

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

TOME IV

LES MÉLANGES DOUBLES.
STATIQUE CHIMIQUE GÉNÉRALE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES.

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE

8, Rue de la Sorbonne, 8

—
1899

Ce tome IV et dernier renferme l'index général de tout l'ouvrage.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

TOURS. — IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME IV

LES MÉLANGES DOUBLES
STATIQUE CHIMIQUE GÉNÉRALE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE

8, Rue de la Sorbonne, 8

1899

LIVRE VIII

LES MÉLANGES DOUBLES

CHAPITRE PREMIER

THÉORÈMES GÉNÉRAUX SUR LES MÉLANGES DOUBLES

§ 1. — *Définition d'un mélange double.*

Considérons un sel solide en présence d'une dissolution de ce sel; ou bien une dissolution en présence du solide que le dissolvant donne en se congelant; ou bien encore un mélange dont l'un des composants est volatil en présence de la vapeur émise par ce composant. Dans chacun de ces cas, l'espace occupé par le système se divise en deux régions, dont chacune peut d'ailleurs se composer de plusieurs parties séparées. Chacune de ces régions est remplie par un corps homogène: l'une, par un mélange de composition variable, l'autre par un corps de composition invariable qui est l'un des composants de ce mélange.

Considérons maintenant un mélange de liquides volatils en présence de la vapeur mixte qu'il fournit. Ici l'espace occupé par le système se partage encore en deux régions, et chacune de ces deux régions est remplie par un corps homogène; mais ces deux corps, le mélange liquide et la vapeur mixte, sont deux mélanges de composition variable.

Il en est de même du système formé par un liquide volatil mis en présence d'un gaz qu'il dissout; il se forme deux couches de composition variable, l'une contenant le dissolvant liquide et le gaz dissous, l'autre contenant le gaz non dissous et la vapeur du dissolvant.

Dans ces deux cas, deux composants se distribuent en deux couches de composition variable; l'une de ces couches est liquide, l'autre de ces couches est gazeuse. Il peut arriver que les deux couches soient liquides. C'est ainsi qu'en mélangeant de l'éther et de l'eau, on peut obtenir deux

couches liquides superposées, de composition différente ⁽¹⁾. Un tel phénomène s'observe fréquemment dans le mélange de deux liquides.

Si, outre les deux couches liquides en lesquelles peut se séparer un mélange d'éther et d'eau, nous considérons la vapeur mixte qui surmonte ce mélange, nous trouvons que deux corps composants sont ici répartis en trois couches dont chacune a une composition variable; deux de ces couches sont liquides, la troisième est gazeuse.

Les mélanges d'acide sulfureux et d'acide carbonique ont présenté à M. R. Pictet ⁽²⁾ la formation de trois couches liquides superposées; en tenant compte de la couche gazeuse qui les surmontait, on se trouvait en présence de quatre couches, de compositions variables, formées par deux corps.

Lorsque, dans un système, deux composants se répartiront de telle manière que l'on y puisse distinguer deux régions dont chacune est remplie d'un mélange homogène de composition variable, ces deux mélanges ayant d'ailleurs des propriétés différentes, nous dirons que nous avons affaire à un *mélange double*.

C'est à l'étude des mélanges doubles et à quelques questions qui s'y rattachent que sera consacré ce Livre VIII.

§ 2. — Conditions d'équilibre d'un mélange double.

Prenons une masse déterminée d'éther et versons-y des quantités d'eau graduellement croissantes; l'eau se mélange tout d'abord à l'éther de manière à former un fluide homogène; mais lorsque la masse d'eau ajoutée devient égale à une fraction déterminée de la masse d'éther (0,035 environ, à la température ordinaire), le phénomène change de caractère; le mélange cesse d'être homogène; il se sépare en deux couches dont la concentration demeure indépendante, à une température donnée, des quantités d'eau ajoutées; la couche supérieure, la plus riche en éther, renferme environ 0,035 d'eau à la température ordinaire; la couche inférieure renferme une proportion d'eau beaucoup plus grande. Lorsqu'on ajoute de l'eau au système, la masse de la couche supérieure diminue et la masse de la couche inférieure augmente, sans que la composition de chacune d'elles varie. Si l'on continue à faire croître sans

⁽¹⁾ On trouvera, sur ce phénomène, des renseignements d'ordre expérimental dans F.-A. KLOBBE, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIV, p. 615; 1897.

⁽²⁾ R. PICTET, *Comptes Rendus*, t. C, p. 329; 1885.

limite la proportion d'eau ajoutée au système, il arrive un moment où la couche supérieure finit par disparaître et où la couche inférieure demeure seule; dès lors, on peut ajouter de l'eau en telle quantité que l'on veut sans troubler l'homogénéité du mélange.

En partant de l'eau pure et en y ajoutant des quantités graduellement croissantes d'éther, on observe les mêmes effets en ordre inverse.

Cherchons les conditions d'équilibre d'un mélange d'eau et d'éther. L'une des deux couches, la couche C, renferme une masse M_1 d'éther et une masse M_2 d'eau, sous la pression Π , à la température T; son potentiel thermodynamique est

$$\mathcal{E}(M_1, M_2, \Pi, T).$$

L'autre couche, la couche c, renferme une masse m_1 d'éther et une masse m_2 d'eau; ces deux masses peuvent fort bien se trouver dans un état différent des deux masses M_1, M_2 , qui forment la couche C, en sorte que sous la pression Π , à la température T, la couche c admet un potentiel thermodynamique

$$h(m_1, m_2, \Pi, T),$$

h pouvant être une fonction analytiquement différente de \mathcal{E} .

La fonction \mathcal{E} est homogène et du premier degré en M_1, M_2 , tandis que la fonction h est homogène et du premier degré en m_1, m_2 ; si donc on pose

$$(1) \quad S = \frac{M_2}{M_1}, \quad s = \frac{m_2}{m_1},$$

on pourra écrire

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{E}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} = F_1(S, \Pi, T), \\ \frac{\partial \mathcal{E}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} = F_2(S, \Pi, T), \end{array} \right.$$

$$(2 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = f_1(s, \Pi, T), \\ \frac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} = f_2(s, \Pi, T). \end{array} \right.$$

Si, sous la pression constante Π , à la température constante T, le système éprouve une modification infiniment petite quelconque qui fasse varier les masses M_1, M_2, m_1, m_2 de $\delta M_1, \delta M_2, \delta m_1, \delta m_2$, son

potentiel thermodynamique augmente de

$$\delta\Phi = F_1(S, \Pi, T)\delta M_1 + F_2(S, \Pi, T)\delta M_2 \\ + f_1(s, \Pi, T)\delta m_1 + f_2(s, \Pi, T)\delta m_2.$$

Pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que toutes les modifications virtuelles dont il est susceptible vérifient la condition

$$(3) \quad \begin{cases} F_1(S, \Pi, T)\delta M_1 + F_2(S, \Pi, T)\delta M_2 \\ + f_1(s, \Pi, T)\delta m_1 + f_2(s, \Pi, T)\delta m_2 \cong 0. \end{cases}$$

Si le mélange est réellement formé de deux couches, aucune des quatre masses M_1 , M_2 , m_1 , m_2 , n'est égale à 0 ; les quatre variations δM_1 , δM_2 , δm_1 , δm_2 , sont assujetties seulement aux relations

$$\delta M_1 + \delta m_1 = 0, \\ \delta M_2 + \delta m_2 = 0;$$

toute modification virtuelle du système est renversible, en sorte que la condition (3) se réduit à l'égalité

$$[F_1(S, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T)]\delta M_1 \\ + [F_2(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)]\delta M_2 = 0,$$

où δM_1 , δM_2 sont arbitraires ; ou, ce qui revient au même, aux égalités

$$(4) \quad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

Ces équations (4) déterminent-elles, pour un système de valeurs de Π et de T , un système de valeurs de S et de s ? N'en déterminent-elles qu'un seul ? Ce sont des questions que nous examinerons aux deux paragraphes suivants.

Supposons que sous la pression Π , à la température T , les concentrations

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

vérifient les équations (4). Quelles que soient les masses totales des fluides 1 et 2 que le système renferme, ce système sera en équilibre sous la pression Π , à la température T , si la couche inférieure a pour concentration $S(\Pi, T)$, et si la couche supérieure a pour concentration $s(\Pi, T)$. D'où le théorème suivant :

Un mélange, formé de deux couches, est en équilibre sous la pression Π , à la température T ; on peut augmenter arbitrairement la masse de l'un ou de l'autre des deux composants qui forment le système, sans faire varier la composition de chacune des deux couches.

Soient \mathfrak{M}_1 la masse totale du corps 1 et \mathfrak{M}_2 la masse totale du corps 2 que renferme le système; une fois les concentrations $S(\Pi, T)$, $s(\Pi, T)$ déterminées, nous aurons, pour déterminer les valeurs des quatre quantités M_1, M_2, m_1, m_2 , les quatre équations :

$$(5) \quad \begin{cases} M_1 + m_1 = \mathfrak{M}_1, \\ M_2 + m_2 = \mathfrak{M}_2, \\ M_1 S(\Pi, T) - M_2 = 0, \\ m_1 s(\Pi, T) - m_2 = 0. \end{cases}$$

Ces équations détermineront, en général, sans ambiguïté, les quantités M_1, M_2, m_1, m_2 . Toutefois il pourrait arriver que les quantités M_1, M_2 ou bien les quantités m_1, m_2 , fussent négatives; dans ce cas, l'une des hypothèses faites dans ce qui précède serait inadmissible; le système ne pourrait être formé de deux couches de concentrations $S(\Pi, T), s(\Pi, T)$; il se composerait d'une couche unique.

Un cas particulier intéressant est celui où l'on aurait

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

Dans ce cas, si l'on n'a pas $\frac{\partial \mathfrak{M}_2}{\partial \mathfrak{M}_1} = x$, le système (5) est incompatible; le système ne peut être formé de deux couches; si l'on a, au contraire, $\frac{\partial \mathfrak{M}_2}{\partial \mathfrak{M}_1} = x$, le système (5) est indéterminé; le système peut, d'une infinité de manières, se partager en deux couches de nature différente, mais de même concentration x .

§ 3. — Discussion des conditions d'équilibre.

Reprenons les conditions d'équilibre

$$\begin{aligned} (4 \text{ bis}) \quad & f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ (4 \text{ ter}) \quad & f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{aligned}$$

Supposons que Π et T soient donnés et cherchons s'il est possible de vérifier ces équations par des valeurs convenables de s et de S .

Considérons, tout d'abord, l'équation (4 *ter*) comme une équation en S . L'inégalité, toujours vérifiée,

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0,$$

jointe au théorème de Rolle, nous apprend que, pour un système donné de valeurs de s , Π , T , il ne peut exister plus d'une valeur de S qui vérifie l'équation (4 *ter*). Si nous supposons, d'autre part, que cette équation puisse être vérifiée par une valeur positive de S , du moins tant que les valeurs de s , Π , T , demeurent comprises entre certaines limites — si cette supposition n'était point exacte, les équations (4 *bis*) et (4 *ter*) ne pourraient être compatibles — on voit que cette valeur de S sera une fonction uniforme de s , Π , T :

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

Par définition même de cette fonction Σ , on aura, identiquement,

$$(7) \quad f_2(s, \Pi, T) = F_2[\Sigma(s, \Pi, T), \Pi, T],$$

identité d'où l'on déduira cette autre identité :

$$(8) \quad \frac{\partial \Sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}}{\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma}}.$$

Dans l'égalité (4 *bis*), remplaçons S par $\Sigma(s, \Pi, T)$; cette égalité prend la forme

$$(9) \quad \Delta(s, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T) - F_1[\Sigma(s, \Pi, T), \Pi, T] = 0.$$

S'il existe une valeur positive $s(\Pi, T)$ de s qui vérifie cette équation (9),

$$(10) \quad \begin{cases} s = s(\Pi, T), \\ S = S(\Pi, T) = \Sigma[s(\Pi, T), \Pi, T] \end{cases}$$

sera une solution du système des équations (4 *bis*) et (4 *ter*); et il est clair que toute solution de ce système peut être obtenue par ce procédé.

Nous sommes donc amenés à discuter l'équation (9), considérée comme équation en s . Cherchons à lui appliquer le théorème de Rolle et, dans ce but, formons $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s}$. Nous aurons

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

ou bien, à cause des identités bien connues

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} &= 0, \\ \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma} + \Sigma \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma} &= 0, \\ \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} &= \Sigma \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \end{aligned}$$

ou bien encore, à cause de l'identité (8),

$$(11) \quad \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} [\Sigma(s, \Pi, T) - s].$$

D'ailleurs, on sait que l'on a toujours

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0.$$

Donc, pour que l'on ait

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

il faut que l'on ait

$$\Sigma(s, \Pi, T) - s = 0.$$

C'est là la condition nécessaire pour que l'équation (9) admette plus d'une racine en s . D'ailleurs, à toute racine de l'équation (9), les égalités (10) font correspondre une et une seule solution du système (4). On peut donc énoncer le théorème suivant

Les valeurs de la pression Π et de la température T étant données, pour que le système (4), considéré comme un système d'équations en s , admette plus d'une solution, il faut qu'il existe au moins une valeur de s , telle que l'on ait

$$\Sigma(s, \Pi, T) - s = 0.$$

La fonction $\Sigma(s, \Pi, T)$ étant définie par l'identité (7), on voit que la proposition précédente peut encore s'énoncer de la manière suivante :

Les valeurs de la pression Π et de la température T étant données, pour que le système (4), considéré comme un système d'équations en s , S , admette plus d'une solution, il faut qu'il existe au moins une valeur de s telle que l'on ait

$$(13) \quad f_2(s, \Pi, T) = F_2(s, \Pi, T).$$

Si donc l'équation (13), pour un système donné de valeurs de Π et de T , n'admet aucune racine positive en s , pour ce système de valeurs de Π et de T , les équations d'équilibre (4) admettront au plus une solution en s , S .

Laissant maintenant de côté ce cas simple, nous allons étudier ce qui arrive pour un système de valeurs de Π et de T , pour lequel l'équation (13) admet une racine en s . Mais, pour ne pas compliquer outre mesure notre discussion, nous admettons l'HYPOTHÈSE SIMPLIFICATRICE suivante :

La différence $\left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right]$ garde, dans tout le champ des valeurs des Π , T , un signe invariable.

Cette proposition, jointe au théorème de Rolle, nous apprend que, pour un système donné de valeurs de Π et de T , il existe au plus une valeur de s vérifiant l'égalité (13) ou, ce qui revient au même, vérifiant l'égalité (12) ou, ce qui revient encore au même, annulant $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s}$.

Dès lors, pour un système donné de valeurs de Π et de T , il existe au plus deux valeurs de s annulant $\Delta(s, \Pi, T)$, ce qui permet d'énoncer la proposition suivante :

Moyennant l'hypothèse précédente, pour un système donné de valeurs de la pression Π et de la température T , il existe au plus deux systèmes de valeurs des concentrations s , S , qui vérifient les équations d'équilibre (4).

D'après ce que nous venons de dire, l'équation (13) admet, dans les conditions où nous nous supposons placés, une et une seule solution en s ; soit

$$(14) \quad s = x(\Pi, T)$$

cette solution, $x(\Pi, T)$ désignant une fonction uniforme.

Lorsqu'on donne à s cette valeur (14), $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s}$ s'annule; cherchons quel est le signe pris, dans cette même circonstance, par $\frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2}$.

L'égalité (11) donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = & [\Sigma(s, \Pi, T) - s] \frac{\partial^2 f_2(s, \Pi, T)}{\partial s^2} \\ & + \left[\frac{\partial \Sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - 1 \right] \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}, \end{aligned}$$

relation que l'égalité (8) transforme en

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = & [\Sigma(s, \Pi, T) - s] \frac{\partial^2 f_2(s, \Pi, T)}{\partial s^2} \\ & + \left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma} \right] \frac{\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}}{\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma}}. \end{aligned}$$

Cette égalité est générale. Donnons-y à s la valeur $x(\Pi, T)$; cette valeur est définie par la condition de rendre identique l'égalité (13) ou, ce qui revient au même, l'égalité (12).

L'égalité précédente deviendra donc

$$\frac{\partial^2 \Delta(x, \Pi, T)}{\partial x^2} = \left[\frac{\partial f_2(x, \Pi, T)}{\partial x} - \frac{\partial F_2(x, \Pi, T)}{\partial x} \right] \frac{\frac{\partial f_2(x, \Pi, T)}{\partial x}}{\frac{\partial F_2(x, \Pi, T)}{\partial x}}.$$

Si l'on observe que l'on a, en toutes circonstances,

$$\frac{\partial f_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0, \quad \frac{\partial F_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0,$$

on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'on donne à s la valeur $x(\Pi, T)$, $\frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2}$ prend un signe identique au signe invariable de la différence $\left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right]$.

Distinguons deux cas :

1° La différence $\left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right]$ est positive.

Dans ce cas, au moment où s prend la valeur $x(\Pi, T)$, $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est

égal à 0, tandis que $\frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2}$ est positif. $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est donc la valeur minimum de $\Delta(s, \Pi, T)$ sous la pression Π , à la température T .

Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est positif, aucune valeur de s ne pourra annuler $\Delta(s, \Pi, T)$; il n'existera donc, sous la pression Π et à la température T , aucun système de valeurs de s , S , qui vérifie les équations d'équilibre (4).

Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est égal à 0, les équations d'équilibre (4) admettront la solution unique

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

Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est négatif, il peut exister, sous la pression Π et à la température T , deux solutions, et deux au plus, des conditions d'équilibre (4).

2° La différence $\left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right]$ est négative.

Dans ce cas, au moment où s prend la valeur $x(\Pi, T)$, $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est égal à 0, tandis que $\frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2}$ est négatif. $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est donc la valeur maximum de $\Delta(s, \Pi, T)$, sous la pression Π , à la température T .

Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est négatif, aucune valeur de s ne pourra annuler $\Delta(s, \Pi, T)$; sous la pression Π , à la température T , les équations d'équilibre (4) n'admettront aucune solution.

Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est égal à 0, les équations d'équilibre (4) admettront la solution unique

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

Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est positif, il peut exister, pour le système de valeurs Π, T de la pression et de la température, deux solutions, et deux au plus, des conditions d'équilibre (4).

Les propositions relatives à ces deux cas peuvent être réunies de la manière suivante:

1° Si $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$ est égal à 0, les conditions d'équilibre (4) admettront, pour le système de valeurs Π, T , de la pression et de la température, la solution unique

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

2° Si $\Delta [x(\Pi, T), \Pi, T]$ a le même signe que la différence

$$[f_2(s, \Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)],$$

le système ne peut, sous la pression Π et à la température T , être en véritable équilibre s'il est composé de deux couches.

3° Si $\Delta [x(\Pi, T), \Pi, T]$ est de signe contraire à celui de la différence $[f_2(s, \Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)]$, les équations d'équilibre (4) peuvent admettre, pour le système de valeurs Π, T de la pression et de la température, deux solutions et deux au plus, savoir :

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

et

$$s = s'(\Pi, T), \quad S = S'(\Pi, T).$$

Supposons maintenant que sous la pression Π , à la température T , les équations (4) admettent deux solutions distinctes, et étudions ces deux solutions.

Les deux valeurs de S qui figurent en ces deux solutions sont racines de l'équation

$$\Delta (s, \Pi, T) = 0.$$

Le théorème de Rolle nous fournit alors cette proposition :

La quantité $x(\Pi, T)$ sépare l'une de l'autre les quantités $s(\Pi, T)$ et $s'(\Pi, T)$.

Supposons, pour fixer les idées, que l'on ait

$$(15) \quad s(\Pi, T) < x(\Pi, T) < s'(\Pi, T).$$

L'égalité (4 bis) nous montre que l'on doit avoir la première et la troisième des égalités

$$(16) \quad \begin{cases} f_2[s(\Pi, T), \Pi, T] = F_2[S(\Pi, T), \Pi, T], \\ f_2[x(\Pi, T), \Pi, T] = F_2[x(\Pi, T), \Pi, T], \\ f_2[s'(\Pi, T), \Pi, T] = F_2[S'(\Pi, T), \Pi, T], \end{cases}$$

tandis que la seconde résulte de la définition même de la fonction $x(\Pi, T)$ comme solution de l'équation (13).

L'inégalité bien connue $\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0$ nous apprend que $f_2(s, \Pi, T)$ est une fonction croissante de s ; les inégalités (15) donnent alors les

inégalités

$$f_2(s, \Pi, T) < f_2(x, \Pi, T) < f_2(s', \Pi, T).$$

En vertu des égalités (16), ces inégalités peuvent s'écrire

$$F_2(S, \Pi, T) < F_2(x, \Pi, T) < F_2(S', \Pi, T).$$

Mais l'inégalité bien connue $\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0$ nous apprend que $F_2(S, \Pi, T)$ est une fonction croissante de S , en sorte que les inégalités que nous venons d'écrire entraînent les suivantes :

$$(17) \quad S(\Pi, T) < x(\Pi, T) < S'(\Pi, T).$$

D'où les deux propositions suivantes :

La quantité $x(\Pi, T)$ sépare l'une de l'autre les deux quantités $S(\Pi, T)$ et $S'(\Pi, T)$.

Si les mélanges doubles que forment deux corps peuvent, à une température donnée et sous une pression donnée, présenter deux états d'équilibres distincts correspondant à des concentrations différentes des deux couches en présence, les deux couches qui constituent l'un de ces états sont respectivement plus concentrées que les deux couches qui composent l'autre.

On en déduit sans peine cette conséquence :

Si l'on se donne les masses totales $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$, de chacun des corps composants, on connaîtra sans ambiguïté celui des deux états d'équilibre sous lequel le système se présentera à la température donnée et sous la pression donnée.

La première des équations (16) peut s'écrire

$$f_2(s) - F_2(s) = F_2(S) - F_2(s)$$

ou bien, en vertu de la seconde des équations (16), prendre la forme de la première des égalités

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_x^s \left[\frac{df_2(s)}{ds} - \frac{dF_2(s)}{ds} \right] ds = F_2(S) - F_2(s), \\ \int_x^{s'} \left[\frac{df_2(s)}{ds} - \frac{dF_2(s)}{ds} \right] ds = F_2(S') - F_2(s'). \end{array} \right.$$

La seconde s'obtient d'une manière analogue.

La fonction $F_2(S, \Pi, T)$ étant une fonction croissante de S , le second membre de la première égalité (18) est du signe de $(S - s)$, et le second membre de la seconde égalité (18) du signe de $(S' - s')$.

D'un autre côté, la différence $\left[\frac{df_2(s)}{ds} - \frac{dF_2(s)}{ds} \right]$ a, par hypothèse, pour toute valeur de s , un même signe; les équations (4) admettant deux solutions pour le système considéré de valeurs de Π et de T , ce signe est contraire à celui de $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$; dès lors, en vertu des inégalités (13), le premier membre de la première égalité (18) a le signe de $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$, et le premier membre de la seconde égalité (18) est de signe contraire à $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$. Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

La différence $[S(\Pi, T) - s(\Pi, T)]$ a le signe de $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$, tandis que la différence $[S'(\Pi, T) - s'(\Pi, T)]$ est de signe contraire à $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$.

§ 4. — *Discussion des conditions d'équilibre (suite). — État indifférent à une température donnée. — Premier théorème de Gibbs et de Konovalow.*

Ce qui a été vu au paragraphe précédent montre l'intérêt qui s'attache à l'étude de la fonction

$$(19) \quad D(\Pi, T) = -\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T].$$

Nous allons supposer, en premier lieu, que la température T garde une valeur invariable et étudier comment la fonction $D(\Pi, T)$ varie avec Π .

L'égalité (19) nous donne

$$(20) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial \Pi} = \frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial x} \frac{\partial x(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

L'égalité (11) donne

$$\frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial x} = \frac{\partial f_2(x, \Pi, T)}{\partial x} [\Sigma(x, \Pi, T) - x].$$

Mais, par définition même de x , on a

$$(12) \quad \Sigma(x, \Pi, T) - x = 0.$$

On a donc

$$\frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial x} = 0$$

et l'égalité (20) devient

$$(21) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial \Pi} = \frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Évaluons, d'une manière générale, $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}$.

L'égalité (9) donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} &= \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ &\quad - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}. \end{aligned}$$

D'autre part, l'identité (7) donne

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

Si, à ces deux égalités, on joint l'identité

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

on trouve

$$(22) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} &= \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \Sigma(s, \Pi, T) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ &\quad - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \Sigma(s, \Pi, T) \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi}. \end{aligned}$$

Soient, en général, $V(S, \Pi, T)$, le volume spécifique de l'une des couches, la couche C , et $v(s, \Pi, T)$, le volume spécifique de l'autre couche, la couche c . Quels que soient S et s , on a [Livre VI, Chapitre I,

égalités (13); Tome III, p. 7]

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = V(S, \Pi, T) - S(1 + S) \frac{\partial V(S, \Pi, T)}{\partial S}, \\ \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = V(S, \Pi, T) + (1 + S) \frac{\partial V(S, \Pi, T)}{\partial S}, \\ \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) - s(1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) + (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}. \end{array} \right.$$

Ces égalités (23) donnent

$$(24) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} + S \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & = (1 + S) [v(s, \Pi, T) - V(S, \Pi, T)] \\ & + (S - s)(1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}. \end{aligned}$$

L'égalité (22) devient donc

$$(25) \quad \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = [1 + \Sigma(s, \Pi, T)] [v(s, \Pi, T) - V(\Sigma, \Pi, T)] \\ + [\Sigma(s, \Pi, T) - s](1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

Faisons, dans cette égalité, $s = x$, en observant que

$$\Sigma(x, \Pi, T) - x = 0;$$

reportons dans l'égalité (21) le résultat obtenu, et nous trouvons

$$(26) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial \Pi} = (1 + x) [v(x, \Pi, T) - V(x, \Pi, T)],$$

égalité qui nous fait connaître très aisément le signe de $\frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial \Pi}$.

Supposons qu'il existe, à la température considérée T , une pression $\Pi = P(T)$, telle que l'on ait

$$(27) \quad D[P(T), T] = 0$$

ou bien, en vertu de l'égalité (19),

$$\Delta [x(P, T), P, T] = 0.$$

D'après ce que nous savons, le système en équilibre à la température T , sous la pression P , sera partagé en deux couches de même concentration :

$$s(P, T) = S(P, T) = x(P, T).$$

D'après ce que nous avons vu au § 2, la concentration commune de ces deux couches est déterminée; mais la masse de chacune d'elles est indéterminée, en sorte que l'état d'équilibre du système sous la pression P , à la température T , est un *état d'équilibre indifférent*.

Excluons l'hypothèse où, dans cet état, les volumes spécifiques $v(x, P, T)$, $V(x, P, T)$ des deux couches seraient égaux entre eux, restriction dont, au Chapitre III, nous verrons l'importance; elle cessera, en effet, d'être vérifiée le long de la ligne que nous nommerons *ligne critique*, et le théorème que nous allons démontrer ne sera pas applicable le long de cette ligne.

Pour fixer les idées, supposons que l'on ait

$$(28) \quad v(x, P, T) > V(x, P, T),$$

en remarquant que, si cette inégalité était vérifiée non pas pour les seules valeurs de la pression qui sont suffisamment voisines de P , mais pour toute valeur Π de cette pression, l'égalité (26), jointe au théorème de Rolle, ne permettrait pas qu'il existe, pour une valeur donnée de la température T , plus d'une valeur de P vérifiant l'équation (27) et, partant, plus d'un état indifférent du système.

L'égalité (26), jointe à l'inégalité (28), nous apprend que $D(\Pi, T)$ ou, ce qui revient au même, $\Delta [x(\Pi, T), \Pi, T]$ est négatif pour les valeurs de Π inférieures à P et positif pour les valeurs de Π supérieures à P .

Dès lors deux cas sont à distinguer :

PREMIER CAS. — *La différence*

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est constamment positive.

Dans ce cas, pour les valeurs de Π supérieures à P , la différence en question a le même signe que $\Delta [x(\Pi, T), \Pi, T]$; la quantité $\Delta(s, \Pi, T)$

est alors toujours positive; le système en équilibre ne peut pas être partagé en deux couches; il demeure forcément homogène.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires (*fig. 1*); sur l'axe des abscisses, portons les pressions; sur l'axe des ordonnées, les concentrations s ; tout point du plan situé à droite de la parallèle PP' à l'axe des ordonnées correspond à une valeur positive de $\Delta(x, \Pi, T)$.

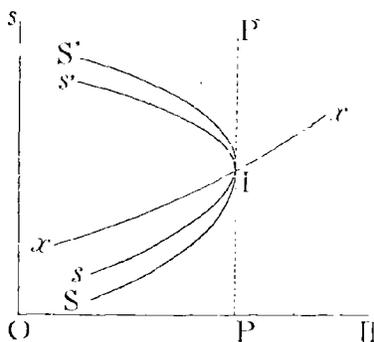


FIG. 1.

D'autre part, la ligne xx' , définie par l'équation

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

rencontre la ligne PP' au point *indifférent* I; en tout point de la partie xI de cette ligne, qui se trouve à gauche du point I, $\Delta(x, \Pi, T)$ est négatif.

Il existe donc forcément, dans la partie du plan ΠOs qui se trouve à gauche de PP' , une ligne sIs' , le long de laquelle $\Delta(s, \Pi, T)$ est égal à 0; cette ligne se compose forcément de deux branches sI , $s'I$, qui se raccordent au point I, puisqu'en ce point la quantité $\Delta(x, \Pi, T)$ est égale à 0; d'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, l'une de ces branches, la branche sI , est tout entière située au-dessous de la ligne xI ; l'autre branche, la branche $s'I$, est tout entière située au-dessus de la ligne xI .

Si, dans le même plan, nous traçons la courbe

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

nous trouverons également que cette courbe est tout entière tracée à gauche de la ligne PP' ; qu'elle se compose de deux branches SI , $S'I$, qui se raccordent au point I; que la branche SI est située tout entière

au-dessous de la ligne xI , et la branche $S'I$ tout entière au-dessus de la ligne xI ; enfin la proposition démontrée à la fin du paragraphe précédent nous apprend que la ligne SI est située tout entière au-dessous de la ligne sI , tandis que la ligne $S'I$ est située tout entière au-dessus de la ligne $s'I$.

Dans le tracé de la figure 1, nous avons admis que les quatre lignes sI , $s'I$, SI , $S'I$, étaient tangentes en I à la ligne PP' ; nous verrons, au § 7, la justification de cette proposition.

DEUXIÈME CAS. — *La différence*

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est constamment négative.

Dans ce cas, pour les valeurs de Π inférieures à $P(T)$, la différence en question a le même signe que $\Delta[x(\Pi, T), \Pi, T]$; la quantité $\Delta(s, \Pi, T)$ est toujours négative pour ces valeurs de Π ; le système en équilibre ne peut être partagé en deux couches; il est forcément homogène.

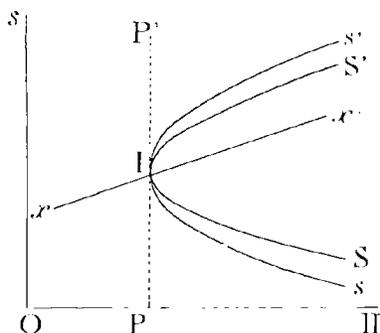


FIG. 2.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires (fig. 2); sur l'axe des abscisses, portons les pressions Π ; sur l'axe des ordonnées, les concentrations s ; tout point du plan situé à gauche de la parallèle PP' à l'axe des ordonnées correspond à une valeur positive de $\Delta(x, \Pi, T)$.

D'autre part, la ligne $x'x'$, définie par l'équation

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

rencontre la ligne PP' au point indifférent I ; en tout point de la partie

Ix' de cette ligne qui se trouve à droite du point I, $\Delta(x, II, T)$ est positif.

Il existe donc, dans la partie du plan $IIOs$ qui se trouve à droite de PP' , une ligne sIs' le long de laquelle $\Delta(s, II, T)$ est égal à 0; cette ligne se compose de deux branches Is, Is' , issues du point I; la branche Is est tout entière au-dessous de la ligne Ix ; la branche Is' est tout entière au-dessus de la ligne Ix .

Si, dans le même plan, nous traçons la ligne définie par l'équation

$$s = S(II, T),$$

nous la trouverons tout entière à droite de l'ordonnée PP' ; elle se composera de deux branches issues du point I, l'une, IS , au-dessous de Ix' , l'autre, IS' , au-dessus de Ix' ; enfin la ligne IS sera en entier au-dessus de la branche correspondante Is de la ligne sIs' , tandis que la ligne IS' sera tout entière au-dessous de la branche correspondante Is' de la ligne sIs' .

Ainsi, si, à la température T , il existe une pression P correspondant à un état indifférent du système, nous possédons par le fait même d'importants renseignements sur les variations qu'éprouve l'état d'équilibre du système, lorsqu'on fait varier la pression II sans faire varier la température T .

M. J.-W. Gibbs (1) a annoncé le premier que si, à une température déterminée T , il existait une pression P sous laquelle les deux couches d'un mélange double avaient la même concentration, cette pression P était un maximum ou un minimum parmi celles qui permettent, à la température T , la séparation du mélange en deux couches; ce théorème a été ensuite retrouvé par M. D. Konovalow (2).

§ 5. — *Discussion des conditions d'équilibre (suite). — État indifférent sous une pression donnée. — Deuxième théorème de Gibbs et de Konovalow.*

Supposons maintenant que l'on maintienne constante la pression II et étudions comment varie, avec la température T , la fonction $D(II, T)$, définie par l'égalité (19).

(1) J.-W. GIBBS, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions of Academy of Connecticut, t. III, p. 155; 1875). — *Thermodynamische Studien*, p. 117.

(2) D. KONOVALOW, *Wiedemann's Annalen*, t. IV, p. 48: 1881.

