) \\ &- \frac{4 \Sigma R T}{\alpha_1 \varpi_1 E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[M_1 T \log \frac{p(s, T)}{p(T)} + M_2 T \int_s^{S(T)} \frac{1}{s} \frac{\partial \log \gamma(s, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Nous avons

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_s^{S(T)} \frac{1}{s} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds &= \frac{1}{S(T)} \log p(S, T) - \frac{1}{s} \log p(s, T) \\ + \int_s^{S(T)} \frac{1}{s^2} \log p(s, T) ds. \end{aligned} \right.$$

D'autre part, si l'on observe que

$$M_1 - \frac{M_2}{s},$$

on voit sans peine que l'on peut écrire

$$(44) \quad \left[M_1 - \frac{M_2}{S(T)} \right] \log \mathcal{Q}(T) = M_2 \int_s^{S(T)} \frac{1}{s^2} \log \mathcal{Q}(T) ds.$$

En vertu des égalités (43) et (44), l'égalité (42) devient

$$(45) \quad \left\{ \begin{aligned} (M_1 + M_2 \gamma(s, T)) \\ = M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) \\ - \frac{4 \Sigma R T}{\alpha_1 \varpi_1 E} M_2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\frac{T}{S(T)} \log \frac{p(S, T)}{\mathcal{Q}(T)} + T \int_s^{S(T)} \frac{1}{s^2} \log \frac{p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Développons l'expression de $\gamma(s, T)$ donnée par l'égalité (42); nous trouverons

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} (M_1 + M_2) \gamma(s, T) &= M_1 \left\{ c_1(T) - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \log \frac{p(s, T)}{\mathcal{Q}(T)} \right] \right\} \\ &+ M_2 \left\{ c_2(T) - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d^2 \log S(T)}{dT^2} \right. \\ &\quad - \frac{8 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T \frac{d \log S(T)}{dT} \\ &\quad \times \left[\frac{\partial \log p(S, T)}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \log p(S, T)}{\partial S^2} \frac{d S(T)}{dT} + T \frac{\partial^2 \log p(S, T)}{\partial S \partial T} \right] \\ &\quad \left. - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T \int_s^{S(T)} \frac{1}{s} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} \right] ds \right\}. \end{aligned} \right.$$

Considérons en particulier une dissolution saturée. Dans ce cas, nous avons $s = S(T)$, en sorte qu'au second membre de

l'égalité (46) l'intégrale définie disparaît. Nous avons d'ailleurs

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \log \frac{p(S, T)}{\varphi(T)} \right] \\ &= \frac{d^2}{dT^2} \left[T \log \frac{p(S, T)}{\varphi(T)} \right] - T \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d^2 S(T)}{dT^2} \\ & \quad - 2 \frac{dS(T)}{dT} \left[\frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} + T \frac{\partial^2 \log p(S, T)}{\partial S^2} \frac{dS(T)}{dT} + T \frac{\partial^2 \log p(S, T)}{\partial S \partial T} \right], \\ & \quad \frac{d^2 \log \varphi(T)}{dT^2} = \frac{1}{S(T)} \frac{d^2 S(T)}{dT^2} - \frac{1}{[S(T)]^2} \left[\frac{dS(T)}{dT} \right]^2, \\ & \quad M_1 = \frac{M_2}{S(T)}. \end{aligned}$$

L'égalité (46) devient donc

$$\begin{aligned} (M_1 + M_2)\gamma(S, T) &= M_2 c_1(T) + M_2 c_2(T) \\ & \quad - M_1 \frac{4 \Sigma RT}{\alpha_1 \omega_1 E} \left(\frac{d^2}{dT^2} \left\{ T \log \frac{p[S(T), T]}{\varphi(T)} \right\} - T \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT} \frac{dS(T)}{dT} \right). \end{aligned}$$

Cette égalité, comparée à l'égalité (14), peut encore s'écrire

$$\left. \begin{aligned} (M_1 + M_2)\gamma(S, T) &= M_2 c_2(T) \\ & \quad + M_1 \left(c_1(T) - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T \frac{d^2}{dT^2} \left\{ T \log \frac{p[S(T), T]}{\varphi(T)} \right\} - \Lambda(T) \frac{dS(T)}{dT} \right). \end{aligned} \right\}$$

Cette formule va nous permettre de résoudre le problème suivant :

Un système renferme une dissolution saturée, et en excès, une masse μ_2 de sel solide; quelle quantité de chaleur faut-il fournir au système pour élever de dT sa température, la dissolution changeant de composition de manière à demeurer saturée à la température $(T + dT)$?

Cette quantité de chaleur dQ a pour valeur

$$dQ = [\mu_2 c_2(T) + (M_1 + M_2)\gamma(S, T)] dT + \Lambda(T) \delta M_2.$$

Mais

$$\delta M_2 = M_1 \frac{dS(T)}{dT} dT.$$

Si donc on désigne par $\mu_2 = \mu_2 + M_2$ la masse totale du sel, tant dissous que non dissous, et si l'on tient compte de l'éga-

ité (47), on trouve

$$(48) \quad \left\{ \begin{aligned} dQ &= \left\{ \mathfrak{N}_2 c_2(T) + M_1 \left\{ c_1(T) - \frac{4 \Sigma E}{z_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d^2}{dT^2} \left[T \log \frac{\rho[S(T), T]}{\varrho(T)} \right] \right\} \right\} dT \\ &= \left\{ \mathfrak{N}_2 c_2(T) + M_1 \left\{ c_1(T) - \frac{4 \Sigma R}{z_1 \varpi_1 E} \frac{d}{dT} \left[T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{\rho[S(T), T]}{\varrho(T)} \right] \right\} \right\} dT. \end{aligned} \right.$$

Cette dernière égalité est due à G. Kirchhoff (1).

§ VII. — Cas des corps miscibles en toute proportion.

Les raisonnements qui nous ont servi à calculer la chaleur spécifique d'une dissolution font jouer un rôle essentiel à la solubilité du corps fixe; ils ne sont plus applicables au cas où le corps fixe est miscible en toute proportion au dissolvant volatil; ce cas doit être traité directement.

Nous partons de l'égalité [Chap. II, égalité (37)]

$$(M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) = - \frac{T}{E} \left[M_1 \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} + M_2 \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2} \right],$$

des identités

$$F_1(0, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T),$$

$$F_1(\infty, \Pi, T) = \Psi'_2(\Pi, T),$$

et des relations

$$c_1(\Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T^2},$$

$$c_2(\Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T^2}.$$

Nous obtenons ainsi l'égalité

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} &(M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) \\ &= M_1 \left[c_1(\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right] \\ &\quad + M_2 \left[c_2(\Pi, T) + \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^\infty \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

(1) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmttheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, t. CIII, p. 187; 1858. — Kirchhoff's Abhandlungen, p. 476).

Cette égalité (49) est rigoureuse; négligeons maintenant les volumes spécifiques des liquides qui composent le mélange et du mélange lui-même; la variable Π disparaîtra de nos formules; en outre, nous pourrons faire usage des égalités (I) et (II) du Chapitre IV; en sorte que l'égalité (49) deviendra

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} & (M_1 + M_2) \gamma(s, T) \\ & = M_1 \left[c_1(T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s V(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds \right] \\ & \quad + M_2 \left[c_2(T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^\infty \frac{1}{s} V(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Ainsi, si l'on néglige les volumes spécifiques du mélange et des fluides mélangés et si l'on connaît :

- 1° La loi de la vaporisation du mélange;
- 2° Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant,

on peut calculer la chaleur spécifique du mélange.

Supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits; nous aurons alors

$$(5) \quad V_1(p, T) p(s, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1} T,$$

et l'égalité (50) deviendra

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} & (M_1 + M_2) \gamma(s, T) \\ & = M_1 \left\{ c_1(T) - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \log \frac{p(s, T)}{\varphi(T)} \right] \right\} \\ & \quad + M_2 \left\{ c_2(T) - \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \omega_1 E} T \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} \right] ds \right\}. \end{aligned} \right.$$

Les formules (50) et (51) résolvent complètement le problème posé au début de ce paragraphe.

CHAPITRE VI.

FORMATION D'HYDRATES.

§ I. — Courbe de solubilité d'un hydrate; point d'arrêt de la courbe.

Imaginons une dissolution formée par une masse M_1 d'eau et par une masse M_2 d'un sel anhydre; si nous posons $s = \frac{M_2}{M_1}$, le potentiel thermodynamique de cette dissolution sous la pression constante Π , à la température T , a pour valeur

$$(1) \quad \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) = M_1 F_1(s, \Pi, T) + M_2 F_2(s, \Pi, T).$$

Imaginons que cette dissolution puisse laisser déposer un hydrate; cet hydrate est formé par l'union de n_1 molécules d'eau, dont le poids moléculaire est ϖ_1 , avec n_2 molécules de sel anhydre, dont le poids moléculaire est ϖ_2 ; désignons par $G(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de l'hydrate sous la pression constante Π , à la température T . Si un système renferme la dissolution dont nous avons parlé, et une masse μ d'hydrate, son potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π , à la température T , aura pour valeur

$$(2) \quad \Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu G(\Pi, T).$$

Imaginons une variation infiniment petite au sein de ce système; le potentiel thermodynamique éprouve un accroissement

$$(3) \quad \delta\Phi = F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + G(\Pi, T) \delta\mu,$$

tandis que la définition même du système donne

$$(4) \quad \begin{cases} \delta M_1 + \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta\mu = 0, \\ \delta M_2 + \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta\mu = 0. \end{cases}$$

Ces égalités (3) et (4) donnent

$$(5) \quad \delta\Phi = [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T)] \delta\mu.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a

$$(6) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Il y a alors équilibre entre l'hydrate et la dissolution.

2° On a

$$(7) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) > 0.$$

L'hydrate, mis en présence de la dissolution, peut s'y dissoudre; le sel dissous ne peut se précipiter à l'état d'hydrate.

3° On a

$$(8) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) < 0.$$

La dissolution laisse déposer le sel hydraté; celui-ci ne peut se dissoudre.

L'état d'équilibre défini par l'égalité (6) est-il possible? En d'autres termes, sous une pression donnée Π , à une température donnée T , existe-t-il une valeur de la concentration pour laquelle la quantité

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(s, \Pi, T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)G(\Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) \end{array} \right.$$

prenne la valeur zéro?

Nous avons

$$\frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s} = -n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

ou bien, en vertu de l'égalité

$$(10) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s} = (n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2) \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

La quantité $\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est essentiellement positive; la quantité $\frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s}$ a donc, d'après l'égalité (10), le signe de

$$n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2.$$

Désignons par ψ la valeur de s pour laquelle on a

$$n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2 = 0,$$

c'est-à-dire la valeur de la concentration pour laquelle *la composition de la dissolution est identique à celle de l'hydrate*; $(n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2)$ est négatif lorsque s est inférieur à ψ et positif lorsque s est supérieur à ψ ; il en est de même de $\frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s}$, en sorte que sous une pression donnée, à une température donnée, $\varphi(s, \Pi, T)$ est minimum lorsque $s = \psi$.

Pour que la fonction $\varphi(s, \Pi, T)$ puisse prendre la valeur zéro, il faut que le minimum de cette fonction ne soit pas une quantité positive; pour que la condition d'équilibre (6) puisse être vérifiée, il faut que l'on ait

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(\psi, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(\psi, \Pi, T) \leq 0, \\ \psi = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}. \end{array} \right.$$

Supposons la pression Π maintenue constante, et examinons comment varie, avec la température T , le signe du premier membre de la condition (11), c'est-à-dire de $\varphi(\psi, \Pi, T)$.

Soit Θ une température pour laquelle $\varphi(\psi, \Pi, T)$ devienne égale à zéro, c'est-à-dire une température telle que l'on ait

$$(12) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)G(\Pi, \Theta) - n_1 \varpi_1 F_1(\psi, \Pi, \Theta) - n_2 \varpi_2 F_2(\psi, \Pi, \Theta) = 0.$$

La fonction $\varphi(\psi, \Pi, T)$ ne peut changer de signe que lorsque la température T passe par la valeur Θ ; il suffit donc à notre objet de trouver une règle qui détermine le signe de $\varphi(\psi, \Pi, T)$ aux températures voisines de Θ .

Or, si T est infiniment voisin de Θ , on pourra écrire, en vertu de l'égalité (12)

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(\psi, \Pi, T) = \left[(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right. \\ \left. - n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta). \end{array} \right.$$

Nous allons transformer cette égalité.

À la température Θ , sous la pression Π , il y a équilibre entre l'hydrate et une dissolution de composition identique à la sienne;

si, en effet, on remplace, dans l'égalité (6), T par Θ et s par ψ , on retrouve l'égalité (12). Imaginons donc qu'à la température Θ , sous la pression Π , une masse μ de dissolution ayant même composition que l'hydrate se transforme en hydrate solide. Le phénomène dégagera une quantité de chaleur $\mathfrak{F}(\Pi, \Theta)\mu$; comme il est réversible, on aura

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{E}{T} \mathfrak{F}(\Pi, \Theta) &= (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \\ &\quad - n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta}. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (13) et (14) donnent

$$(15) \quad \varphi(\psi, \Pi, T) = \frac{E}{T} \mathfrak{F}(\Pi, \Theta)(T - \Theta).$$

Deux cas sont à distinguer, dont le premier seul se rencontre dans les expériences faites jusqu'ici :

1° *La quantité $\mathfrak{F}(\Pi, \Theta)$ est positive.*

Dans ces cas, $\varphi(\psi, \Pi, T)$ est négatif aux températures inférieures à Θ , positif aux températures supérieures à Θ ; d'après la condition (11), *l'équilibre entre l'hydrate et la dissolution n'est possible qu'aux températures inférieures à Θ* ; cet équilibre a lieu lorsque la concentration a une valeur $s = s(\Pi, T)$ définie par l'égalité

$$(6 \text{ bis}) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Aux températures supérieures à Θ , $\varphi(s, \Pi, T)$ est constamment positif; d'après l'inégalité (7), *l'hydrate se transforme en une dissolution; il ne peut demeurer en équilibre à l'état solide.*

2° *La quantité $\mathfrak{F}(\Pi, T)$ est négative.*

Dans ce cas, au contraire, c'est aux températures supérieures à Θ que l'hydrate peut donner une solution saturée définie par l'égalité (6 bis); aux températures inférieures à Θ , l'hydrate ne peut demeurer à l'état solide.