Un raisonnement analogue à celui qui nous a fourni l'égalité (21) nous permettra d'écrire

$$(29) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} = \frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial T}.$$

D'autre part, un raisonnement de tout point semblable à celui qui nous a permis d'établir l'égalité (22) nous montrera que l'on a, quel que soit s ,

$$(30) \quad \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} + \Sigma(s, \Pi, T) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} \\ - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, T)}{\partial T} - \Sigma(s, \Pi, T) \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Considérons, d'une manière générale, quels que soient s et S , les quantités

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} Z(s, S, \Pi, T) = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} + S \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} \\ \quad \quad \quad - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T}, \\ X(s, S, \Pi, T) = \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} + s \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} \\ \quad \quad \quad - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} \end{array} \right.$$

et proposons-nous d'évaluer ces deux combinaisons Z , X , en fonctions de quantités accessibles, directement ou indirectement, aux méthodes calorimétriques. La solution de ce problème général nous sera utile à plusieurs reprises.

Chacun des deux corps 1 et 2, pris à l'état de pureté, peut, en général, se présenter sous plusieurs formes différentes, par exemple l'état liquide et l'état de vapeur. Prenons chacun d'eux sous une forme bien déterminée, que nous nommerons la *forme normale*; le choix est, pour chacun des deux corps, absolument arbitraire; mais, ce choix une fois fait, il faudra s'y tenir au cours d'une même question.

Sous la pression constante Π , à la température T , l'unité de masse du corps 1, pris sous la forme normale, a pour potentiel thermodynamique $\Phi_1(\Pi, T)$; l'unité de masse du corps 2, pris sous la forme normale, a pour potentiel thermodynamique $\Phi_2(\Pi, T)$.

On peut écrire

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} T\dot{\chi} = T\left(\frac{\partial f_2}{\partial T} + s\frac{\partial f_2}{\partial T}\right) - (f_1 + sf_2) - T\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + s\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right) + (\Phi_1 + s\Phi_2) \\ \quad - T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + S\frac{\partial F_2}{\partial T}\right) + (F_1 + SF_2) + T\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + S\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right) - (\Phi_1 + S\Phi_2) \\ \quad + (S - s)\left(T\frac{\partial f_2}{\partial T} - f_2 - T\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \Phi_2\right), \\ T\dot{X} = T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + S\frac{\partial F_2}{\partial T}\right) - (F_1 + SF_2) - T\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + S\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right) + (\Phi_1 + S\Phi_2) \\ \quad - T\left(\frac{\partial f_1}{\partial T} + s\frac{\partial f_2}{\partial T}\right) + (f_1 + sf_2) + T\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + s\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right) - (\Phi_1 + s\Phi_2) \\ \quad + (s - S)\left(T\frac{\partial F_2}{\partial T} - F_2 - T\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \Phi_2\right). \end{array} \right.$$

Les seconds membres de ces égalités vont s'exprimer au moyen de quatre quantités que nous allons définir :

1° On prend la masse M_1 du corps 1 sous la forme normale et la masse M_2 du corps 2 sous la forme normale, ces deux masses étant dans le rapport $\frac{M_2}{M_1} = S$; par une opération réelle ou virtuelle, on suppose que, sous la pression constante Π , à la température constante T , ces deux masses se mélangent de manière à former une masse $(M_1 + M_2)$ de la couche C; cette opération est accompagnée d'un dégagement de chaleur

$$(M_1 + M_2) Q(S, \Pi, T),$$

et l'on trouve sans peine que l'on a

$$E(M_1 + M_2) Q = M_1 \left(T \frac{\partial F_1}{\partial T} - F_1 - T \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + \Phi_1 \right) \\ + M_2 \left(T \frac{\partial F_2}{\partial T} - F_2 - T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \Phi_2 \right)$$

ou bien

$$(33) \quad E(1 + S) Q = T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + S \frac{\partial F_2}{\partial T} \right) - (F_1 + SF_2) \\ - T \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + S \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right) + (\Phi_1 + S\Phi_2).$$

2° On prend de même les masses m_1, m_2 des corps 1 et 2 sous la

forme normale, ces masses étant entre elles dans le rapport $\frac{m_2}{m_1} = s$; par une opération réelle ou virtuelle, sous la pression constante Π , à la température constante T , on les mélange de manière à former une masse $(m_1 + m_2)$ de la couche c ; cette opération dégage une quantité de chaleur

$$(m_1 + m_2) q(s, \Pi, T)$$

et l'on trouve sans peine que l'on a

$$\begin{aligned} E(m_1 + m_2) q = & m_1 \left(T \frac{\partial f_1}{\partial T} - f_1 - T \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + \Phi_1 \right) \\ & + m_2 \left(T \frac{\partial f_2}{\partial T} - f_2 - T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \Phi_2 \right) \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} (33 \text{ bis}) \quad E(1 + s) q = & T \left(\frac{\partial f_1}{\partial T} + s \frac{\partial f_2}{\partial T} \right) - (f_1 + s f_2) \\ & - T \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + s \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right) + (\Phi_1 + s \Phi_2). \end{aligned}$$

3° On prend une masse δM_2 du fluide 2, sous la forme normale; par une opération réelle ou virtuelle, sous la pression constante Π , à la température T , on mélange cette masse à la couche C de concentration S ; cette opération dégage une quantité de chaleur

$$L_2(S, \Pi, T) \delta M_2$$

et l'on trouve aisément l'égalité

$$(34) \quad E L_2 = T \frac{\partial F_2}{\partial T} - F_2 - T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \Phi_2.$$

4° On prend une masse δm_2 du fluide 2 sous la forme normale; par une opération réelle ou virtuelle, sous la pression constante Π , à la température T , on mélange cette masse à la couche c de concentration s ; cette opération dégage une quantité de chaleur

$$l_2(s, \Pi, T) \delta m_2$$

et l'on trouve aisément l'égalité

$$(34 \text{ bis}) \quad E l_2 = T \frac{\partial f_2}{\partial T} - f_2 - T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \Phi_2.$$

Les égalités (33), (33 bis), (34), (34 bis), transforment les égalités (32) en les suivantes :

$$(35) \left\{ \begin{aligned} \frac{T}{E} Z(s, S, \Pi, T) &= (1 + s) q(s, \Pi, T) - (1 + S) Q(S, \Pi, T) \\ &\quad + (S - s) L_2(s, \Pi, T), \\ \frac{T}{E} X(s, S, \Pi, T) &= (1 + S) Q(S, \Pi, T) - (1 + s) q(s, \Pi, T) \\ &\quad + (s - S) L_2(S, \Pi, T). \end{aligned} \right.$$

Les égalités (30), (31) et (35) nous donneront

$$\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{E}{T} \left\{ (1 + s) q(s, \Pi, T) - [1 + \Sigma(s, \Pi, T)] Q[\Sigma(s, \Pi, T), \Pi, T] \right. \\ \left. + [\Sigma(s, \Pi, T) - s] L_2(s, \Pi, T) \right\}.$$

Faisons, dans cette égalité,

$$s = x,$$

en remarquant que

$$\Sigma(x, \Pi, T) = x,$$

et nous trouverons

$$(36) \quad \frac{\partial \Delta(x, \Pi, T)}{\partial x} = \frac{E}{T} (1 + x) [q(x, \Pi, T) - Q(x, \Pi, T)],$$

quantité égale, d'après l'égalité (29), à $\frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T}$.

Supposons qu'il existe, sous la pression considérée Π , une température $T = \Theta(\Pi)$ telle que l'on ait

$$(37) \quad D(\Pi, \Theta) = 0$$

ou bien, en vertu de l'égalité (19),

$$\Delta[x(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta] = 0.$$

D'après ce que nous savons, le système en équilibre sous la pression Π , à la température Θ , sera partagé en deux couches de même concentration :

$$s(\Pi, \Theta) = S(\Pi, \Theta) = x(\Pi, \Theta).$$

D'après ce que nous avons vu au § 2, la concentration commune de ces deux couches est déterminée ; mais la masse de chacune d'elles est

indéterminée, en sorte que l'état d'équilibre du système sous la pression Π , à la température Θ , est un *état d'équilibre indifférent*.

Excluons l'hypothèse où, dans cet état, les deux quantités $q(x, \Pi, \Theta)$, $Q(x, \Pi, \Theta)$ seraient égales entre elles, restriction essentielle, comme nous le verrons à la fin du § 8 du présent Chapitre.

Nous distinguerons deux cas, selon que l'on a

$$(38) \quad Q(x, \Pi, \Theta) > q(x, \Pi, \Theta)$$

ou bien

$$(38 \text{ bis}) \quad Q(x, \Pi, \Theta) < q(x, \Pi, \Theta).$$

PREMIER CAS. — On a l'inégalité

$$(38) \quad Q(x, \Pi, \Theta) > q(x, \Pi, \Theta).$$

L'égalité (36), jointe à l'inégalité (38), nous apprend que $D(\Pi, T)$ ou, ce qui revient au même, $\Delta(x, \Pi, T)$ est positif pour les valeurs de T inférieures à Θ et négatif pour les valeurs de T supérieures à Θ . Nous scinderons alors ce premier cas en deux sous-cas :

A) *La différence*

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est constamment positive.

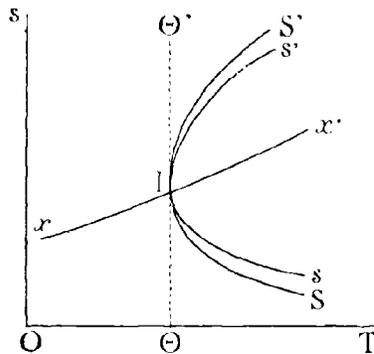


FIG. 3.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires (Fig. 3); sur l'axe des abscisses, portons les températures T ; sur l'axe des ordonnées,

portons les concentrations s ; l'équation

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

représente une ligne xx' , qui passe au *point indifférent* I, d'abscisse Θ . Tout point de cette ligne situé à gauche du point I correspond à une valeur de $\Delta(x, \Pi, T)$ positive et, partant, de même signe que la différence $\left(\frac{\partial f_2}{\partial s} - \frac{\partial F_2}{\partial s}\right)$; tout point de cette ligne situé à droite du point I correspond à une valeur de $\Delta(x, \Pi, T)$ négative et, partant, de signe contraire à la différence $\left(\frac{\partial f_2}{\partial s} - \frac{\partial F_2}{\partial s}\right)$.

Aux températures inférieures à Θ , le système ne peut être en équilibre sous forme de deux couches de concentrations différentes; pour être en équilibre, il doit être homogène.

Au contraire, aux températures supérieures à Θ et suffisamment voisines de Θ , il peut se partager en deux couches c, C .

A chaque température T , la couche c est susceptible de deux concentrations différentes $s(\Pi, T)$, $s'(\Pi, T)$; la ligne sI , définie par l'équation

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

est située tout entière au-dessous de la ligne xx' ; la ligne $s'I$, définie par l'équation

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

est située tout entière au-dessus de la ligne xx' . Ces deux lignes passent au point I; nous verrons au § 8 qu'elles s'y raccordent en touchant toutes deux la parallèle $\Theta\Theta'$ à Ox .

A la couche c de concentration $s(\Pi, T)$ correspond une couche C de concentration $S(\Pi, T)$; à la couche c de concentration $s'(\Pi, T)$ correspond une couche C de concentration $S'(\Pi, T)$.

La ligne IS , définie par l'équation

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

et la ligne IS' , définie par l'équation

$$s = S'(\Pi, T),$$

passent toutes deux au point indifférent I (Θ, x); nous verrons au § 8 qu'elles y touchent toutes deux la ligne $\Theta\Theta'$; la première est constam-

ment au-dessous de la ligne lx' , la seconde constamment au-dessus de la ligne lx' ; enfin la ligne IS est constamment au-dessous de la ligne ls , tandis que la ligne IS' est constamment au-dessus de la ligne ls' .

B) *La différence*

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est constamment négative.

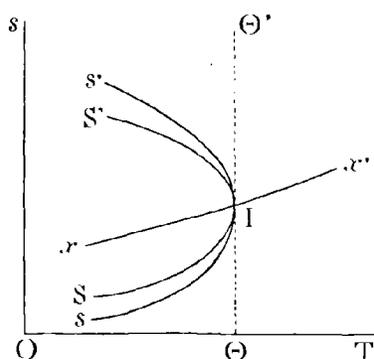


FIG. 4.

Traçons, dans le plan TOs (*fig. 4*), la ligne xx' définie par l'équation

$$s = x(\Pi, T).$$

Le point *indifférent* I est, sur cette ligne, le point d'abscisse Θ .

A une température supérieure à Θ , le mélange est assurément homogène.

Lorsqu'il est en équilibre à une température T , suffisamment voisine de Θ et inférieure à Θ , il est partagé en deux couches; ou bien la couche c a pour concentration $s(\Pi, T)$ et, dans ce cas, elle est associée à une couche C de concentration $S(\Pi, T)$; ou bien la couche c a pour concentration $s'(\Pi, T)$ et, dans ce cas, elle est associée à une couche C de concentration $S'(\Pi, T)$. Les quatre lignes

$$\begin{array}{ll} s = S(\Pi, T) & \text{ou} \quad IS, \\ s = s(\Pi, T) & \text{ou} \quad ls, \\ s = S'(\Pi, T) & \text{ou} \quad IS', \\ s = s'(\Pi, T) & \text{ou} \quad ls'. \end{array}$$

passent au point I ; nous verrons, au § 8, qu'elles y touchent la ligne $\Theta\Theta'$,

parallèle à Os . Les deux premières sont en entier tracées au-dessous de la ligne lx ; les deux dernières sont au-dessus de cette même ligne. La ligne IS est au-dessus de la ligne Is ; la ligne IS' est au-dessous de la ligne Is' .

DEUXIÈME CAS. — On a l'inégalité

$$(38 \text{ bis}) \quad Q(x, \Pi, \Theta) < q(x, \Pi, \Theta).$$

L'égalité (36), jointe à l'inégalité (38 bis), nous apprend que $D(\Pi, T)$ ou, ce qui revient au même, $\Delta(x, \Pi, T)$ est négatif pour les valeurs de T inférieures à Θ et positif pour les valeurs de T supérieures à Θ . Nous scinderons ce premier cas en deux sous-cas :

A) La différence

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est constamment positive.

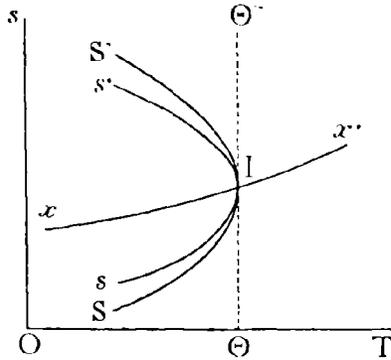


FIG. 5.

Traçons, dans le plan TOs (*fig. 5*), la ligne xx' , définie par l'équation

$$s = x(\Pi, T).$$

Le point indifférent I est, sur cette ligne, le point d'abscisse Θ .

A une température supérieure à Θ , le mélange est absolument homogène.

Lorsqu'il est en équilibre à une température T , inférieure à Θ et suffisamment voisine de Θ , le mélange est partagé en deux couches; ou bien la couche c a pour concentration $s(\Pi, T)$, la couche C ayant

pour concentration $S(\Pi, T)$; ou bien la couche e a pour concentration $s'(\Pi, T)$, la couche C ayant pour concentration $S'(\Pi, T)$. Les quatre lignes

$$\begin{array}{lll} s = S(\Pi, T) & \text{ou} & IS, \\ s = s(\Pi, T) & \text{ou} & Is, \\ s = S'(\Pi, T) & \text{ou} & IS', \\ s = s'(\Pi, T) & \text{ou} & Is' \end{array}$$

passent au point I ; nous verrons au § 8 qu'elles y touchent la ligne $\Theta\Theta'$, parallèle à Os . Les deux premières sont en entier tracées au-dessus de la ligne Ix ; les deux dernières en entier au dessous. La ligne IS est au-dessous de la ligne Is ; la ligne IS' est au-dessus de la ligne Is' .

B) *La différence*

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est constamment négative.

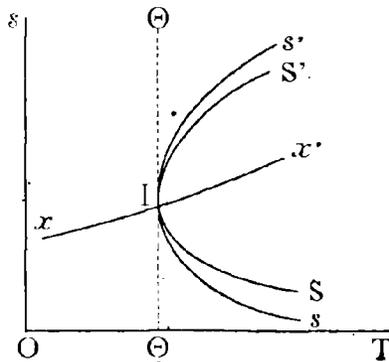


FIG. 6.

Traçons, dans le plan TOs (*fig. 6*), la ligne xx' , définie par l'équation

$$s = x(\Pi, T).$$

Le point *indifférent* I est, sur cette ligne, le point d'abscisse Θ .

A une température inférieure à Θ , le mélange est assurément homogène.

Lorsqu'il est en équilibre à une température T , supérieure à Θ et

suffisamment voisine de Θ , le mélange est partagé en deux couches, C et c : ou bien la couche c a pour concentration s (Π , T), la couche C ayant pour concentration S (Π , T) ; ou bien la couche c a pour concentration s' (Π , T), la couche C ayant pour concentration S' (Π , T).

Les quatre lignes

$$\begin{array}{ll} s = S(\Pi, T) & \text{ou} \quad IS, \\ s = s(\Pi, T) & \text{ou} \quad Is, \\ s = S'(\Pi, T) & \text{ou} \quad IS', \\ s = s'(\Pi, T) & \text{ou} \quad Is' \end{array}$$

passent au point I ; nous verrons au § 8 qu'elles y touchent la ligne $\Theta\Theta'$, parallèle à Os. Les deux premières sont en entier tracées au-dessus de la ligne $I\alpha'$; les deux dernières en entier au dessous. La ligne IS est au-dessus de la ligne Is ; la ligne IS' est au-dessous de la ligne Is'.

En résumé, deux catégories de systèmes sont à distinguer :

SYSTÈMES DE LA PREMIÈRE CATÉGORIE (1^{er} cas, A ; 2^e cas, B). — Les deux quantités

$$\begin{array}{l} Q(x, \Pi, \Theta) - q(x, \Pi, \Theta), \\ \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \end{array}$$

sont de signes contraires.

Au-dessous de la température Θ du point indifférent, le système est homogène. Au-dessus de la température Θ , il peut se diviser en deux couches C et c. A chaque température, la concentration de la couche c peut présenter deux valeurs distinctes auxquelles correspondent deux valeurs distinctes de la concentration de la couche C.

SYSTÈME DE LA DEUXIÈME CATÉGORIE (1^{er} cas, B ; 2^e cas, A.) — Les deux quantités

$$\begin{array}{l} Q(x, \Pi, \Theta) - q(x, \Pi, \Theta), \\ \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \end{array}$$

sont de même signe.

Au-dessus de la température Θ du point indifférent, le système est homogène. Au-dessous de la température Θ , il peut se diviser en deux couches C et c. A chaque température, la concentration de la couche c peut prendre deux valeurs distinctes ; à chacune de ces valeurs correspond une valeur bien déterminée de la concentration de la couche C.

En chacune des deux catégories, il peut arriver que la ligne SIS', qui

représente, en fonction de la température, la concentration de la couche C, enferme, en sa cavité, la ligne sIs' qui joue le même rôle pour la couche c ; ou bien que l'on observe la disposition inverse ; en tous cas, ces deux lignes ne se traversent jamais.

M. J. Willard Gibbs d'abord, M. D. Konovalow ensuite, ont énoncé les premiers ce théorème :

Si, sous une pression donnée, la température Θ rend égales entre elles les concentrations des deux couches qui composent un mélange double, cette température Θ est maximum ou minimum parmi les températures qui, sous la pression donnée, permettent d'observer le mélange partagé en deux couches.

Ce théorème mettait en évidence la propriété essentielle du *point indifférent* relatif à une pression donnée.

§ 6. — *Stabilité de l'équilibre d'un mélange double.*

De l'égalité

$$\delta\Phi = F_1(S, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(S, \Pi, T) \delta M_2 \\ + f_1(s, \Pi, T) \delta m_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta m_2,$$

on déduit sans peine la nouvelle égalité

$$\delta^2\Phi = \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \delta S \delta M_1 + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \delta S \delta M_2 \\ + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \delta s \delta m_1 + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \delta s \delta m_2.$$

D'autre part, les égalités

$$(1) \quad S = \frac{M_2}{M_1}, \quad s = \frac{m_2}{m_1}$$

donnent

$$\delta S = \frac{1}{M_1} (\delta M_2 - S \delta M_1), \\ \delta s = \frac{1}{m_1} (\delta m_2 - s \delta m_1),$$

relations qui, jointes aux identités

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} &= 0, \\ \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} &= 0, \end{aligned}$$

permettent d'écrire

$$(39) \quad \delta^2\Phi = \frac{1}{M_1} \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} (\delta M_2 - S\delta M_1)^2 + \frac{1}{m_1} \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta m_2 - s\delta m_1)^2.$$

Peut-il arriver que l'on ait simultanément

$$(40) \quad \begin{cases} \delta M_2 - S\delta M_1 = 0, \\ \delta m_2 - s\delta m_1 = 0? \end{cases}$$

Comme on a nécessairement

$$\begin{aligned} \delta M_1 + \delta m_1 &= 0, \\ \delta M_2 + \delta m_2 &= 0, \end{aligned}$$

pour que les égalités (40) soient compatibles, il faudrait que l'on ait

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

cas auquel l'état d'équilibre du système est, ainsi que nous l'avons vu au § 2, un état d'équilibre indifférent.

Hors ce cas, l'égalité (39), jointe aux inégalités, toujours vérifiées,

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0, \quad \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0,$$

nous montre que tout état d'équilibre d'un mélange double, séparé en deux couches, est un état d'équilibre stable, lorsque l'on maintient constantes la température et la pression.

§ 7. — *Déplacement de l'équilibre par les variations de pression.*

Supposons que, sous la pression Π , à la température T , un mélange double en équilibre soit séparé en deux couches : une couche C de concentration $S(\Pi, T)$ et une couche c de concentration $s(\Pi, T)$. Si, dans les conditions d'équilibre (4), nous remplaçons S par $S(\Pi, T)$ et s par $s(\Pi, T)$, ces équations seront identiquement satisfaites ; ce sont donc deux identités que les égalités

$$(41) \quad \begin{cases} f_1[s(\Pi, T), \Pi, T] = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T], \\ f_2[s(\Pi, T), \Pi, T] = F_2[S(\Pi, T), \Pi, T]. \end{cases}$$

Différentions ces deux identités par rapport à Π ; nous trouvons

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0, \\ & \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & - \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0. \end{aligned}$$

Si nous tenons compte des identités

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0, \\ & \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0, \end{aligned}$$

nous déduirons sans peine des égalités précédentes les égalités

$$\begin{aligned} & (S - s) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & = \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - S \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \\ & (s - S) \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & = \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - s \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \end{aligned}$$

que les égalités (23) transforment en les suivantes :

$$(42) \left\{ \begin{aligned} & [S(\Pi, T) - s(\Pi, T)] \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & = [1 + S(\Pi, T)] [V(S, \Pi, T) - v(s, \Pi, T)] \\ & \quad - [S(\Pi, T) - s(\Pi, T)] [1 + s(\Pi, T)] \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}; \\ & [s(\Pi, T) - S(\Pi, T)] \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} \\ & = [1 + s(\Pi, T)] [v(s, \Pi, T) - V(S, \Pi, T)] \\ & \quad - [s(\Pi, T) - S(\Pi, T)] [1 + S(\Pi, T)] \frac{\partial V(S, \Pi, T)}{\partial S}. \end{aligned} \right.$$

Supposons, en particulier, que la pression Π tende vers la valeur P qui correspond au point indifférent relatif à la température T ; $S(\Pi, T)$, $s(\Pi, T)$ tendent tous deux vers la même limite x ; $\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial S}$, $\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}$ tendent vers des limites finies et positives; il en est de même, d'après l'inégalité (28), de la différence

$$v(s, \Pi, T) - V(S, \Pi, T).$$

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante, annoncée au § 4 :

Lorsque la pression Π tend vers la pression indifférente P , relative à la température T , les valeurs absolues des quantités $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$, $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ croissent au-delà de toute limite; leur signe commun est celui de la différence

$$s(\Pi, T) - S(\Pi, T).$$

Pour trouver des applications intéressantes des propositions démontrées au § 4 et complétées au présent paragraphe, il faut évidemment s'adresser à des mélanges doubles dont la couche supérieure ait un grand volume spécifique, de telle manière que la pression ait une influence notable sur l'état d'équilibre du système; de tels mélanges se présentent au sein des systèmes où un mélange de liquides volatils est en équilibre avec la vapeur mixte émise par ce mélange.

M. D. Konovalow (1) a étudié les conditions d'équilibre d'un certain nombre de systèmes de ce genre; il a tracé des courbes dont chaque

(1) D. KONOVALOW, *Wiedemann's Annalen*, t. XIV, pp. 34 et 219; 1881.

point a pour abscisse la concentration S du mélange liquide et pour ordonnée la pression Π qui maintient l'équilibre entre le liquide et la vapeur mixte à une température donnée T , la même pour tous les points de la courbe.

Lorsque la concentration S croît de 0 à $+\infty$, il peut arriver que la pression Π varie toujours dans le même sens, de la tension p_1 que présente, à la température T , la vapeur saturée du liquide 1, à la tension de vapeur saturée p_2 , du liquide 2, à la température T ; dans ce cas, il n'y a pas, à la température T , de point indifférent.

C'est ce qui a lieu, en particulier, pour les mélanges suivants :

Eau. — Alcool méthylique,
 Eau. — Alcool éthylique,
 Eau. — Acide acétique,
 Eau. — Acide butyrique.

Mais il peut arriver que, pour une valeur donnée de la concentration de la couche liquide, la tension de la vapeur mixte passe par un minimum ou par un maximum. Le premier cas est présenté par le mélange

Eau. — Acide formique.

Le second cas est présenté, d'après M. Konovalow, par les mélanges

Eau. — Alcool propylique,
 Eau. — Alcool butylique.

Il faut y joindre, selon M. Brown⁽¹⁾, les mélanges

Sulfure de carbone. — Alcool éthylique,
 Sulfure de carbone. — Acétate d'éthyle

et, selon M. Thorpe⁽²⁾, le mélange

Tétrachlorure de carbone. — Alcool méthylique.

⁽¹⁾ BROWN, *Quarterly journal of the Chemical Society of London*, vol. XXXIX, p. 529; 1881.

⁽²⁾ THORPE, *Quarterly journal of the Chemical Society of London*, vol. XXXV, p. 544; 1879.

Enfin, selon M. Konovalow, le mélange

Eau. — Acide propionique

et, selon M. Linebarger (1), le mélange

Tétrachlorure de carbone. — Benzine

réuniraient les deux cas; à une même température, la tension de vapeur saturée varierait avec la concentration du mélange liquide, de manière à présenter successivement un maximum et un minimum.

Le minimum ou le maximum de la tension de vapeur saturée, relative à une température donnée, doit correspondre à un point indifférent; en ce point, la vapeur mixte doit avoir la même composition que le liquide qu'elle surmonte; M. Konovalow, bien qu'ayant énoncé cette loi, ne l'a pas vérifiée expérimentalement; nous verrons, au Chapitre suivant, que cette loi se relie à certaines recherches de Sir H. Roscoe.

§ 8. — *Déplacement de l'équilibre par les variations de la température.*

Différentions maintenant les identités (41) par rapport à T; nous trouvons les égalités

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} \\ & - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = 0, \\ & \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} \\ & - \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = 0, \end{aligned}$$

que les identités

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0, \\ & \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0, \end{aligned}$$

(1) LINEBARGER, *Journal of the American Chemical Society*, vol. XVII, p. 690; 1893.

permettent de transformer en

$$\begin{aligned}
 & (S - s) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} \\
 = & \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - S \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T}, \\
 & (s - S) \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\
 = & \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - s \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T}.
 \end{aligned}$$

Les égalités (31) et (35) permettent de transformer à leur tour ces égalités et de leur donner la forme suivante :

$$(43) \left\{ \begin{aligned}
 & \frac{T}{E} [S(\Pi, T) - s(\Pi, T)] \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} \\
 = & [1 + S(\Pi, T)] Q(S, \Pi, T) - [1 + s(\Pi, T)] q(s, \Pi, T) \\
 & - [S(\Pi, T) - s(\Pi, T)] l_2(s, \Pi, T), \\
 & \frac{T}{E} [s(\Pi, T) - S(\Pi, T)] \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\
 = & [1 + s(\Pi, T)] q(s, \Pi, T) - [1 + S(\Pi, T)] Q(S, \Pi, T) \\
 & - [s(\Pi, T) - S(\Pi, T)] l_2(S, \Pi, T).
 \end{aligned} \right.$$

Supposons, en particulier, que la température T tende vers la valeur Θ qui correspond à un point indifférent relatif à la pression Π ; $S(\Pi, T)$, $s(\Pi, T)$ tendent tous deux vers la même limite x ; $\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$, $\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}$ tendent vers des limites finies et positives; enfin, d'après les inégalités (38) et (38 bis), la différence

$$[1 + S(\Pi, T)] Q(S, \Pi, T) - [1 + s(\Pi, T)] q(s, \Pi, T)$$

tend vers la limite finie

$$(1 + x) [Q(x, \Pi, T) - q(x, \Pi, T)].$$

Nous avons donc démontré la proposition suivante, annoncée au § 5 :

Lorsque la température T tend vers la température indifférente Θ , relative à la pression Π , les valeurs absolues des quantités $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$ croissent au-delà de toute limite; pour les valeurs de T suffisamment voisines de Θ , ces deux quantités ont le même signe; ce signe commun

est celui de la quantité

$$[S(\Pi, T) - s(\Pi, T)] [Q(x, \Pi, T) - q(x, \Pi, T)].$$

Aux Chapitres suivants, nous aurons à faire usage des égalités (43) et à en déduire des conséquences qui expliqueront certains faits d'expérience.

Tout ce que nous venons de dire suppose que l'une ou l'autre des inégalités (38) ou (38 bis) est vérifiée et, par conséquent, que l'on n'a pas

$$Q(x, \Pi, \Theta) = q(x, \Pi, \Theta).$$

Qu'arrive-t-il si cette égalité se trouve vérifiée et si l'on suppose, en outre, que la différence

$$Q(x, \Pi, T) - q(x, \Pi, T)$$

change de signe lorsque T passe par la valeur Θ ?

L'égalité (36) nous montre alors que $D(\Pi, T)$, où Π est supposé invariable, est maximum pour $T = \Theta$; comme, d'ailleurs, $D(\Pi, T)$ est égal à 0 pour $T = \Theta$, on voit que $D(\Pi, T)$ ou, ce qui revient au même, $\Delta(x, \Pi, T)$ a un signe variable pour toute valeur de T autre que Θ .

Si ce signe est le même que le signe supposé invariable de $f_2(s, \Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)$, le système en équilibre ne peut, en aucune circonstance, sous la pression Π , être partagé en deux couches. Laissons ce cas et supposons que le signe invariable de $\Delta(x, \Pi, T)$ soit contraire au signe, supposé invariable, de $[f_2(s, \Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)]$.

Il pourra alors arriver que le mélange se partage en deux couches.

Supposons qu'un tel partage se produise à une température T inférieure à Θ , et que la concentration $s'(\Pi, T)$ de la couche c soit supérieure, dans ces conditions, à $x(\Pi, T)$; la concentration $S'(\Pi, T)$ de la couche C sera aussi supérieure à $x(\Pi, T)$; quant à la différence $[S'(\Pi, T) - s'(\Pi, T)]$, elle sera, comme nous l'avons vu à la fin du § 3, de signe contraire à $\Delta(x, \Pi, T)$; pour tracer la figure 7, nous avons supposé cette différence positive.

Ici, rien n'empêche les deux lignes S', s' , de se prolonger au-delà de la température Θ ; mais alors, au point indifférent I, elles traverseront la ligne xx' ; les deux couches c, C, prendront des concentrations $s(\Pi, T), S(\Pi, T)$, inférieures à $x(\Pi, T)$; la différence $[S(\Pi, T) - s(\Pi, T)]$ sera de même signe que $\Delta(x, \Pi, T)$, quantité qui garde, pour les

valeurs de T supérieures à Θ , le même signe que pour les valeurs de T inférieures à Θ ; les deux lignes S'S, s's, se traversent donc l'une l'autre au point indifférent I.

Pour les valeurs de T supérieures à Θ et suffisamment voisines de Θ , les quantités $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}, \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$ sont infinies, et leur signe commun est celui de

$$[S(\Pi, T) - s(\Pi, T)] [Q(x, \Pi, T) - q(x, \Pi, T)].$$

Pour les valeurs de T inférieures à Θ et suffisamment voisines de Θ , les quantités $\frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T}, \frac{\partial s'(\Pi, T)}{\partial T}$ sont infinies, et leur signe commun est celui de

$$[S'(\Pi, T) - s'(\Pi, T)] [Q(x, \Pi, T) - q(x, \Pi, T)].$$

Ce que nous venons de dire montre qu'au point indifférent I, les quatre coefficients angulaires dont il s'agit sont infinis et de même signe. Le point indifférent I est, pour les deux lignes SS', ss', un point d'inflexion où la tangente $\Theta\Theta'$ est parallèle à Os.

§ 9. — Équations analogues à l'équation de Clapeyron et de Clausius.