Ainsi donc, *sous chaque pression Π , la température Θ , pour laquelle on a*

$$(12 \text{ bis}) \quad s(\Pi, \Theta) = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1},$$

défini un point d'arrêt de la courbe de solubilité de l'hydrate, courbe représentée par l'égalité (6 bis).

M. H.-W. Bakhuis Roozboom (¹), en étudiant les hydrates formés par l'acide chlorhydrique et par l'acide bromhydrique, a rencontré, pour la première fois, une température où la dissolution saturée de l'hydrate a la même composition que l'hydrate lui-même; il a marqué l'importance de cette température Θ , qui varie avec la pression Π à laquelle le système est soumis. Pour l'hydrate d'acide chlorhydrique, il a trouvé que la température centigrade ($\Theta - 273$), qui correspond à la température absolue Θ , était de $-17^{\circ},7$ sous une pression de $1^m,08$ de mercure. Pour l'hydrate d'acide bromhydrique, il a trouvé que la température centigrade ($\Theta - 273$), qui correspond à la température absolue (Θ), était de $-11^{\circ},3$ sous une pression de $0^m,525$ de mercure.

§ II. — Courbe de solubilité de l'hydrate (suite); stabilité et déplacement de l'équilibre.

Supposons, en premier lieu, la pression Π donnée une fois pour toutes, égale par exemple à la pression atmosphérique. Prenons ensuite une température T pour laquelle on ait

$$\begin{aligned} \varphi(\psi, \Pi, T) &= (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) \\ &\quad - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) < 0. \end{aligned}$$

Nous avons démontré que la quantité

$$\begin{aligned} \varphi(s, \Pi, T) &= (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) \\ &\quad - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) \end{aligned}$$

décroissait sans cesse lorsque s croissait en demeurant inférieur à $\psi = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$ et croissait avec s pour les valeurs de s supérieures à $\frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$. Cette fonction $\varphi(s, \Pi, T)$ peut donc (lorsque Π et T sont donnés) atteindre deux fois au plus la valeur zéro : une première

(¹) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. III, p. 84; 1884). — Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes (ibid., t. IV, p. 102; 1885).*

fois, pour une valeur de s inférieure à $\frac{n_2 \bar{m}_2}{n_1 \bar{m}_1}$; une seconde fois, pour une valeur de s supérieure à $\frac{n_2 \bar{m}_2}{n_1 \bar{m}_1}$.

Ainsi, sous une pression donnée Π et à une température donnée T , il peut exister au plus deux valeurs de la concentration telles que la dissolution soit en équilibre avec l'hydrate; pour une de ces concentrations, $s = s_1(\Pi, T)$, la dissolution renferme moins d'eau que l'hydrate; pour l'autre concentration, $s = s_2(\Pi, T)$, la dissolution renferme plus d'eau que l'hydrate.

La fonction $\varphi(s, \Pi, T)$ est négative si s est compris entre $s_1(\Pi, T)$ et $s_2(\Pi, T)$; elle est positive si s est inférieur à $s_1(\Pi, T)$ ou supérieur à $s_2(\Pi, T)$. Si l'on se reporte aux inégalités (7) et (8), on voit qu'une dissolution dont la concentration est comprise entre $s_1(\Pi, T)$ et $s_2(\Pi, T)$ laisse déposer de l'hydrate solide, tandis que celui-ci se dissout s'il est en présence d'une dissolution de concentration inférieure à $s_1(\Pi, T)$ ou supérieure à $s_2(\Pi, T)$.

Cette proposition nous montre déjà que les deux états d'équilibre définis par les égalités

$$s = s_1(\Pi, T), \quad s = s_2(\Pi, T)$$

sont des états d'équilibre stable; nous pouvons nous en assurer directement.

L'égalité (5) donne, en effet,

$$\delta^2 \Phi = - \left[n_2 \bar{m}_2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} + n_1 \bar{m}_1 \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] \delta s \delta \mu.$$

Mais on a, d'une part,

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0;$$

d'autre part, l'égalité

$$s = \frac{M_2}{M_1}$$

donne

$$\delta s = \frac{M_1 \delta M_2 - M_2 \delta M_1}{M_1^2},$$

ou bien, en vertu des égalités (4)

$$\delta s = \frac{1}{M_1} (n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2) \delta \mu.$$

On a donc

$$\delta^2 \Phi = \frac{1}{M_1} (n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2)^2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta \mu)^2.$$

La quantité $\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ étant essentiellement positive, on voit que la variation seconde $\delta^2 \Phi$ est positive; donc *tout état d'équilibre entre l'hydrate et la dissolution est un état d'équilibre stable.*

La stabilité de l'équilibre entraîne l'exactitude des règles bien connues sur le déplacement de l'équilibre par variation de température ou par variation de pression: proposons-nous seulement de vérifier la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température.

La condition d'équilibre (6), différenciée par rapport à T, donne

$$\left[n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] \frac{\partial s}{\partial T} \\ = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} - n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Mais on a, d'une part,

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

D'autre part, si l'on désigne par $\Lambda(\Pi, T) \delta \mu$, la chaleur dégagée lorsqu'une masse d'hydrate $\delta \mu$ se sépare d'une dissolution saturée, séparation qui constitue un phénomène réversible, on a

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Pi, T) = \frac{T}{E} \left[(n_1 \varpi_1 - n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} \right. \\ \left. - n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial T} \right].$$

On a donc

$$(16) \quad (n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2) \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial T} = -(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{E}{T} \Lambda(\Pi, T).$$

La quantité $\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est positive; dès lors, la discussion de l'équation (16) présente deux cas :

1^o Le long de la branche de courbe de solubilité où l'on a $s = s_1(\Pi, T)$, on a aussi

$$n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2 < 0.$$

$\frac{\partial s}{\partial T}$ a donc le signe de $\Lambda(\Pi, T)$. Si l'hydrate se dissout avec absorption de chaleur, la concentration de la dissolution saturée est d'autant plus grande que la température est plus élevée; l'inverse a lieu si l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.

2^o Le long de la branche de courbe de solubilité où l'on a $s = s_2(\Pi, T)$, on a aussi

$$n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2 > 0.$$

$\frac{\partial s}{\partial T}$ est donc de signe contraire à $\Lambda(\Pi, T)$. Si l'hydrate se dissout avec absorption de chaleur, la concentration de la dissolution saturée est d'autant moins grande que la température est plus élevée; l'inverse a lieu si l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.

Ces deux énoncés peuvent se résumer en un seul qui s'applique également aux deux branches de la courbe de solubilité : *Dans des conditions où l'hydrate se dissout, en solution saturée, avec absorption de chaleur, sa solubilité augmente avec la température; l'inverse a lieu dans des conditions où l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.*

Pour déduire ce théorème des deux précédents, il suffit de remarquer que l'hydrate, en se dissolvant, augmente ou diminue la concentration de la dissolution, selon que cette concentration est inférieure ou supérieure à $\frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$.