Entre la première égalité (42) et la première égalité (43), on peut éliminer $\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$; entre la seconde égalité (42) et la seconde égalité (43), on peut éliminer $\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T}$; on obtient ainsi les deux égalités

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{E} \frac{\frac{\partial s}{\partial T}}{\frac{\partial s}{\partial \Pi}} = \frac{(1+S)Q - (1+s)q - (S-s)L_2}{(1+S)(V-v) - (S-s)(1+s)\frac{\partial v}{\partial s}}, \\ \frac{T}{E} \frac{\frac{\partial S}{\partial T}}{\frac{\partial S}{\partial \Pi}} = \frac{(1+s)q - (1+S)Q - (s-S)L_2}{(1+s)(v-V) - (s-S)(1+S)\frac{\partial V}{\partial S}}. \end{array} \right.$$

On reconnaît sans peine que ces équations sont obtenues par une

méthode semblable à celle qui nous a servi à établir l'équation de Clapeyron et de Clausius. L'analogie des relations (44) avec l'équation de Clapeyron et de Clausius peut être mise en évidence de la manière suivante :

En général, lorsque la pression croît de $d\Pi$ et la température de dT , la concentration de la couche C croît de dS et la concentration de la couche c croît de ds , dS et ds étant donnés par les égalités

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} dT, \\ ds &= \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} dT. \end{aligned}$$

Si nous voulons que la couche C garde une composition invariable S, il faudra que la pression Π soit liée à la température T par une certaine relation

$$(45) \quad \Pi = \mathcal{Q}(S, T),$$

qui s'obtiendra en éliminant s entre les équations (4), après y avoir donné à S la valeur constante considérée ; dS doit donc être égal à 0, quel que soit dT , si l'on a

$$d\Pi = \frac{\partial \mathcal{Q}(S, T)}{\partial T} dT,$$

ce qui exige que l'on ait

$$(46) \quad \frac{\partial \mathcal{Q}(S, T)}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial S(T, T)}{\partial \Pi}}{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}}.$$

De même, si nous voulons que la couche c garde une composition invariable s , il faudra que la pression Π soit liée à la température T par une certaine relation

$$(45 \text{ bis}) \quad \Pi = p(s, T),$$

qui s'obtiendra en éliminant S entre les équations (4), après y avoir donné à s la valeur constante considérée ; nous aurons

$$(46 \text{ bis}) \quad \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi}}{\frac{\partial s(T, T)}{\partial \Pi}}.$$

Moyennant les égalités (46) et (46 bis), les égalités (44) prennent la forme

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{E} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} = \frac{(1+s)q - (1+S)Q + (S-s)l_2}{(1+S)(V-v) - (S-s)(1+s) \frac{\partial v}{\partial s}}, \\ \frac{T}{E} \frac{\partial \mathcal{F}(S, T)}{\partial T} = \frac{(1+S)Q - (1+s)q + (s-S)L_2}{(1+s)(v-V) - (s-S)(1+S) \frac{\partial V}{\partial S}}. \end{array} \right.$$

L'analogie de ces équations avec l'équation de Clapeyron et de Clausius est maintenant évidente.

§ 10. — Coexistence de trois couches.

Supposons que le mélange de deux corps que nous étudions puisse former non seulement les deux couches que nous avons considérées jusqu'ici, mais encore une troisième couche, dont les propriétés physiques diffèrent des deux premières; c'est ce qui aura lieu, par exemple, pour un mélange d'éther et d'eau, susceptible de se présenter non seulement sous la forme de deux couches liquides, mais encore d'une couche de vapeur.

Désignons par σ la concentration de la troisième couche, par $\mathcal{F}_1(\sigma, \Pi, T)$, $\mathcal{F}_2(\sigma, \Pi, T)$, les fonctions potentielles thermodynamiques, sous la pression constante Π et à la température T , des corps 1 et 2 au sein de la troisième couche.

Pour que la troisième couche soit, sous la pression Π et à la température T , en équilibre avec la première, il faut et il suffit que l'on ait les égalités, analogues aux égalités (4),

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_1(s, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(\sigma, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = \mathcal{F}_2(\sigma, \Pi, T). \end{array} \right.$$

Pour que la troisième couche soit, sous la pression Π et à la température T , en équilibre avec la seconde, il faut et il suffit que l'on ait les égalités

$$(48 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_1(S, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(\sigma, \Pi, T), \\ F_2(S, \Pi, T) = \mathcal{F}_2(\sigma, \Pi, T). \end{array} \right.$$

Pour que ces deux systèmes d'égalités aient lieu simultanément, pour

un même système de valeurs de σ , Π , T , il faut que l'on ait les égalités

$$(4) \quad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T), \end{cases}$$

c'est-à-dire que les deux premières couches, l'une de concentration s , l'autre de concentration S , soient en équilibre entre elles sous la pression Π , à la température T .

Pour que le système puisse être partagé en trois couches, il faut, on le voit, que les cinq variables

$$s, S, \sigma, \Pi, T,$$

vérifient les quatre équations (48) et (48 bis); on pourra donc, en général et au plus, choisir arbitrairement une de ces variables; les quatre autres seront alors déterminées. C'est ainsi que l'on pourra énoncer le théorème suivant :

Sous une pression donnée, il n'existe, en général, qu'une seule température où le mélange en équilibre puisse être divisé en trois couches.

Ce théorème nous montre que les trois couches liquides superposées, observées par M. R. Pictet en étudiant les mélanges d'acide sulfureux et d'acide carbonique, ainsi que nous l'avons mentionné au § 4, ne peuvent, en général, coexister à l'état de véritable équilibre. D'ailleurs, un assez grand nombre d'observations où, en liquéfiant un mélange de deux gaz, on avait pensé obtenir deux ou plusieurs couches liquides doivent être expliquées en admettant que les systèmes étudiés ne se trouvaient pas en véritable équilibre; d'après M. Wroblewski⁽¹⁾, le mélange de $\frac{5}{6}$ d'anhydride carbonique et de $\frac{1}{6}$ d'air, donne, en se liquéfiant, deux couches liquides; M. Dewar⁽²⁾ a fait une observation analogue relative au mélange d'anhydride carbonique et de sulfure de carbone; M. Kuenen⁽³⁾ a montré que ces phénomènes disparaissaient si l'on brassait le mélange avec un agitateur en fer doux mù par un électro-aimant.

(1) WROBLEWSKI, *Wiedemann's Annalen*, t. XXXVI, p. 134; 1889.

(2) DEWAR, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXX, p. 538; 1880.

(3) KUENEN, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, série II, t. I, p. 270; 1897.

CHAPITRE II

THÉORIE DE LA DISTILLATION

§ 1. — *Application des théorèmes précédents à la vaporisation d'un mélange de liquides volatils éloigné de son état critique.*

Les théorèmes démontrés au Chapitre précédent sont des théorèmes très généraux, que nous pourrions appliquer à tous les mélanges doubles que nous aurons à étudier. Nous allons maintenant déduire de ces théorèmes un certain nombre de conséquences intéressantes en les appliquant au mélange double que forment un mélange de deux liquides volatils et la vapeur mixte qui le surmonte ; mais, pour obtenir ces conséquences, nous ferons, au sujet du système étudié, certaines hypothèses ; ces hypothèses ne sont vraies que si l'état de ce système est fort éloigné de l'état critique dont nous parlerons au Chapitre suivant.

Prenons d'abord la loi du déplacement de l'équilibre par la pression, qui s'exprime par les égalités (42) du Chapitre précédent, et faisons cette hypothèse, assurément exacte si le mélange double considéré est très éloigné de son état critique :

Le volume spécifique $V(S, \Pi, T)$ de la couche liquide C est négligeable par rapport au volume spécifique $v(s, \Pi, T)$ de la couche gazeuse c.

Moyennant cette hypothèse, les égalités (42) du Chapitre précédent deviennent

$$(1) \quad \begin{cases} (S - s) \frac{\partial f_2}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \Pi} = -(1 + s) v - (S - s) \left[v + (1 + s) \frac{\partial v}{\partial s} \right], \\ (s - S) \frac{\partial F_2}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} = (1 + s) v. \end{cases}$$

Ces égalités ne supposent aucun choix particulier des corps auxquels sont attribués les indices 1 et 2; si donc nous excluons le cas où le liquide et la vapeur auraient la même composition, nous pouvons attribuer l'indice 1 à celui des deux corps que la vapeur contient en plus grande proportion que le liquide; moyennant ce choix d'indice, nous aurons assurément

$$(2) \quad S - s > 0.$$

D'autre part, si, sous la pression constante Π , à la température constante T , on fait croître de dm_2 la masse du fluide 2 dans la vapeur mixte, le volume de celle-ci croît de

$$\left[v + (1 + s) \frac{\partial v}{\partial s} \right] dm_2.$$

Cet accroissement ayant assurément le signe de dm_2 , on voit que l'on a

$$(3) \quad v + (1 + s) \frac{\partial v}{\partial s} > 0.$$

En vertu des inégalités (2) et (3) et des inégalités bien connues

$$\frac{\partial f_2}{\partial s} > 0, \quad \frac{\partial F_2}{\partial s} > 0,$$

les égalités (1) nous donnent les inégalités

$$(4) \quad \frac{\partial s}{\partial \Pi} < 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \Pi} < 0.$$

Ces inégalités supposent le choix d'indices 1 et 2 que nous avons précisé. Supposons maintenant que nous acceptions, pour fixer ce choix, la règle contraire; que nous attribuions l'indice 1 à celui des deux corps que la vapeur contient en moindre proportion que le liquide; la concentration de la vapeur serait maintenant s' , celle du liquide S' ; nous aurions

$$\begin{aligned} s' &= \frac{1}{s}, & S' &= \frac{1}{S}, \\ \frac{\partial s'}{\partial \Pi} &= -\frac{1}{s^2} \frac{\partial s}{\partial \Pi}, & \frac{\partial S'}{\partial \Pi} &= -\frac{1}{S^2} \frac{\partial S}{\partial \Pi}, \end{aligned}$$

en sorte que les inégalités (2) et (4) peuvent aussi s'écrire

$$\begin{aligned} (2 \text{ bis}) \quad & S' - s' < 0, \\ (4 \text{ bis}) \quad & \frac{\partial s'}{\partial \Pi} > 0, \quad \frac{\partial S'}{\partial \Pi} > 0, \end{aligned}$$

Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant, indépendant de toute règle relative à la distribution des indices 1 et 2 :

Si S est la concentration d'un mélange de liquides volatils, et s la concentration de la vapeur mixte qui le surmonte, la pression étant Π et la température T, les deux quantités $\frac{\partial S}{\partial \Pi}$, $\frac{\partial s}{\partial \Pi}$ sont toujours de même signe entre elles et de signe contraire à $(S - s)$.

Ce théorème peut s'énoncer sous une forme plus saisissante.

Résolvons les équations d'équilibre du mélange double [Chapitre 1, équations (4)] par rapport à Π et à s , sous la forme

$$\begin{aligned} \Pi &= \varpi(S, T), \\ s &= \sigma(S, T). \end{aligned}$$

$\varpi(S, T)$ sera, à la température T, la tension de vapeur saturée du mélange liquide de concentration S, et $\sigma(S, T)$ sera la concentration de cette vapeur saturée. Nous trouverons, sans aucune peine, les relations

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \varpi(S, T)}{\partial S} &= \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial \Pi}(S, T)}, \\ \frac{\partial \sigma(S, T)}{\partial S} &= \frac{\frac{\partial s}{\partial \Pi}(S, T)}{\frac{\partial S}{\partial \Pi}(S, T)} = \frac{\frac{\partial s}{\partial \Pi}(S, T)}{\frac{\partial S}{\partial \Pi}(S, T)}. \end{aligned} \right.$$

Le théorème précédent nous donne alors les deux inégalités

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} (s - S) \frac{\partial \varpi(S, T)}{\partial S} &> 0, \\ \frac{\partial \sigma(S, T)}{\partial S} &> 0. \end{aligned} \right.$$

Supposons qu'à une température déterminée on ajoute à un mélange de

liquides volatils une certaine quantité de l'un des liquides composants :

1° Si le corps ajouté existait en plus grande proportion dans le liquide que dans la vapeur, la tension de vapeur saturée est augmentée ; dans le cas contraire, elle est diminuée.

2° La composition de la vapeur mixte varie dans le sens où l'on a fait varier la composition du liquide.

Occupons-nous maintenant de la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température, loi exprimée par les équations (43) du Chapitre précédent.

Pour fixer le sens des quantités Q , q , L_2 , l_2 , il convient, tout d'abord, de faire choix d'une forme normale pour chacun des deux corps 1 et 2 ; pour tous deux, nous choisirons la forme de vapeur. Nos quatre quantités auront alors le sens suivant :

1° Si, sous la pression constante Π , à la température constante T , une masse M_1 de vapeur du corps 1 et une masse $M_2 = SM_1$ de vapeur du corps 2 se mélangent et se condensent en un liquide, ce phénomène réel ou virtuel dégage une quantité de chaleur $(M_1 + M_2)Q$;

2° Si, sous la pression constante Π , à la température constante T , une masse m_1 de vapeur du corps 1 et une masse $m_2 = sm_1$ de vapeur du corps 2 se mélangent l'une à l'autre pour former une vapeur homogène, cette diffusion dégage une quantité de chaleur $(m_1 + m_2)q$;

3° Si, sous la pression constante Π , à la température constante T , une masse dM_2 de la vapeur du corps 2 se condense au sein d'un mélange liquide de concentration S , cette opération, réelle ou virtuelle, dégage une quantité de chaleur $L_2 dM_2$;

4° Si, sous la pression constante Π , à la température constante T , une masse dm_2 de vapeur du corps 2 se mélange à une vapeur mixte de concentration s , cette diffusion dégage une quantité de chaleur $l_2 dm_2$.

Si nous assimilons la vapeur mixte à un mélange de gaz parfaits, nous pourrions énoncer la proposition suivante :

Les deux quantités q et l_2 sont égales à 0.

Mais il n'est pas nécessaire de faire cette hypothèse ; il suffit de supposer notre mélange double éloigné de son état critique pour pouvoir énoncer les propositions suivantes :

1° Les deux quantités q et l_2 ont des valeurs très petites ;

2° Les deux quantités Q et L_2 ont des valeurs positives notables :

$$(7) \quad Q > 0, \quad L_2 > 0.$$

Moyennant la première de ces deux hypothèses, les égalités (43) du

Chapitre précédent deviennent

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{T}{E} (S - s) \frac{\partial f_2}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial T} = (1 + S) Q, \\ \frac{T}{E} (s - S) \frac{\partial F_2}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} = - (1 + S) Q - (s - S) L_2. \end{cases}$$

Supposons que l'on attribue l'indice 1, jusqu'ici arbitraire, au corps que le liquide renferme en plus grande proportion que la vapeur ; on aura alors

$$(9) \quad s - S > 0.$$

Les inégalités (7) et (9), jointes aux inégalités bien connues

$$\frac{\partial f_2}{\partial s} > 0, \quad \frac{\partial F_2}{\partial S} > 0$$

et aux égalités (8), donnent

$$(10) \quad \frac{\partial s}{\partial T} < 0, \quad \frac{\partial S}{\partial T} < 0.$$

Si l'on attribuait l'indice 1 au corps que le liquide renferme en moindre proportion que la vapeur, la concentration du liquide deviendrait S' , celle de la vapeur s' ; on aurait

$$\begin{aligned} s' &= \frac{1}{s}, & S' &= \frac{1}{S}, \\ \frac{\partial s'}{\partial T} &= - \frac{1}{s^2} \frac{\partial s}{\partial T}, & \frac{\partial S'}{\partial T} &= - \frac{1}{S^2} \frac{\partial S}{\partial T} \end{aligned}$$

et les inégalités (9) et (10) deviendraient

$$(9 \text{ bis}) \quad s' - S' < 0,$$

$$(10 \text{ bis}) \quad \frac{\partial s'}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial S'}{\partial T} > 0.$$

Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant, indépendant de toute règle relative à la distribution des indices 1 et 2 :

Si S est la concentration d'un mélange de liquides volatils et s la concentration de la vapeur qui le surmonte, la pression étant Π et la tempé-

rature T , les deux quantités $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$ ont toujours le même signe, et ce signe est celui de $(S - s)$.

Ce théorème peut s'énoncer sous une autre forme.

Considérons les conditions d'équilibre du mélange [Chapitre 1, équations (4)] et résolvons-les par rapport aux variables T et s , sous la forme

$$\begin{aligned} T &= \theta(S, \Pi), \\ s &= \psi(S, \Pi). \end{aligned}$$

$\theta(S, \Pi)$ sera le point d'ébullition d'un mélange liquide de concentration S , soumis à la pression Π ; $\psi(S, \Pi)$ sera la concentration de la vapeur produite par cette ébullition.

Nous trouverons sans peine les relations

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \theta(S, \Pi)}{\partial S} &= \frac{1}{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}}, \\ \frac{\partial \psi(S, \Pi)}{\partial S} &= \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} \frac{\partial \theta(S, \Pi)}{\partial S} = \frac{\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}}{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}}. \end{aligned} \right.$$

Le théorème précédent nous donne alors les inégalités

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} (S - s) \frac{\partial \theta(S, \Pi)}{\partial S} &> 0, \\ \frac{\partial \psi(S, \Pi)}{\partial S} &> 0. \end{aligned} \right.$$

Supposons que, sous une pression déterminée, on ajoute à un mélange de liquides volatils une certaine quantité de l'un des liquides composants :

1° Si le corps ajouté existait en plus grande proportion dans le liquide que dans la vapeur, le point d'ébullition s'élève; dans le cas contraire, il s'abaisse;

2° La composition de la vapeur varie dans le sens même où l'on a fait varier la composition du liquide.

Les inégalités (12) vont nous servir à établir la théorie de la distillation d'un mélange de deux liquides.

§ 2. — *Distillation d'un mélange de deux liquides.*

Dans un alambic, dont la température uniforme est T à l'instant t , se trouvent, au même instant, des masses M_1, M_2 , de deux liquides volatils 1 et 2, formant un mélange homogène de concentration S ; l'alambic renferme en outre, au même instant t , une vapeur mixte contenant des masses m_1, m_2 , des corps 1 et 2; s est la concentration de cette vapeur; la distillation fait varier d'un instant à l'autre la température d'ébullition T dans l'alambic, la concentration s de la vapeur et la concentration S du liquide. Nous nous proposons d'étudier la loi de cette variation.

Soit Π la pression constante sous laquelle a lieu la distillation; nous supposerons cette distillation réglée de telle sorte que le système contenu dans l'alambic puisse être regardé comme étant, à chaque instant, sensiblement en équilibre sous la pression Π , à la température T . Nous pourrons alors écrire, à chaque instant t , que l'on a sensiblement

$$\begin{aligned} T &= \theta(S, \Pi), \\ s &= \psi(S, \Pi). \end{aligned}$$

Π étant maintenu invariable, ces égalités donneront les relations

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{dT}{dt} = \frac{\partial \theta(S, \Pi)}{\partial S} \frac{dS}{dt}, \\ \frac{ds}{dt} = \frac{\partial \psi(S, \Pi)}{\partial S} \frac{dS}{dt}, \end{cases}$$

en vertu desquelles, pour connaître les trois quantités $\frac{dT}{dt}, \frac{ds}{dt}, \frac{dS}{dt}$, il suffit de déterminer la dernière.

Pour déterminer l'expression de $\frac{dS}{dt}$, nous ferons l'hypothèse suivante, qui est vérifiée dans toutes les expériences de distillation dont nous aurons à parler :

La masse de vapeur contenue dans l'alambic est toujours très petite.

Pour que la quantité $(m_1 + m_2)$ demeure sans cesse très petite, il faut qu'à chaque instant la quantité $\frac{dm_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt}$ diffère très peu de 0.

Soit $d\mu$ la masse de vapeur sortie de l'alambic dans le temps dt ; nous

aurons

$$dm_1 + dm_2 = -(dM_1 + dM_2 + d\mu).$$

Nous devons donc avoir, sensiblement,

$$(14) \quad \frac{dM_1}{dt} + \frac{dM_2}{dt} + \frac{d\mu}{dt} = 0.$$

Si nous différencions l'égalité

$$m_2 - sm_1 = 0,$$

nous trouvons

$$\frac{dm_2}{dt} - s \frac{dm_1}{dt} - m_1 \frac{ds}{dt} = 0.$$

Mais la vapeur qui s'échappe de l'alambic à l'instant t ayant évidemment la concentration s qu'offre, à cet instant, la vapeur contenue dans l'alambic, nous avons

$$\begin{aligned} dm_1 &= - \left(dM_1 + \frac{1}{1+s} d\mu \right), \\ dm_2 &= - \left(dM_2 + \frac{s}{1+s} d\mu \right), \end{aligned}$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$\frac{dM_2}{dt} - s \frac{dM_1}{dt} + m_1 \frac{ds}{dt} = 0,$$

ou bien, puisque m_1 est très petit par hypothèse,

$$(15) \quad \frac{dM_2}{dt} - s \frac{dM_1}{dt} = 0.$$

Enfin, en différentiant l'identité,

$$M_2 - SM_1 = 0$$

nous trouvons l'égalité

$$(16) \quad \frac{dM_2}{dt} - S \frac{dM_1}{dt} = M_1 \frac{dS}{dt}.$$

En éliminant $\frac{dM_1}{dt}$, $\frac{dM_2}{dt}$, entre les équations (14), (15) et (16), nous trouvons

$$(17) \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{M_1(1+s)} (S-s) \frac{d\mu}{dt}.$$

Les égalités (13) deviennent alors

$$(18) \quad \frac{dT}{dt} = \frac{1}{M_1(1+s)} (S-s) \frac{\partial \theta(S, \Pi)}{\partial S} \frac{d\mu}{dt},$$

$$(19) \quad \frac{ds}{dt} = \frac{1}{M_1(1+s)} \frac{\partial \psi(S, \Pi)}{\partial S} (S-s) \frac{d\mu}{dt}.$$

Supposons, tout d'abord, que, durant ce laps de temps considéré, S soit constamment différent de s . Pour qu'il y ait distillation, il faut que l'on ait, à chaque instant,

$$\frac{d\mu}{dt} > 0.$$

Dès lors les égalités (17), (18), (19), jointes aux inégalités (12), fournissent les inégalités suivantes :

$$(20) \quad \frac{dT}{dt} > 0,$$

$$(21) \quad (S-s) \frac{ds}{dt} > 0,$$

$$(22) \quad (S-s) \frac{dS}{dt} > 0.$$

En vertu de l'inégalité (20), *tant que le liquide et la vapeur n'ont pas des concentrations identiques, le point d'ébullition s'élève sans cesse par l'effet de la distillation.*

En vertu de l'inégalité (21), *la concentration de la vapeur qui passe à la distillation varie sans cesse dans le même sens, et cela de telle façon que la vapeur s'enrichisse à l'égard du corps qu'elle contient en moindre proportion que le liquide.*

En vertu de l'inégalité (22), *la concentration du liquide qui demeure dans l'alambic varie sans cesse dans le même sens, et dans le même sens que la concentration de la vapeur.*

Supposons, maintenant, qu'à un certain instant la concentration S du liquide et la concentration s de la vapeur deviennent égales entre elles. Il est clair que nous satisferons rigoureusement aux conditions

du problème de la distillation en supposant qu'à partir de cet instant

$$S = C^{\text{te}}, \quad s = C^{\text{te}}, \quad T = C^{\text{te}}.$$

La distillation pourra donc, dans ce cas, présenter un régime permanent, où le point d'ébullition demeurera fixe et où la vapeur passée à la distillation aura une concentration invariable, identique à celle du liquide resté dans l'alambic.

Mais, au sujet de ce régime permanent, deux cas sont à distinguer.

Soit x la valeur commune de S et de s à l'instant considéré. Le second théorème de M. Gibbs et de M. Konovalow nous apprend que $\theta(x, \Pi)$ est, pour la fonction $\theta(S, \Pi)$, un minimum ou un maximum.

Considérons, en premier lieu, le cas où $\theta(x, \Pi)$ est un minimum de la fonction $\theta(S, \Pi)$.

Imaginons que, sous la pression constante Π , on trouble infiniment peu le régime permanent considéré; l'ébullition a lieu à une température T' infiniment voisine de $\theta(x, \Pi)$; le liquide et la vapeur ont des concentrations S' , s' qui diffèrent infiniment peu de x .

$\theta(x, \Pi)$, minimum de la fonction $\theta(S, \Pi)$, est forcément inférieur à $\theta(S', \Pi)$ ou T' . D'autre part, $(S' - s')$ ne peut être égal à 0; car, sous la pression Π , les concentrations S , s , ne peuvent être égales entre elles sans être égales toutes deux à x , ce qui exigerait que T' fût égal à $\theta(x, \Pi)$ et que, contrairement à l'hypothèse, le régime permanent n'ait pas été troublé. Dès lors $\frac{dT'}{dt}$ est positif, et le point d'ébullition va s'écarter de plus en plus de $\theta(x, \Pi)$.

Donc, dans le cas dont il s'agit, la distillation durant laquelle le point d'ébullition et la composition de la vapeur qui passe à la distillation demeureraient invariables, constitue un régime INSTABLE.

Considérons maintenant le cas où $\theta(x, \Pi)$ est un maximum de la fonction $\theta(S, \Pi)$. D'une manière analogue, nous démontrerons que, dans le cas dont il s'agit, il peut s'établir un régime permanent STABLE, où la température d'ébullition et la composition de la vapeur qui passent à la distillation demeurent invariables.

Prenons donc un mélange liquide dont le point d'ébullition $\theta(S, \Pi)$, sous la pression Π , passe par un maximum pour la valeur x de S ; nous savons que, sous la pression Π , à la température $\theta(x, \Pi)$, la concentration de la vapeur est égale à x .

Soumettons un semblable mélange à la distillation sous la pression constante Π ; quelle que soit la composition initiale du mélange, nous verrons le point d'ébullition s'élever constamment jusqu'au moment où

il atteindra la valeur $\theta(x, II)$; il se fixera alors et, à partir de ce moment, la vapeur qui passera à la distillation aura une composition invariable, identique à celle du liquide que renferme l'alambic.

Ce phénomène, souvent observé par les chimistes, les a parfois conduits à regarder comme un composé défini le liquide de composition invariable qui distillait sans variation du point d'ébullition; mais *ce liquide se distingue d'un composé défini en ce que sa composition varie avec la pression sous laquelle se produit la distillation.*

Une dissolution d'acide chlorhydrique, soumise à la pression atmosphérique, entre en ébullition à une température qui s'élève graduellement, par la distillation, jusqu'à atteindre 110° C.; il distille alors un mélange en proportions constantes d'eau et d'acide chlorhydrique; ce mélange avait été regardé par Bineau comme une combinaison chimique en proportions définies, représentée par la formule $HCl, 8H^2O$. MM. Roscoe et Dittmar ⁽¹⁾ n'ont pas adopté cette manière de voir et ils en ont montré l'inexactitude en faisant bouillir la dissolution d'acide chlorhydrique sous diverses pressions. L'ébullition, au lieu de reproduire constamment le prétendu hydrate $HCl, 8H^2O$, a produit une dissolution définie pour chaque pression et d'autant moins riche en acide que la pression était plus élevée. On en jugera par le tableau suivant où II désigne la pression en centimètres de mercure, et $\rho = \frac{400s}{1+s}$ le nombre de parties d'acide chlorhydrique contenues dans 400 parties de la dissolution qui offre, sous la pression II, un point d'ébullition invariable:

II	ρ	II	ρ	II	ρ
5	23,2	80	20,2	170	18,8
10	22,9	90	19,9	180	18,7
20	22,3	100	19,7	190	18,6
30	21,8	110	19,5	200	18,5
40	21,4	120	19,4	210	18,4
50	21,1	130	19,3	220	18,3
60	20,7	140	19,1	230	18,2
70	20,4	150	19,0	240	18,1
76	20,24	160	18,9	250	18,0

Lorsqu'on soumet à la distillation une solution aqueuse quelconque d'acide nitrique sous la pression atmosphérique, il arrive toujours un

⁽¹⁾ ROSCOE ET DITTMAR, *Liebig's Annalen*, Bd. CXII, p. 327; 1859. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVIII, p. 492; 1860.

moment où la température se fixe à 123° et où le mélange passe inaltéré à la distillation ; 100 parties de ce mélange renferment 68 parties de l'acide AzO^3H ; si l'on soumet à la distillation un mélange plus riche en acide nitrique, il passe d'abord de l'acide très concentré, une partie même se décompose, et, lorsque la température a atteint 123°, le liquide qui passe et celui qui reste ont la même concentration ; lorsque l'on distille un acide plus faible, il passe de l'eau avec plus ou moins d'acide, jusqu'à ce que la température atteigne 123°.

Ce mélange, qui possède un point d'ébullition fixe et passe en entier à la distillation n'est pas un hydrate défini ; M. H. Roscoe⁽¹⁾ a montré que sa composition variait avec la pression sous laquelle la distillation a lieu ; 100 parties de ce mélange renferment 68 parties de l'acide AzO^3H , si la distillation a lieu sous la pression de 76 centimètres de mercure ; si la distillation a lieu sous la pression de 7 centimètres de mercure, ces 100 parties du mélange ne renferment plus que 66,7 parties d'acide ; si la distillation a lieu sous la pression de 122 centimètres de mercure, elles en renferment 68,6 parties.

M. H. Roscoe a fait des observations analogues touchant les dissolutions aqueuses des acides bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, formique et acétique.

§ 3. — *Distillation à température constante.*

On peut produire la distillation d'un mélange de deux substances volatiles sans faire varier la température, mais en enlevant la vapeur produite au moyen d'une machine pneumatique, d'un corps absorbant, ou de tout autre procédé. Cette distillation donne lieu à une étude analogue à celle que nous avons faite, au paragraphe précédent, de la distillation qu'une température variable peut produire sous pression constante.

Soit T la température invariable à laquelle le système est porté ; soient, à l'instant t , H la pression, S la concentration du liquide, s la concentration de la vapeur ; nous nous proposons de déterminer les trois quantités

$$\frac{dH}{dt}, \quad \frac{dS}{dt}, \quad \frac{ds}{dt}.$$

(1) ROSCOE, *Liebig's Annalen*, Bd. CXVI, p. 203 ; 1860.

Si, comme au § 1, nous désignons par $\varpi(S, T)$ la tension de vapeur saturée d'un mélange liquide de concentration S , porté à la température T , et par $\sigma(S, T)$ la concentration de cette vapeur, nous aurons

$$(23) \quad \begin{cases} \frac{d\Pi}{dt} = \frac{\partial \varpi(S, T)}{\partial S} \frac{dS}{dt}, \\ \frac{ds}{dt} = \frac{\partial \sigma(S, T)}{\partial S} \frac{dS}{dt}, \end{cases}$$

en sorte que, pour connaître les trois quantités $\frac{d\Pi}{dt}$, $\frac{ds}{dt}$, $\frac{dS}{dt}$, il suffit de connaître la dernière.

Il est clair, d'ailleurs, que la variation dS que la concentration du liquide éprouve pendant le temps dt , est encore liée à la masse de vapeur $d\mu$ qui passe à la distillation dans le même temps par l'égalité

$$(17) \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{M_1(1+s)} (S-s) \frac{d\mu}{dt}.$$

Moyennant cette égalité (17), les égalités (23) deviennent

$$(24) \quad \frac{d\Pi}{dt} = \frac{1}{M_1(1+s)} (S-s) \frac{\partial \varpi(S, T)}{\partial S} \frac{d\mu}{dt},$$

$$(25) \quad \frac{ds}{dt} = \frac{1}{M_1(1+s)} (S-s) \frac{\partial \sigma(S, T)}{\partial S} \frac{d\mu}{dt}.$$

Supposons tout d'abord que, durant le laps de temps considéré, $(S-s)$ ne devienne pas égale à 0; dire qu'il y a distillation pendant ce temps, c'est dire que l'on a constamment

$$\frac{d\mu}{dt} > 0.$$

Dès lors, les égalités (17), (24) et (25), jointes aux inégalités (6), donnent les inégalités

$$(26) \quad \frac{d\Pi}{dt} < 0,$$

$$(27) \quad (S-s) \frac{dS}{dt} > 0,$$

$$(28) \quad (S-s) \frac{ds}{dt} > 0.$$

En vertu de l'inégalité (26), tant que le liquide et la vapeur n'ont pas

des concentrations identiques, pour assurer la distillation à température constante, il faut que la tension de la vapeur diminue sans cesse.

En vertu de l'inégalité (28), la concentration de la vapeur qui passe à la distillation varie de telle sorte que la proportion du corps par rapport auquel le liquide est plus riche que la vapeur y augmente sans cesse.

En vertu de l'inégalité (27), la concentration du liquide varie sans cesse dans le même sens que la concentration de la vapeur.

Supposons, maintenant, qu'à un certain instant la concentration S du liquide et la concentration s de la vapeur deviennent égales entre elles; il est clair que la distillation pourra, à partir de cet instant, présenter un régime permanent, la tension de la vapeur demeurant invariable et la composition de la vapeur qui passe à la distillation restant constante et identique à la composition du liquide contenu dans l'alambic.

Mais, au sujet de ce régime permanent, deux cas sont à distinguer.

Soit x la valeur commune de S et de s à l'instant considéré. D'après le premier théorème de Gibbs et de Konovalow, $\varpi(x, T)$ est, pour la fonction $\varpi(S, T)$, un maximum ou un minimum.

Si $\varpi(x, T)$ est un maximum de la fonction $\varpi(S, T)$, le régime permanent dont nous venons de parler est un régime instable.

Si, au contraire, $\varpi(x, T)$ est un minimum de la fonction $\varpi(S, T)$, ce régime permanent est un régime stable auquel on parviendra forcément par distillation, à la température constante T , d'un mélange liquide de concentration initiale quelconque.

Prenons donc un mélange liquide dont la tension de vapeur saturée à la température T , $\varpi(S, T)$, passe par un minimum pour la valeur x de S ; nous savons qu'à la température T , sous la pression $\varpi(x, T)$, la concentration de la vapeur saturée est aussi égale à x .

Soumettons un semblable mélange à l'évaporation à la température constante T ; quelle que soit la composition initiale du mélange, nous verrons la tension de vapeur saturée s'abaisser constamment, jusqu'au moment où elle atteindra la valeur $\varpi(x, T)$; elle se fixera alors et, à partir de ce moment, la vapeur qui passera à la distillation aura une composition invariable identique à celle du résidu liquide.

Cette composition finale dépendra, d'ailleurs, de la température à laquelle se produit cette évaporation; en cela, le régime permanent auquel nous aura amené l'évaporation d'un mélange de liquides volatils diffère de l'évaporation d'un composé défini.

L'évaporation d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la température ordinaire fournit toujours, au bout d'un certain temps, un

mélange, de tension de vapeur invariable et de composition invariable, que Bineau avait considéré comme un hydrate défini, représenté par la formule $\text{HCl}, 6\text{H}_2\text{O}$; MM. Roscoe et Dittmar⁽¹⁾ ont montré que la composition de ce mélange variait avec la température à laquelle se fait l'évaporation.