Examinons, en particulier, les valeurs de T voisines de Θ .

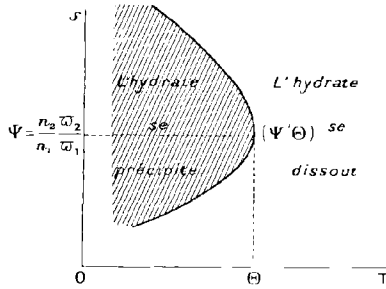
Lorsque T tend vers Θ , $\Lambda(\Pi, T)$ tend vers $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$; $[n_1 \varpi_1 s_1(\Pi, T) - n_2 \varpi_2]$ tend vers zéro par valeurs négatives; $[n_1 \varpi_1 s_2(\Pi, T) - n_2 \varpi_2]$ tend vers zéro par valeurs positives; les

deux quantités $\frac{\partial s_1(\Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial s_2(\Pi, T)}{\partial T}$ deviennent infinies, la première avec le signe de $\mathfrak{F}(\Pi, \Theta)$, la seconde avec le signe de $-\mathfrak{F}(\Pi, \Theta)$.

Les deux branches de courbes $s = s_1(\Pi, T)$, $s = s_2(\Pi, T)$ se raccordent de manière à former une courbe unique qui admet, au voisinage du point (Θ, ψ) , une tangente verticale.

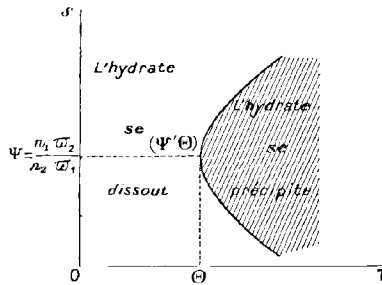
Si $\mathfrak{F}(\Pi, \Theta)$ est positif, la courbe de solubilité est disposée, au voisinage du point (Θ, ψ) , comme l'indique la *fig. 5*; si, au con-

Fig. 5.



traire, $\mathfrak{F}(\Pi, \Theta)$ est négatif (cas que l'expérience n'a pas encore réalisé), la courbe est disposée, au voisinage du point (Θ, ψ) , comme l'indique la *fig. 6*. Dans ces deux figures, la région cou-

Fig. 6.



verte de hachures est celle en laquelle l'hydrate se précipite; dans le reste du plan, l'hydrate se dissout.

§ III. — Hydrates de gaz. Expériences de M. Bakhuis Roozboom.
Formule de M. Van der Waals.

Les généralités qui précèdent jettent un certain jour sur des recherches expérimentales dues à M. Bakhuis Roozboom; ces recherches ont porté sur les hydrates $\text{HCl}, 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$ que l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique forment, à basse température, au sein de leurs solutions aqueuses. Pour rendre compte théoriquement de ces expériences, nous négligerons la très faible volatilité de l'eau aux températures où l'on opère.

Imaginons un système qui renferme un des hydrates en question, par exemple l'hydrate bromhydrique, une dissolution d'acide bromhydrique, enfin de l'acide bromhydrique gazeux. Si μ est la masse d'hydrate, si m_2 est la masse d'acide bromhydrique gazeux, si $\Phi_2(\Pi, T)$ est le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du gaz bromhydrique sous la pression constante Π , à la température T , sous la même pression, à la même température, le potentiel thermodynamique du système sera

$$(17) \quad \Phi = \mu G(\Pi, T) + M_1 F_1(s, \Pi, T) + M_2 F_2(s, \Pi, T) + m_2 \Phi_2(\Pi, T).$$

On trouvera sans peine que les conditions d'équilibre du système sont représentés par les équations

$$(18) \quad \begin{cases} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T) = 0, \\ F_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Si l'on élimine s entre ces deux équations (18), on trouve une relation entre la température T et la pression Π ; c'est cette relation que M. H.-W. Bakhuis Roozboom (1) a étudiée; il a construit la courbe qui la représente.

Pour construire certaines régions de cette courbe, M. Bakhuis Roozboom a opéré de la manière suivante: il a maintenu dans

(1) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique* (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 84; 1884). — *Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des tensions différentes* (*ibid.*, t. IV, p. 102; 1885). — *Dissociation de l'hydrate $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$* (*ibid.*, p. 188). — *Dissociation de l'hydrate $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$* . *Second Mémoire* (*ibid.*, p. 331).

un tube des cristaux d'hydrate solide, exempts de toute dissolution, dans une atmosphère d'acide bromhydrique gazeux, sous une pression constante Π , et il a déterminé la température T à laquelle les premières traces de dissolution commencent à apparaître; on peut se demander si la relation entre Π et T ainsi déterminée est encore celle que l'on obtient en éliminant s entre les égalités (18); nous allons démontrer qu'il en est bien ainsi.

Imaginons un système qui renferme sous la pression Π , à la température T , seulement de l'hydrate solide et de l'acide bromhydrique gazeux, sans trace de dissolution; supposons que, dans ce système, sous la pression Π , à la température T , une trace de dissolution prenne naissance; le potentiel thermodynamique éprouve un accroissement

$$(19) \quad \begin{cases} \delta\Phi = G(\Pi, T) \delta\mu + F_1(s, \Pi, T) \delta M_1 \\ \quad + F_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + \Phi_2(\Pi, T) \delta m_2. \end{cases}$$

La dissolution étant précisément formée de la masse δM_1 d'eau et de la masse δM_2 d'acide bromhydrique, on a

$$(20) \quad \delta M_2 = s \delta M_1.$$

On a, en outre,

$$\begin{aligned} \frac{\delta M_1}{n_1 \varpi_1} + \frac{\delta \mu}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} &= 0, \\ \frac{\delta M_2 + \delta m_2}{n_2 \varpi_2} + \frac{\delta \mu}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} &= 0. \end{aligned}$$

Ces deux égalités, jointes à l'égalité (20), donnent

$$(21) \quad \begin{cases} \delta \mu = - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta M_1, \\ \delta m_2 = - \frac{n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1} \delta M_1. \end{cases}$$

En vertu des égalités (20) et (21), l'égalité (19) devient

$$(22) \quad \begin{cases} (n_1 \varpi_1 \delta\Phi = - [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) \\ \quad - n_1 \varpi_1 s F_2(s, \Pi, T) + (n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2) \Phi_2(\Pi, T)] \delta M_1. \end{cases}$$

La masse δM_1 d'eau fournie par la fusion d'une petite partie de l'hydrate est essentiellement positive; pour que la production d'une petite quantité de dissolution soit impossible, il faut et il

suffit que l'on ait, *quel que soit s*,

$$(23) \quad \begin{cases} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 s F_2(s, \Pi, T) + (n_1 \varpi_1 s - n_2 \varpi_2) \Phi_2(\Pi, T) < 0. \end{cases}$$