Le régime permanent de la distillation sous pression constante, étudié au paragraphe précédent, et le régime permanent de l'évaporation à température constante, étudié au présent paragraphe, sont liés l'un à l'autre par un théorème remarquable que nous allons démontrer

Nous savons que, à une température donnée et constante, si $\sigma(\text{S}, \text{T})$ devient, pour une certaine valeur x de S , égal à S (ou à x), la fonction $\varpi(\text{S}, \text{T})$ passe alors par un maximum ou par un minimum; si, ce que nous supposons, $\frac{\partial^2 \varpi(\text{S}, \text{T})}{\partial \text{S}^2}$ prend, pour $\text{S} = x$, une valeur finie, le signe de cette valeur nous enseignera si la fonction $\varpi(\text{S}, \text{T})$ est maximum ou minimum.

Pour déterminer le signe de $\frac{\partial^2 \varpi(\text{S}, \text{T})}{\partial \text{S}^2}$, reprenons la seconde égalité (4), qui peut s'écrire, en remplaçant Π par $\varpi(\text{S}, \text{T})$, s par $\sigma(\text{S}, \text{T})$, et en tenant compte de la première égalité (5),

$$\frac{\partial \varpi(\text{S}, \text{T})}{\partial \text{S}} = [\sigma(\text{S}, \text{T}) - \text{S}] \frac{\frac{\partial F_2(\text{S}, \varpi, \text{T})}{\partial \text{S}}}{[1 + \sigma(\text{S}, \text{T})] v(\sigma, \varpi, \text{T})}$$

Cette égalité nous donne

$$\frac{\partial^2 \varpi(\text{S}, \text{T})}{\partial \text{S}^2} = \left[\frac{\partial \sigma(\text{S}, \text{T})}{\partial \text{S}} - 1 \right] \frac{\frac{\partial F_2(\text{S}, \varpi, \text{T})}{\partial \text{S}}}{[1 + \sigma(\text{S}, \text{T})] v(\sigma, \varpi, \text{T})} + [\sigma(\text{S}, \text{T}) - \text{S}] \text{J}(\text{S}, \text{T}),$$

en désignant par $\text{J}(\text{S}, \text{T})$ une quantité qui demeure finie pour $\text{S} = x$.

La seconde égalité (5) permet d'écrire l'égalité précédente

$$(29) \quad \frac{\partial^2 \varpi(\text{S}, \text{T})}{\partial \text{S}^2} = \left[\frac{\frac{\partial s(\Pi, \text{T})}{\partial \Pi} - \frac{\partial \text{S}(\Pi, \text{T})}{\partial \Pi}}{\frac{\partial \text{S}(\Pi, \text{T})}{\partial \Pi}} \right]_{\Pi = \varpi(\text{S}, \text{T})} \frac{\frac{\partial F_2(\text{S}, \varpi, \text{T})}{\partial \text{S}}}{[1 + \sigma(\text{S}, \text{T})] v(\sigma, \varpi, \text{T})} + [\sigma(\text{S}, \text{T}) - \text{S}] \text{J}(\text{S}, \text{T}).$$

(1) ROSCOE ET DITTMAR, *Liebig's Annalen*, Bd. CXII, p. 327; 1859. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVIII, p. 492; 1860.

Mais les égalités (1) donnent

$$\frac{\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}}{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}} = \frac{\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} - \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}}{\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}} + (S - s) \frac{\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}}{\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}} \frac{v + (1 + s) \frac{\partial v}{\partial s}}{(1 + s) v}$$

Dès lors, on voit sans peine que l'égalité (29) devient

$$(30) \quad \frac{\partial^2 \varpi(S, T)}{\partial S^2} = \frac{\frac{\partial F_2(S, \varpi, T)}{\partial S}}{\frac{\partial f_2(\sigma, \varpi, T)}{\partial \sigma}} \frac{\frac{\partial F_2(S, \varpi, T)}{\partial S} - \frac{\partial f_2(\sigma, \varpi, T)}{\partial \sigma}}{[1 + \sigma(S, T)] v(\sigma, \varpi, T)} + [\sigma(S, T) - S] j(S, T),$$

$j(S, T)$ étant, comme $J(S, T)$, une quantité qui demeure finie pour $S = x$.

Si l'on se souvient alors que l'on a, quels que soient S et s ,

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0, \quad \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0,$$

on obtient la proposition suivante :

La quantité $\frac{\partial^2 \varpi(x, T)}{\partial x^2}$ a le signe de la différence

$$\left[\frac{\partial F_2(x, \varpi, T)}{\partial x} - \frac{\partial f_2(x, \varpi, T)}{\partial x} \right].$$

Cette proposition peut encore s'énoncer ainsi :

Soit x une valeur de S pour laquelle $\sigma(S, T)$ devient égal à S . Si la différence

$$\frac{\partial F_2(x, \varpi, T)}{\partial x} - \frac{\partial f_2(x, \varpi, T)}{\partial x}$$

est positive, $\varpi(x, T)$ est un minimum de la fonction $\varpi(S, T)$; si la même différence est négative, $\varpi(x, T)$ est un maximum de la fonction $\varpi(S, T)$.

Nous savons aussi que si, pour une valeur x de S , $\psi(S, \Pi)$ devient

égal à S et, partant à x , $\theta(x, T)$ est un maximum ou un minimum de la fonction $\theta(S, T)$; pour décider si cette fonction est alors maximum ou minimum, nous allons chercher le signe de $\frac{\partial^2 \theta(x, T)}{\partial x^2}$.

Considérons la seconde égalité (8); remplaçons-y s par $\psi(S, \Pi)$, T par $\theta(S, \Pi)$, et tenons compte de la première égalité (11); elle devient

$$\frac{\partial \theta(S, \Pi)}{\partial S} = [S - \psi(S, \Pi)] \frac{\theta(S, \Pi)}{E} \frac{\frac{\partial F_2(S, \Pi, \theta)}{\partial S}}{(1 + S) Q + [\psi(S, \Pi) - S] L_2}$$

Nous en déduisons

$$\frac{\partial^2 \theta(S, \Pi)}{\partial S^2} = \left[1 - \frac{\partial \psi(S, \Pi)}{\partial S} \right] \frac{\theta(S, \Pi)}{E} \frac{\frac{\partial F_2(S, \Pi, \theta)}{\partial S}}{(1 + S) Q(S, \Pi, \theta)} + [S - \psi(S, \Pi)] K(S, \Pi),$$

en désignant par $K(S, \Pi)$ une quantité qui demeure finie pour $S = x$.

En vertu de la seconde égalité (11), cette dernière égalité devient

$$(31) \quad \frac{\partial^2 \theta(S, \Pi)}{\partial S^2} = \left[\frac{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}}{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}} \right]_{T = \theta(S, \Pi)} \frac{\theta(S, \Pi)}{E} \frac{\frac{\partial F_2(S, \Pi, \theta)}{\partial S}}{(1 + S) Q(S, \Pi, \theta)} + [S - \psi(S, \Pi)] K(S, \Pi).$$

Mais les égalités (8) donnent

$$\frac{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}}{\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}} = \frac{(1 + S) Q \left(\frac{\partial f_2}{\partial s} - \frac{\partial F_2}{\partial S} \right) + (s - S) L_2 \frac{\partial f_2}{\partial s}}{[(1 + S) Q + (s - S) L_2] \frac{\partial f_2}{\partial s}}$$

On voit alors sans peine que l'égalité (31) peut s'écrire

$$(32) \quad \frac{\partial^2 \theta(S, \Pi)}{\partial S^2} = \frac{\theta(S, \Pi)}{E} \frac{\frac{\partial F_2(S, \Pi, \theta)}{\partial S} \frac{\partial f_2(\psi, \Pi, \theta)}{\partial \psi} - \frac{\partial F_2(S, \Pi, \theta)}{\partial S}}{\frac{\partial f_2(\psi, \Pi, \theta)}{\partial \psi}} + [S - \psi(S, \Pi)] k(S, \Pi),$$

$k(S, \Pi)$ étant, comme $K(S, \Pi)$, une quantité qui demeure finie pour $S = x$.

Dès lors, la première inégalité (7), jointe aux inégalités bien connues

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0, \quad \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial s} > 0,$$

nous montre que $\frac{\partial^2 \theta(x, \Pi)}{\partial x^2}$ est de signe contraire à la différence

$$\left[\frac{\partial F_2(x, \Pi, \theta)}{\partial x} - \frac{\partial f_2(x, \Pi, \theta)}{\partial x} \right]. \text{ D'où la proposition suivante :}$$

Soit x une valeur de S pour laquelle $\psi(S, T)$ devient égal à S . Si la différence

$$\frac{\partial F_2(x, \Pi, \theta)}{\partial x} - \frac{\partial f_2(x, \Pi, \theta)}{\partial x}$$

est positive, $\theta(x, \Pi)$ est un maximum de la fonction $\theta(S, \Pi)$; si, au contraire, cette différence est négative, $\theta(x, \Pi)$ est un minimum de la fonction $\theta(S, \Pi)$.

Cela posé, imaginons que, sous la pression P , à la température Θ , le liquide et la vapeur mixte en contact avec lui aient, au moment où l'équilibre est établi, la même concentration

$$S = s = x,$$

et distinguons deux cas :

PREMIER CAS. — On a l'inégalité

$$\frac{\partial F_2(x, P, \Theta)}{\partial x} - \frac{\partial f_2(x, P, \Theta)}{\partial x} < 0.$$

Dès lors, la température Θ sera un minimum pour le point d'ébullition $\theta(S, P)$ d'un liquide de concentration variable S , chauffé sous la pression constante P ; la pression P sera un maximum pour la tension de vapeur saturée $\varpi(S, \Theta)$ d'un liquide de concentration variable S , porté à la température constante Θ .

Distillé sous la pression constante P , le liquide de concentration x peut offrir un régime permanent de distillation; mais ce régime est instable; évaporé à la température constante Θ , le liquide de même concentration x peut offrir un régime permanent d'évaporation; mais ce régime est instable.

DEUXIÈME CAS. — On a l'inégalité

$$\frac{\partial F_2(x, P, \Theta)}{\partial x} - \frac{\partial f_2(x, P, \Theta)}{\partial x} > 0.$$

La température Θ sera un maximum pour le point d'ébullition $\theta(S, P)$ d'un liquide de concentration variable S , chauffé sous la pression constante P ; la pression P sera un minimum pour la tension de vapeur saturée $\varpi(S, \Theta)$ d'un liquide de concentration variable S , porté à la température constante Θ .

Distillé sous la pression constante P , le système présentera un régime de distillation permanent et stable au moment où la concentration commune du liquide et de la vapeur sera x et où le point d'ébullition aura la valeur Θ .

Évaporé à la température constante Θ , le système offrira un régime d'évaporation permanent et stable au moment où la concentration commune du liquide et de la vapeur sera x et où la tension de vapeur saturée aura la valeur P .

Nous pouvons donc énoncer la loi suivante :

Supposons qu'un mélange liquide étant distillé sous la pression constante P , il arrive un moment où la distillation laisse passer une vapeur de composition invariable x , le point d'ébullition s'étant fixé à la valeur, désormais invariable, Θ . Inversement, si l'on évapore ce mélange liquide à la température invariable Θ , la tension de vapeur saturée finira par se fixer à la valeur P , et l'évaporation fournira une vapeur de concentration constante et égale à x .

Cette loi a été établie expérimentalement par MM. Roscoe et Dittmar ⁽¹⁾, en étudiant les mélanges d'eau et d'acide chlorhydrique.

(1) ROSCOE et DITTMAR, *Liebig's Annalen*, Bd. CXII, p. 327; 1839. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVIII, p. 492; 1860.

CHAPITRE III

LES ÉTATS CRITIQUES D'UN MÉLANGE

§ 1. — *Ligne critique d'un mélange.*

Considérons un mélange homogène formé de deux corps 1 et 2 et supposons que, dans certaines circonstances, il puisse former deux couches douées de propriétés différentes; soient C et c ces deux couches; pour fixer les idées, supposons que la couche C soit un mélange liquide et la couche c un mélange de vapeurs; on étendrait sans peine au cas de deux mélanges liquides des considérations analogues à celles que nous allons développer.

Prenons une valeur déterminée s de la concentration. Imaginons qu'à une certaine température T on puisse observer un liquide mixte de concentration s et une vapeur mixte de même concentration s .

Connaissant la température T et la concentration s , l'état du liquide mixte sera entièrement défini si l'on se donne, en outre, son volume spécifique v . Le potentiel thermodynamique interne d'un système défini *sans ambiguïté* par des variables normales est une fonction continue et *uniforme* de ces variables (Tome I, p. 104); nous pouvons toujours supposer que cette fonction est *analytique* (Tome II, p. 138); par conséquent le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse de notre liquide mixte sera une fonction $G(v, s, T)$ des variables v, s, T , analytique et uniforme dans tout le domaine où les variables v, s, T correspondent à un état observable du mélange liquide.

De même, si l'on se donne la température T et la concentration s , l'état de la vapeur mixte sera défini sans ambiguïté par la connaissance du volume spécifique v . Le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse de la vapeur mixte sera une fonction $g(v, s, T)$ des variables

v, s, T , analytique et uniforme dans le domaine où les variables v, s, T correspondent à un état observable de la vapeur mixte.

Supposons, tout d'abord, la température T inférieure à une certaine limite qui dépend de la nature des deux fluides mélangés et de la valeur considérée de la concentration s . L'expérience vulgaire nous apprend que nous pouvons énoncer les propositions suivantes :

1° Le mélange peut être observé à l'état liquide tant que le volume spécifique demeure compris entre une limite inférieure (*covolume*) que nous désignerons par $\Omega(s, T)$ et une limite supérieure $U(s, T)$;

2° Le mélange peut être observé à l'état de vapeur tant que le volume spécifique demeure supérieur à une certaine limite $u(s, T)$;

3° Pour un système donné de valeurs de s et de T , on a

$$u(s, T) > U(s, T).$$

Ces propositions cessent, en général, d'être exactes, pour une valeur donnée de s , lorsque la température surpasse une certaine limite. Elles doivent alors être remplacées par les propositions suivantes :

Prenons trois axes de coordonnées OT, Os, Ov , sur lesquels nous porterons les valeurs, essentiellement positives, des variables T, s, v .

HYPOTHÈSE I. — *Il existe une surface sans ligne double*

$$(1) \quad v = U(s, T)$$

telle qu'en tout point infiniment voisin de cette surface et situé d'un côté bien déterminé de cette surface, le fluide mixte soit observable à l'état liquide.

Le côté de la surface dont il est question dans cet énoncé est fixé par la considération des basses températures; c'est le côté qui correspond, aux basses températures, à l'inégalité

$$v < U(s, T).$$

Il existe une surface sans ligne double

$$(2) \quad v = u(s, T)$$

telle qu'en tout point infiniment voisin de cette surface et situé d'un côté bien déterminé de cette surface, le fluide mixte soit observable à l'état de vapeur.

Le côté de la surface dont il est question dans cet énoncé est fixé par la considération des basses températures; c'est le côté qui correspond,

aux basses températures, à l'inégalité

$$v > u(s, T).$$

La surface \mathcal{O} , définie par l'équation (1), et la surface u , définie par l'équation (2), sont toutes deux bornées par une même ligne

$$(3) \quad \begin{cases} T = \Theta(s), \\ v = \mathcal{O}(s), \end{cases}$$

$\Theta(s)$, $\mathcal{O}(s)$ étant deux fonctions uniformes de s .

La quantité $\Theta(s)$ se nomme la *température critique* du mélange de concentration s ; la quantité $\mathcal{O}(s)$ se nomme le *volume critique* du mélange de concentration s ; la ligne définie par les équations (3) est la *ligne critique* du mélange considéré.

Si Θ_1 , \mathcal{O}_1 sont la température critique et le volume critique du fluide 1 pris à l'état de pureté ($s = 0$) et si Θ_2 , \mathcal{O}_2 , sont la température critique et le volume critique du fluide 2 pris à l'état de pureté ($s = +\infty$), la ligne critique part du point C_1 ($T = \Theta_1$, $s = 0$, $v = \mathcal{O}_1$) et s'éloigne à l'infini en s'approchant de l'asymptote $T = \Theta_2$, $v = \mathcal{O}_2$.

Les deux surfaces U , u , ne se coupent pas hors de la ligne critique.

L'hypothèse précédente montre que l'on peut faire partir de la ligne critique deux surfaces, l'une, la surface L , rejoignant la surface Ω que représente l'équation

$$v = \Omega(s, T);$$

l'autre, la surface V , qui s'étend au-delà de toute limite dans la direction Ov , surfaces qui possèdent les propriétés suivantes :

Dans la région 1, délimitée par la surface U , la surface L et la surface Ω , tout point (T, s, v) représente un état liquide observable du mélange ;

Dans la région 2, délimitée par la surface u , la surface V , et indéfinie dans le sens Ov , tout point (T, s, v) représente un état de vapeur observable du mélange.