Désignons par $f(s, \Pi, T)$ le premier membre de l'inégalité (23).
Nous aurons

$$\frac{\partial f(s, \Pi, T)}{\partial s} = -n_1 \varpi_1 \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} + F_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) \right],$$

ou bien, à cause de l'identité

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} &= 0, \\ \frac{\partial f(s, \Pi, T)}{\partial s} &= n_1 \varpi_1 [\Phi_2(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)]. \end{aligned}$$

Soit $\sigma(\Pi, T)$ la valeur de s qui vérifie l'égalité

$$(24) \quad F_2(\sigma, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Si nous nous souvenons que $F_2(s, \Pi, T)$ croît avec s , nous voyons sans peine que $\frac{\partial f(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est positif pour toute valeur de s inférieure à $\sigma(\Pi, T)$ et négatif pour toute valeur de s supérieure à $\sigma(\Pi, T)$: $f(s, \Pi, T)$ est donc maximum (Π et T ayant des valeurs données) lorsque $s = \sigma(\Pi, T)$; pour que l'égalité (24) soit vérifiée quel que soit s , il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{aligned} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F(\sigma, \Pi, T) - n_1 \varpi_1 \sigma F_2(\sigma, \Pi, T) \\ + (n_1 \varpi_1 \sigma - n_2 \varpi_2) \Phi_2(\Pi, T) < 0, \end{aligned}$$

σ étant donné par l'égalité (24), ou bien encore

$$(25) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(\sigma, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(\sigma, \Pi, T) < 0,$$

σ étant toujours donné par l'égalité (24).

Supposons la pression Π maintenue constante; les températures T pourront se ranger en trois catégories :

1^o Les températures T , pour lesquelles on a

$$\begin{aligned} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] \\ - n_2 \varpi_2 F_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] < 0. \end{aligned}$$

A ces températures, l'hydrate solide ne peut engendrer aucune trace de dissolution.

2° Les températures T, pour lesquelles on a

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] - n_2 \varpi_2 F_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] > 0.$$

A ces températures, l'hydrate solide donnera une certaine quantité de dissolution.

3° La température limite T, pour laquelle on a

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] \\ - n_2 \varpi_2 F_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] = 0. \end{array} \right.$$

Cette température est la température, déterminée par M. Bakhuis Roozboom, où la dissolution apparaît dans un système formé d'hydrate solide et d'acide bromhydrique gazeux, maintenu sous la pression Π .

Ainsi, la relation entre ce *point de liquéfaction* et la pression est donnée par l'égalité (26); mais, si l'on observe que $\sigma(\Pi, T)$ est défini par l'égalité (24), on voit que la relation (26) n'est pas autre chose que la relation que l'on obtient en éliminant s entre les deux équations (18), ce qui démontre la proposition que nous avons énoncée.

Tout ce que nous venons de dire est rigoureux; *négligeons maintenant les volumes spécifiques de l'hydrate solide et de la dissolution en comparaison du volume spécifique de l'acide bromhydrique gazeux*; cette approximation nous permettra de regarder les quantités $G(\Pi, T)$, $F_1(s, \Pi, T)$, $F_2(s, \Pi, T)$ comme indépendantes de la pression Π , et de remplacer les égalités (18) par les égalités

$$(27) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, T) = 0,$$

$$(28) \quad F_2(s, T) = \Phi_2(\Pi, T).$$

L'égalité (27) détermine, à chaque température, la concentration de la dissolution que le système renferme au moment de l'équilibre; cette concentration varie avec la température, suivant la loi qui a été étudiée en détail aux § I et II. Une fois cette concen-

tration connue, l'égalité (28) fixe, à chaque température, la tension de l'acide bromhydrique gazeux.

Nous savons qu'à chaque température T inférieure à une certaine limite Θ , l'équation (27) fait correspondre, en général et *au plus*, deux valeurs $s_1(T)$ et $s_2(T)$ de la concentration; à la température Θ , ces deux valeurs deviennent égales entre elles et à $\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$; aux températures supérieures à Θ , l'équation (27) ne peut être vérifiée.

A une valeur donnée de la température T et à une valeur donnée de la concentration s , l'égalité (28) fait correspondre, en général et *au plus*, une et une seule valeur $\Pi = p_2(s, T)$ de la pression, valeur d'autant plus grande que s a une valeur plus élevée; on le démontre sans peine en remarquant que $\frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ est égal au volume spécifique $V_2(\Pi, T)$ de l'acide bromhydrique gazeux sous la pression Π , à la température T , volume qui est essentiellement positif.

Si l'on compare ces divers résultats, on parvient aisément aux propositions suivantes :

Aux températures T inférieures à la température Θ , les équations (27) et (28) détermineront, en général et AU PLUS, deux valeurs $\Pi = \mathcal{P}_1(T)$ et $\Pi = \mathcal{P}_2(T)$ de la pression; la moins élevée correspond à un état d'équilibre où la dissolution est moins riche en acide bromhydrique que l'hydrate; la plus élevée correspond à un état d'équilibre où la dissolution est plus riche en acide bromhydrique que l'hydrate.

A la température Θ , les deux tensions $\mathcal{P}_1(T)$ et $\mathcal{P}_2(T)$ deviennent égales entre elles et égales à la valeur $p(\psi, \Theta)$ que prend, à la température Θ , la tension de vapeur d'une dissolution dont la concentration est constamment $\psi = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$.

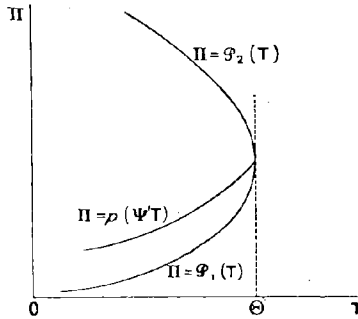
Aux températures supérieures à Θ , il n'y a plus aucun état d'équilibre.

Les trois courbes $\Pi = \mathcal{P}_1(T)$, $\Pi = \mathcal{P}_2(T)$, $\Pi = p(\psi, T)$ se rencontrent donc en un même point, d'abscisse Θ , comme l'indique la fig. 7.

L'égalité (27), différenciée, donne

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dG(T)}{dT} - n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} \\ - \left[n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} + n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \right] \frac{ds(T)}{dT} = 0. \end{aligned} \right.$$

Fig. 7.



De même, l'égalité (28), différenciée, donne

$$(30) \quad \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} = V_2(\varrho, T) \frac{d\varrho(T)}{dT} + \frac{\partial \Phi_2(\varrho, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T}.$$

Mais nous avons

$$(81) \quad \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} + s(T) \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = 0.$$

Si nous désignons par $\Lambda(T)$ la chaleur de dissolution de l'hydrate en solution saturée, à la température T , nous aurons

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(T) \\ = \frac{T}{E} \left[(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{dG(T)}{dT} - n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} \right]. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (29), (31) et (32) donnent l'égalité

$$(33) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{E}{T} \Lambda(T) + [n_1 \varpi_1 s(T) - n_2 \varpi_2] \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} = 0.$$

D'autre part, si nous désignons par $\lambda(s, T) \delta m_2$ la quantité de chaleur absorbée lorsqu'une masse δm_2 d'acide bromhydrique, dissous dans une solution de concentration s , repasse à l'état gazeux

à la température T , sous une pression $p(s, T)$, nous aurons

$$\frac{E}{T} \lambda(s, T) = \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T}.$$

Cette égalité transforme l'égalité (30) en

$$(34) \quad \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} = V_2(\mathcal{Q}, T) \frac{d\mathcal{Q}(T)}{dT} - \frac{E}{T} \lambda(s, T).$$

Les égalités (33) et (34) donnent

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S(T)] V_2(\mathcal{Q}, T) \frac{d\mathcal{Q}(T)}{dT} \\ = \frac{E}{T} \{ (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(T) + [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S(T)] \lambda(s, T) \}. \end{array} \right.$$

Au voisinage de la température Θ , pour laquelle

$$n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S(T) = 0,$$

le second membre a le signe de $\mathfrak{F}(T)$, quantité positive dans tous les cas que l'expérience réalise; si l'on observe que l'on a

$$\begin{array}{l} n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S_1(T) > 0, \\ n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S_2(T) < 0, \end{array}$$

on voit qu'aux températures voisines de Θ , $\frac{d\mathcal{Q}_1(T)}{dT}$ sera positif, tandis que $\frac{d\mathcal{Q}_2(T)}{dT}$ sera négatif; pour $T = \Theta$, $\frac{d\mathcal{Q}_1(T)}{dT}$ sera égal à $+\infty$ et $\frac{d\mathcal{Q}_2(T)}{dT}$ à $-\infty$; les deux courbes $\Pi = \mathcal{Q}_1(T)$, $\Pi = \mathcal{Q}_2(T)$ se raccordent donc de manière à former une courbe unique, tangente à la droite $T = \Theta$. La disposition de ces deux courbes sera celle qu'indique la *fig.* 7.

Tous ces résultats sont conformes aux observations de M. Bakhuis Roozboom.

Si l'on applique à l'acide bromhydrique gazeux les lois relatives aux gaz parfaits, on pourra écrire

$$V_2(\mathcal{Q}, T) = \frac{4 \Sigma R T}{\alpha_2 \varpi_2 \mathcal{Q}},$$

et l'égalité (35) deviendra

$$(36) \quad \frac{d \log \mathcal{Q}(T)}{dT} = \frac{\alpha_2 \varpi_2 E}{4 \Sigma R T^2} \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(T) + [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S(T)] \lambda(s, T)}{n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 S(T)}.$$

M. Van der Waals⁽¹⁾ avait proposé, sans indiquer la méthode qui l'avait guidé, la formule, peu différente de la formule (34),

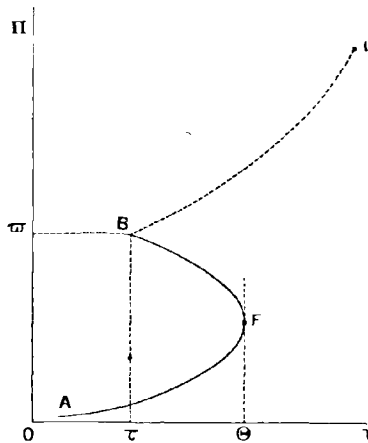
$$\begin{aligned} & [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}(T)] V_2(\varrho, T) \left[\frac{d\mathcal{Q}(T)}{dT} - \frac{\mathcal{Q}(T)}{T} \right] \\ &= \frac{E}{T} \left\{ (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(T) + [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}(T)] \lambda(\mathcal{S}, T) \right\}, \end{aligned}$$

qui devient, par application des lois relatives aux gaz parfaits,

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dT} \log \frac{\mathcal{Q}(T)}{T} \\ &= \frac{\alpha_2 \varpi_2 E}{4 \Sigma R} \frac{1}{T^2} \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(T) + [n_2 \varpi_2 + n_1 \varpi_1 \mathcal{S}(T)] \lambda(\mathcal{S}, T)}{n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}(T)}. \end{aligned}$$

M. Bakhuis Roozboom, en déterminant par l'expérience la forme de la courbe $\Pi = \mathcal{Q}(T)$, a obtenu non seulement la branche AFB (*fig. 8*) dont toutes les propriétés s'accordent avec la théorie

Fig. 8.



précédente, mais encore une nouvelle branche BL, coupant la première en un point B, d'abscisse $\tau = -11^{\circ}, 5\text{C.}$ environ, et s'éle-

(¹) J.-D. VAN DER WAALES, *Influence de la température sur la richesse en gaz d'une dissolution et sur l'équilibre entre des dissolutions gazeuses et des hydrates solides* (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 1V, p. 135; 1885).

vant jusqu'au point L où l'acide bromhydrique gazeux se condense à l'état liquide. Le long de cette courbe BL, la dissolution a une concentration supérieure à $\frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$, et qui augmente avec la température.

Ces résultats ne peuvent, ce me semble, s'accorder avec la théorie que si, le long de cette branche, les cristaux obtenus représentent un hydrate différent de celui que l'on obtient le long de la courbe AFB.

M. Bakhuis Roozboom a reconnu que l'hydrate solide déposé le long de la courbe BL avait encore la composition $\text{HBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de l'hydrate déposé le long de la courbe AFB. On serait alors conduit à admettre que l'hydrate $\text{HBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est dimorphe, qu'il peut se présenter sous deux formes cristallines distinctes, α et β , le passage de l'une de ces formes en l'autre pouvant s'effectuer d'une manière réversible à la température τ et sous la pression ϖ , τ et ϖ étant les coordonnées du point B.

Supposons que α soit la forme qui se dépose le long de la courbe AFB et β la forme qui se dépose le long de la courbe BL; soit $\Pi = \mathcal{Q}_3(\text{T})$ l'équation de la courbe BL.

En tout point de la courbe FB, nous aurons

$$\begin{aligned} & [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}_2(\text{T})] \text{V}_2(\mathcal{P}_2, \text{T}) \frac{d\mathcal{Q}_2(\text{T})}{d\text{T}} \\ &= \frac{\text{E}}{\text{T}} \{ (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda_\alpha(\text{T}) + [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}_2(\text{T})] \lambda(\mathcal{S}_2, \text{T}) \}. \end{aligned}$$

En tout point de la courbe BL, nous aurons

$$\begin{aligned} & [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}_3(\text{T})] \text{V}_2(\mathcal{Q}_3, \text{T}) \frac{d\mathcal{Q}_3(\text{T})}{d\text{T}} \\ &= \frac{\text{E}}{\text{T}} \{ (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda_\beta(\text{T}) + [n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}_3(\text{T})] \lambda(\mathcal{S}_3, \text{T}) \}. \end{aligned}$$

Ces deux équations sont simultanément valables au point B, où l'on a

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_2(\text{T}) &= \mathcal{S}_3(\text{T}) = \mathcal{S}(\tau), \\ \mathcal{Q}_2(\text{T}) &= \mathcal{Q}_3(\text{T}) = \varpi. \end{aligned}$$

Nous aurons donc, en ce point,

$$\text{V}_2(\varpi, \tau) \left[\frac{d\mathcal{Q}_3(\tau)}{d\tau} - \frac{d\mathcal{Q}_2(\tau)}{d\tau} \right] = \frac{\text{E}}{\tau} \frac{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}{n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 \mathcal{S}(\tau)} [\Lambda_\beta(\tau) - \Lambda_\alpha(\tau)].$$

Désignons par Q la quantité de chaleur absorbée lorsque l'unité de masse de l'hydrate passe, à la température τ et sous la pression ϖ , de la forme β à la forme α . Nous aurons

$$Q = \Lambda_{\alpha}(\tau) - \Lambda_{\beta}(\tau),$$

et la formule précédente devient

$$(36) \quad V_2(\varpi, \tau) \left[\frac{d\mathcal{Q}_3(\tau)}{d\tau} - \frac{d\mathcal{Q}_2(\tau)}{d\tau} \right] = \frac{E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)}{n_1\varpi_1\mathcal{S}(\tau) - n_2\varpi_2} \frac{Q}{\tau}.$$

Au point B, d'après les expériences de M. Bakhuis Roozboom, on a

$$\frac{d\mathcal{Q}_2(\tau)}{d\tau} < 0,$$

$$\frac{d\mathcal{Q}_3(\tau)}{d\tau} > 0,$$

$$n_1\varpi_1\mathcal{S}(\tau) - n_2\varpi_2 > 0.$$

La quantité Q est donc positive, et le passage de l'hydrate de la forme β à la forme α a lieu avec absorption de chaleur. Les données expérimentales que nous devons à M. Bakhuis Roozboom permettraient un calcul au moins approximatif de la quantité Q , au moyen de l'équation (36).

Cette interprétation de la branche de courbe BL, observée par M. Bakhuis Roozboom, est indiquée ici sous toutes réserves. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour élucider cette question.



NOTE.

Sur quelques formules analogues aux formules de G. Kirchhoff.

Nous avons vu (Chap. V, § II) que la chaleur de dilution d'une dissolution était l'excès de la chaleur de vaporisation de l'eau contenue dans la dissolution sur la chaleur de vaporisation de l'eau pure, ces deux chaleurs de vaporisation étant prises à la même température. Nous avons remarqué également que cette relation supposait l'exactitude de deux hypothèses approximatives :

1° Les volumes spécifiques de l'eau pure et de la dissolution sont négligeables;

2° La vapeur d'eau suit les lois relatives aux gaz parfaits.

On peut, moyennant des hypothèses analogues, établir des relations semblables, intéressantes pour la Mécanique chimique. La démonstration de ces relations, données en premier lieu par M. Horts-
mann (1), puis par M. Moutier (2), repose sur deux lemmes que nous allons établir tout d'abord.

Soit, sous la pression constante Π , à la température T , $\Psi'(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse d'un certain corps. Soit

$$(1) \quad \psi(\Pi, T) = T \frac{\partial \Psi'(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'(\Pi, T).$$

LEMME I. — *Si le volume spécifique du corps considéré est négligeable, la fonction $\psi(\Pi, T)$ est sensiblement indépendante de la pression.*

(1) HORTSMANN, *Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einigen Zersetzungserscheinungen* (Bericht der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. Supplément VIII, p. 112; 1872).

(2) J. MOUTIER, *Recherches sur les valeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents* (Annales de Chimie et de Physique, 5^e série, t. I, p. 343; 1874).

L'égalité (1) donne, en effet, .

$$\frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = T \frac{\partial^2 \Psi'(\Pi, T)}{\partial \Pi \partial T} - \frac{\partial \Psi'(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Mais, si l'on désigne par $v(\Pi, T)$ le volume spécifique du corps considéré, on a

$$\frac{\partial \Psi'(\Pi, T)}{\partial \Pi} = v(\Pi, T),$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$(2) \quad \frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = T \frac{\partial v(\Pi, T)}{\partial T} - v(\Pi, T).$$

Si le volume spécifique $v(\Pi, T)$ est négligeable, on voit que $\frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ l'est également, ce qui démontre le lemme énoncé.

LEMME II. — *Si le corps considéré suit sensiblement les lois relatives aux gaz parfaits, la fonction $\psi(\Pi, T)$ est sensiblement indépendante de la pression.*

Dans ce cas, en effet, on a

$$\Pi v(\Pi, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \varpi} T,$$

ϖ étant le poids moléculaire du gaz considéré et α son atomicité, en sorte que l'égalité (2) devient

$$\frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

Faisons quelques applications des lemmes précédents.

Première application. — Un corps se présente, à la température T , sous deux états, 1 et 2, dont les volumes spécifiques sont négligeables. En outre, à la même température, il fournit une vapeur 3 qui suit sensiblement les lois relatives aux gaz parfaits; P_1, P_2 sont les tensions de vapeur des états 1 et 2.

Si, sous la pression arbitraire Π , à la température T , l'unité de masse du corps passe de l'état 1 à l'état 2, elle dégage une quantité de chaleur λ_{12} . Souvenons-nous qu'une transformation infiniment petite, accomplie à température constante et sous pression constante, dégage une quantité de chaleur dQ donnée par l'égalité

$$E dQ = \varepsilon \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right),$$

Φ désignant le potentiel thermodynamique total du système, et nous trouverons sans peine l'égalité

$$(3) \quad E\lambda_{12} = \psi_2(\Pi, T) - \psi_1(\Pi, T).$$

Soient L_1, L_2 les chaleurs de vaporisation des états 1 et 2, à la température T . Nous aurons de même

$$(4) \quad \begin{cases} EL_1 = \psi_1(P_1, T) - \psi_3(P_1, T), \\ EL_2 = \psi_2(P_2, T) - \psi_3(P_2, T). \end{cases}$$

Mais le lemme I permet d'écrire

$$\begin{aligned} \psi_1(P_1, T) &= \psi_1(\Pi, T), \\ \psi_2(P_2, T) &= \psi_2(\Pi, T). \end{aligned}$$

Le lemme II permet d'écrire

$$\psi_3(P_1, T) = \psi_3(P_2, T).$$

Les égalités (3) et (4) donnent donc

$$(5) \quad \lambda_{12} = L_2 - L_1.$$

La quantité de chaleur dégagée lorsque l'unité de masse du corps passe de l'état 1 à l'état 2 est l'excès de la chaleur de vaporisation de l'état 2 sur la chaleur de vaporisation de l'état 1.

La loi de Clapeyron et Clausius donne

$$\begin{aligned} L_1 &= \frac{T}{E} [\nu_3(P_1, T) - \nu_1(P_1, T)] \frac{dP_1}{dT}, \\ L_2 &= \frac{T}{E} [\nu_3(P_2, T) - \nu_2(P_2, T)] \frac{dP_2}{dT}, \end{aligned}$$

ou bien, en négligeant les volumes spécifiques ν_1 et ν_2 et en appliquant à la vapeur les lois relatives aux gaz parfaits,

$$\begin{aligned} L_1 &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha \sigma E} T^2 \frac{d \log P_1}{dT}, \\ L_2 &= \frac{4 \Sigma R}{\alpha \sigma E} T^2 \frac{d \log P_2}{dT}, \end{aligned}$$

en sorte que l'égalité (4) devient

$$(6) \quad \lambda_{12} = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \sigma E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{P_2}{P_1}.$$

M. J. Moutier a employé cette formule (1) pour calculer la chaleur que dégage le phosphore blanc liquide en se transformant en phosphore rouge; les tensions de vapeur du phosphore blanc liquide et du phosphore rouge lui étaient fournies par les observations de MM. Troost et Hautefeuille; il a obtenu pour λ_{12} une valeur qui s'accordait avec les observations de M. Hittorff.

Seconde application. — Soient ϖ_1 le poids moléculaire de l'eau et ϖ_2 le poids moléculaire d'un certain sel anhydre; un hydrate 3 est formé de n_1 molécules d'eau et de n_2 molécules de sel anhydre. Lorsque, sous une pression arbitraire Π , à la température T , l'unité de masse de l'hydrate se forme aux dépens de l'eau liquide et du sel anhydre, une quantité de chaleur λ est dégagée. Cette *chaleur de formation de l'hydrate* est donnée par l'égalité

$$(7) \quad \begin{cases} E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda \\ = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\psi_3(\Pi, T) - n_1\varpi_1\psi_1(\Pi, T) - n_2\varpi_2\psi_2(\Pi, T). \end{cases}$$

Soit P la tension de la vapeur d'eau à la température T , vapeur que nous désignerons par l'indice 4; soit L la chaleur de vaporisation de l'eau à la température T ; nous aurons

$$(8) \quad EL = \psi_1(P, T) - \psi_4(P, T).$$

Soit p la tension de dissociation de l'hydrate à la température T ; soit l la chaleur de dissociation à la même température; nous aurons

$$(9) \quad \begin{cases} E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)l \\ = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\psi_3(p, T) - n_1\varpi_1\psi_4(p, T) - n_2\varpi_2\psi_2(p, T). \end{cases}$$

Mais le lemme I permet d'écrire

$$\begin{aligned} \psi_1(\Pi, T) &= \psi_1(P, T), \\ \psi_2(\Pi, T) &= \psi_2(p, T), \\ \psi_3(\Pi, T) &= \psi_3(p, T). \end{aligned}$$

Le lemme II permet d'écrire

$$\psi_4(P, T) = \psi_4(p, T).$$

Les égalités (7), (8) et (9) donnent donc

$$(10) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)l - n_1\varpi_1L.$$

(1) J. MOUTIER, *loc. cit.*

D'ailleurs, la loi de Clapeyron et Clausius donne

$$L = \frac{T}{E} [\nu_4(P, T) - \nu_1(P, T)] \frac{dP}{dT},$$

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) l$$

$$= \frac{T}{E} [n_1 \varpi_1 \nu_4(p, T) + n_2 \varpi_2 \nu_2(p, T) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \nu_3(p, T)] \frac{dp}{dT},$$

ou bien, en négligeant les volumes spécifiques ν_1 , ν_2 , ν_3 et en appliquant à la vapeur d'eau les lois relatives aux gaz parfaits,

$$L = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d \log P}{dT},$$

$$(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) l = n_1 \varpi_1 \frac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d \log p}{dT},$$

en sorte que l'égalité (10) devient

$$(11) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \lambda = \frac{n_1}{\alpha_1} \frac{4 \Sigma R}{E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{P}.$$

M. Frowein a soumis cette formule au contrôle de l'expérience (1).

(1) FROWEIN, *Die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze (Zeitschrift für physikalische Chemie, t. I, p. 5)*.

Dans un précédent travail (*), nous avons été amené, par une faute de calcul, à contester la formule de (11) et à lui en substituer une autre qui n'est pas exacte. La formule que nous avons proposée se montre d'ailleurs équivalente à celle de M. Frowein dans tous les cas étudiés. Nous avons montré que l'accord de ces deux formules entraînait certaines conséquences qui demeurent exactes.

(*) P. DUBEN. *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits (Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, t. II, n° 8, p. 201)*.

TABLE DES MATIÈRES.

| | Pages |
|--|-------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I. — GÉNÉRALITÉS..... | 3 |
| § I. Rappel de quelques formules..... | 3 |
| § II. Énoncé d'une loi approchée..... | 6 |
| § III. Application de la loi précédente aux phénomènes osmotiques.... | 10 |
| § IV. Solutions diluées..... | 11 |
| § V. Loi de Gay-Lussac pour les corps dissous (loi de Van't Hoff)..... | 14 |
| CHAPITRE II. — DISSOLUTION DES SELS..... | 19 |
| § I. Dissolutions saturées et non saturées..... | 29 |
| § II. Déplacement de l'équilibre par la pression..... | 23 |
| § III. Déplacement de l'équilibre par la température..... | 26 |
| § IV. Chaleur de dilution et chaleur de dissolution en général..... | 29 |
| § V. Relation entre la chaleur de dilution et la pression osmotique.... | 32 |
| § VI. Formule de M. H. Le Chatelier..... | 34 |
| § VII. Chaleur spécifique d'une dissolution..... | 36 |
| CHAPITRE III. — CONGÉLATION DES DISSOLVANTS..... | 39 |
| § I. Abaissement du point de congélation d'une dissolution..... | 39 |
| § II. Points de congélation de deux dissolutions isotoniques..... | 46 |
| § III. Le point de congélation et le poids moléculaire..... | 49 |
| § IV. Le point de congélation et la loi de M. J.-H. Van't Hoff..... | 50 |
| § V. La loi de Deluc..... | 53 |
| CHAPITRE IV. — VAPORISATION DES DISSOLVANTS..... | 68 |
| § I. Tension de la vapeur émise par une dissolution..... | 68 |
| § II. Loi de Von Babo et loi de Wüllner..... | 75 |
| § III. Abaissement de la tension de vapeur et poids moléculaire..... | 79 |
| § IV. Abaissement de la tension de vapeur et abaissement du point de congélation..... | 83 |
| § V. Tension de vapeur d'une dissolution et phénomènes osmotiques ... | 84 |
| CHAPITRE V. — CHALEUR DE DILUTION ET CHALEUR DE DISSOLUTION..... | 88 |
| § I. Chaleur de dilution..... | 88 |
| § II. Autre démonstration de la formule de G. Kirchhoff..... | 91 |
| § III. Chaleur de dissolution..... | 95 |
| § IV. Formules de G. Kirchhoff..... | 97 |

| | Pages. |
|--|------------|
| § V. Corps solubles en toute proportion..... | 104 |
| § VI. Chaleur spécifique d'une dissolution..... | 107 |
| § VII. Cas des corps miscibles en toute proportion..... | 110 |
| CHAPITRE VI. — FORMATION D'HYDRATES..... | 112 |
| § I. Courbe de solubilité d'un hydrate; point d'arrêt de la courbe..... | 112 |
| § II. Courbe de solubilité de l'hydrate (suite); stabilité et déplacement de l'équilibre..... | 116 |
| § III. Hydrates de gaz. Expériences de M. Bakhuis Roozboom. Formule de M. Van der Waals..... | 121 |
| NOTE. — SUR QUELQUES FORMULES ANALOGUES AUX FORMULES DE G. KIRCH- HOFF..... | 131 |
| TABLE DES MATIÈRES..... | 136 |