La figure 8 représente la section, par un plan perpendiculaire à Os , des diverses surfaces dont nous venons de parler ; le point C est l'intersection de la ligne critique par ce plan.

En tout point de la région 3, située au-dessus de la surface Ω et à droite de l'ensemble des surfaces L , V , tout point (T, s, v) représente des conditions pour lesquelles le mélange fluide est observable en un et un seul état, l'état gazeux. Lorsque le point figuratif traverse de gauche à droite la surface L , le mélange passe de l'état liquide à l'état

de gaz sans qu'aucune de ses propriétés physiques éprouve de variation brusque; lorsque le point figuratif traverse de gauche à droite la surface V, le mélange passe de l'état de vapeur à l'état de gaz sans qu'au-

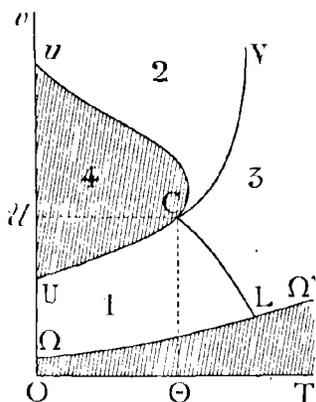


FIG. 8.

cune de ses propriétés physiques éprouve de variation brusque. Ces propositions suggèrent l'hypothèse suivante, analogue au *principe d'Andrews*, que nous avons rencontré dans l'étude d'un fluide unique (Tome II, p. 138):

HYPOTHÈSE II. — *Lorsque les variables T, s, v , correspondent à un point de la région 3, il existe une fonction $\zeta(v, s, T)$, analytique et uniforme par rapport à ces variables, qui représente le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du fluide mixte, pris à l'état gazeux.*

Cette fonction est prolongée analytiquement⁽¹⁾, à gauche de la surface L, par la fonction $G(v, s, T)$, potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du fluide pris à l'état liquide.

Cette même fonction est prolongée analytiquement, à gauche de la surface V, par la fonction $g(v, s, T)$, potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du fluide, pris à l'état de vapeur.

La région 4, située à gauche des surfaces U, u , ne correspond à aucun état réalisable du fluide; il en est de même de la région située au-dessous de la surface Ω .

(1) La théorie des fonctions analytiques de trois variables réelles est calquée sur la théorie des fonctions analytiques de deux variables réelles, dont nous avons donné une esquisse au Livre IV, Chapitre I, § 1 (Tome II, pp. 129 et suiv.).

§ 2. — *Hypothèse analogue à l'hypothèse de James Thomson.*

Nous allons maintenant, à l'imitation de ce que nous avons fait au Livre IV, Chapitre II (Tome II, p. 170) pour un fluide unique, compléter les hypothèses énoncées au paragraphe précédent par celle-ci :

Les fonctions $G(v, s, T)$, $g(v, s, T)$, $G(v, s, T)$, définies respectivement dans les régions 1, 2 et 3, forment, dans l'ensemble de ces régions, une fonction analytique et uniforme unique ; cette fonction se prolonge analytiquement dans la région 4.

Cette proposition peut s'énoncer d'une manière peut-être plus précise, sous la forme que voici :

HYPOTHÈSE III. — *Il existe une fonction $\gamma(v, s, T)$, analytique et uniforme dans tout l'espace situé au-dessus de la surface Ω , sans excepter les points de la ligne critique.*

Dans la région 1, cette fonction coïncide avec le potentiel thermodynamique interne $G(v, s, T)$ de l'unité de masse du mélange pris à l'état liquide.

Dans la région 2, cette fonction coïncide avec le potentiel thermodynamique interne $g(v, s, T)$ de l'unité de masse du mélange pris à l'état de vapeur.

Dans la région 3, cette fonction coïncide avec le potentiel thermodynamique interne $G(v, s, T)$ de l'unité de masse du mélange pris à l'état de gaz.

Dans la région 4, cette fonction a un sens purement algébrique ; nous conviendrons de dire qu'elle représente le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du mélange pris à l'ÉTAT IDÉAL DE JAMES THOMSON.

§ 3. — *Passage des variables normales aux variables inverses.*

Considérons l'équation

$$(4) \quad \frac{\partial \gamma(v, s, T)}{\partial v} = \Pi.$$

Si le système de valeurs des variables v, s, T correspond à un état réalisable du fluide, cette équation signifie que le fluide, pris en cet état, est maintenu en équilibre par la pression Π ; elle représente l'équation

de compressibilité et de dilatation du fluide; si le système de valeurs des variables v, s, T , correspond à l'état idéal de James Thomson, cette équation n'a plus qu'un sens purement algébrique; nous conviendrons de dire qu'elle représente l'équation de compressibilité et de dilatation du fluide pris à l'état idéal de James Thomson.

Cette équation définit Π en fonction analytique et uniforme de v, s, T . Résolvons-la par rapport à v , sous la forme

$$(3) \quad v = v(s, \Pi, T).$$

Cette équation (3) définira v en fonction analytique des variables s, Π, T ; mais, en général, cette fonction ne sera plus uniforme; un même système de valeurs de s, Π, T pourra correspondre à plusieurs valeurs de v et, par conséquent, à plusieurs états, observables ou non, du fluide.

Toutefois, si nous savons par avance qu'un système de valeurs de s, Π, T correspond à un état observable du fluide, et si nous savons quel est cet état (liquide, vapeur ou gaz), l'équation (3) nous fera connaître v sans ambiguïté.

En effet, tant que le fluide demeure sous le même état observable et que la composition s et la température T sont maintenues invariables, nous savons (Tome I, p. 140) que le volume spécifique v et la pression Π varient toujours en sens inverse; un même système de valeurs de s, Π, T , ne peut donc correspondre à deux valeurs distinctes de v .

Mais cette proposition n'empêche nullement un même système de valeurs de s, Π, T de correspondre à deux états observables différents du fluide, par exemple l'état liquide et l'état de vapeur; de plus, il peut correspondre au fluide pris à l'état idéal de James Thomson, et cela de plusieurs manières différentes; car rien ne nous autorise à comparer l'état idéal de James Thomson à un état d'équilibre stable d'un fluide observable et à répéter pour cet état la démonstration précédente, qui est valable pour chacun des trois états liquide, vapeur et gaz.

Considérons la région de l'espace des T, s, v que, dans ce qui précède, nous avons appelée $\mathbf{1}$; chaque point (T, s, v) de cette région correspond à un et un seul état du fluide, l'état observable liquide; à chaque point de cette région, l'équation (4) fait correspondre un point (T, s, Π) de l'espace des T, s, Π ; les points ainsi obtenus forment, dans cet espace, une région que nous nommerons $\mathbf{1}'$; chaque point (T, s, Π) de la région $\mathbf{1}'$ correspond, d'après ce que nous venons de dire, à un seul état liquide du mélange.

Déterminons la forme de cette région $\mathbf{1}'$.

Elle est limitée, du côté du plan TOs , par la surface P , représentée

par l'équation

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

en laquelle se transforme l'équation (1) de la surface U, lorsqu'on y remplace v par la détermination non ambiguë que fournit l'équation (3), jointe à la condition que le fluide est à l'état liquide. Du côté des T positifs, elle est limitée par la surface L', déduite de la surface L par une transformation analogue; enfin elle est illimitée dans la direction OII. La section de cette région 1' par un plan perpendiculaire à Os a la forme que représente la figure 9.

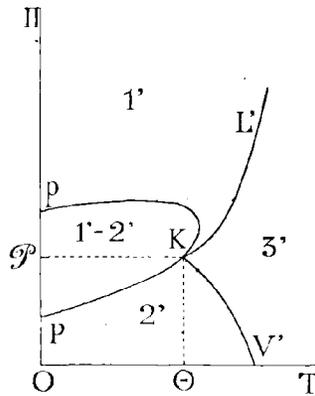


FIG. 9.

De même, la région 2 se transforme en une région 2', dont chaque point correspond à un seul état de vapeur du mélange.

Cette région 2' est limitée par le plan $\Pi = 0$, par la surface p

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

transformée de la surface u , et par la surface V', transformée de la surface V. La section de cette région 2' par un plan perpendiculaire à Os est représentée en la figure 9.

Enfin la région 3 se transforme en une région 3' dont chaque point (T, s, Π) correspond à un et un seul état gazeux du mélange fluide. Cette région, illimitée dans le sens des T positifs, est limitée, du côté du plan $sO\Pi$, par les surfaces V' et L'; sa section par un plan perpendiculaire à Os est représentée en la figure 9.

Au sujet de ces diverses régions, nous émettrons l'hypothèse suivante :

HYPOTHÈSE IV. — *La région 3' n'a aucun point commun ni avec la région 1', ni avec la région 2'.*

Cette hypothèse peut encore s'énoncer de la manière suivante :

A aucune température, sous aucune pression, pour aucune valeur de la concentration, le fluide ne peut être observé à la fois à l'état liquide et à l'état de gaz, ni être observé à la fois à l'état de vapeur et à l'état de gaz.

Quant aux régions 1' et 2' nous ne ferons, sur leur disposition mutuelle, aucune hypothèse, ce qui nous amènera à distinguer trois cas :

PREMIER CAS. — *Aux basses températures, la surface P est au-dessous de la surface p; les deux surfaces P, p, ne se traversent nulle part.*

Cette supposition entraîne les conséquences suivantes :

Il n'existe aucun point de l'espace des T, s, II qui n'appartienne au moins à l'une des trois régions 1', 2', 3'. Les deux régions 1' et 2' empiètent l'une sur l'autre; leur partie commune 1'-2' confine à la ligne selon laquelle se coupent les surfaces P, p, et que nous nommerons *ligne critique* dans l'espace des T, s, II.

Ces propositions peuvent encore s'énoncer sous la forme suivante, qui en fait mieux ressortir le sens physique :

Quelle que soit la concentration d'un mélange, il peut être observé sous toute pression, à toute température, au moins en un état homogène.

Quelle que soit la concentration d'un mélange, on peut d'une infinité de manières, choisir un système de valeurs de la température et de la pression tel que, à cette température et sous cette pression, on puisse observer un mélange de cette concentration indifféremment à l'état liquide et à l'état de vapeur.

On peut, en particulier, s'arranger de telle sorte que chacun de ces deux états soit infiniment voisin de l'état critique relatif à la concentration considérée.

DEUXIÈME CAS. — *Aux basses températures, la surface P est au-dessus de la surface p; les deux surfaces P, p, ne se traversent nulle part.*

Cette supposition entraîne les conséquences suivantes :

Il existe, dans l'espace des T, s, II, une région 4', limitée par les surfaces P, p, dont les points n'appartiennent à aucune des régions 1', 2', 3'.

Il n'existe aucun point commun, hors la ligne critique, aux régions 1', 2'.

Ces propositions peuvent encore s'énoncer sous la forme suivante, qui en fait ressortir le sens physique :

On peut trouver, d'une infinité de manières, un système de valeurs des variables T, s, Π , tel que, sous la pression Π , à la température T , un mélange de concentration s ne puisse être observé à l'état homogène.

Quelle que soit la concentration s d'un mélange, il est impossible de trouver une température T et une pression Π , telles que, sous la pression Π et à la température T , le mélange de concentration s puisse être observé à la fois à l'état de liquide homogène et à l'état de vapeur homogène.

TROISIÈME CAS. — *Les deux surfaces P, p , se traversent en quelque endroit.*

Cette supposition entraîne les conséquences suivantes :

Il existe des points de l'espace des T, s, Π , formant une ou plusieurs régions $4'$, qui n'appartiennent à aucune des trois régions $1', 2', 3'$.

Il existe des points de l'espace des T, s, Π , formant une ou plusieurs régions $1'-2'$, qui appartiennent à la fois à la région $1'$ et à la région $2'$.

Ces propositions peuvent encore s'énoncer de la manière suivante :

On peut choisir les variables T, s, Π , de telle manière qu'à la température T , sous la pression Π , un mélange de concentration s ne puisse être observé à l'état homogène.

On peut aussi choisir les variables T, s, Π de telle manière qu'à la température T , sous la pression Π , un mélange de concentration s puisse être observé à la fois à l'état de liquide homogène et à l'état de vapeur homogène.

Cette division n'exclut évidemment que le cas exceptionnel où les surfaces P et p coïncideraient.

Il est facile de voir que *le deuxième cas est irréalisable* et qu'il doit toujours exister des régions de l'espace des T, s, Π , appartenant à la fois à la région $1'$ et à la région $2'$. Considérons, en effet, le fluide 1 à l'état de pureté, c'est-à-dire le cas de $s = 0$; à chaque température inférieure à la température critique de ce fluide, il est possible (voir Tome II, p. 139) de l'observer à la fois à l'état liquide et à l'état de vapeur, sous toutes les pressions qui comprennent entre elles la tension de vapeur saturée à la température considérée. On en conclut sans peine que, pour les valeurs de s voisines de 0, les deux surfaces P, p , comprennent entre elles une région $1'-2'$.

On verrait de même que, pour les valeurs très grandes de s , les deux surfaces P, p , comprennent entre elles une région $1'-2'$.

On ne peut donc rencontrer que le *premier cas* et le *troisième cas*.

La figure 9 est tracée dans l'hypothèse où les surfaces P, p comprennent entre elles, pour la valeur considérée de la concentration, une région $1'-2'$.

Quant à la région de l'espace des T, s, Π , dont les divers points correspondent à l'état idéal de James Thomson, nous ferons à son égard l'hypothèse suivante :

HYPOTHÈSE V. — *La région de l'espace des T, s, Π qui correspond à l'état idéal de James Thomson, est illimitée dans le sens des s positifs; elle est limitée en tout autre sens; elle comprend toute région K qui n'appartient à aucune des régions $1', 2', 3'$.*

Il résulte de la dernière partie de cette hypothèse que tout point de l'espace des T, s, Π correspond au moins à un état homogène du mélange; mais cet état peut être un état observable ou un état idéal de James Thomson.

Un même point de l'espace des T, s, Π peut correspondre à plusieurs déterminations de l'état idéal de James Thomson.

Si, dans l'équation (4), on remplace respectivement T et v par les valeurs, fonctions uniformes de s , $\Theta(s)$ et $\mathcal{V}(s)$ qui figurent dans les égalités (3), on obtient pour Π une valeur, fonction uniforme de s , $\Pi = \mathcal{Q}(s)$, que l'on nomme la *pression critique* du mélange de concentration s . Les équations

$$(6) \quad \begin{cases} T = \Theta(s), \\ \Pi = \mathcal{Q}(s) \end{cases}$$

représentent la *ligne critique* dans l'espace des (T, s, Π) .

Soient \mathcal{Q}_1 la pression critique du fluide 1 pris à l'état de pureté ($s = 0$) et \mathcal{Q}_2 la pression critique du fluide 2 pris à l'état de pureté ($s = +\infty$); la ligne critique part du point K_1 ($T = \Theta_1, s = 0, \Pi = \mathcal{Q}_1$) et s'éloigne à l'infini en tendant vers l'asymptote

$$\begin{aligned} T &= \Theta_2, \\ \Pi &= \mathcal{Q}_2 \end{aligned}$$

Nous désignerons par K_2' le point à l'infini dans cette direction et par K_2 la projection ($T = \Theta_2, s = 0, \Pi = \mathcal{Q}_2$) de ce point K_2' sur le plan TOH .

§ 4. — *Le potentiel thermodynamique sous pression constante.*

Dans l'expression

$$\gamma(s, v, T) + \Pi v,$$

remplaçons v par son expression (5) en fonction de s, Π, T ; nous obten-

drons une fonction de s, Π, T ,

$$\delta(s, \Pi, T) = \gamma [s, v(s, \Pi, T), T] + \Pi v(s, \Pi, T),$$

qui sera analytique, mais qui, en général, ne sera pas uniforme; en effet, pour chaque système de valeurs de s, Π, T , elle admettra juste le même nombre de déterminations que $v(s, \Pi, T)$.

Cette fonction est le potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π , de l'unité de masse du fluide mixte considéré.

En tout point de la région 1', si l'on convient de considérer l'état liquide du fluide mixte, on obtient pour la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ une détermination unique, $D(s, \Pi, T)$, potentiel thermodynamique sous la pression constante Π de l'unité de masse du fluide mixte, de concentration s , pris à l'état liquide.

En tout point de la région 2', si l'on convient de considérer l'état de vapeur du fluide mixte, on obtient pour la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ une détermination unique, $d(s, \Pi, T)$, potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π , de l'unité de masse du fluide mixte, de concentration s , pris à l'état de vapeur.

Enfin, en tout point de la région 3', si l'on convient de considérer l'état gazeux du fluide mixte, on obtient pour la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ une détermination unique, $\omega(s, \Pi, T)$, potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π , de l'unité de masse du fluide mixte, de concentration s , pris à l'état gazeux.

La fonction $\omega(s, \Pi, T)$ se prolonge analytiquement au-delà de la surface L' , par la fonction $D(s, \Pi, T)$; elle se prolonge analytiquement au-delà de la surface V' par la fonction $d(s, \Pi, T)$.

Les fonctions $D(s, \Pi, T)$, $d(s, \Pi, T)$, $\omega(s, \Pi, T)$ forment donc une même fonction analytique; si les régions 1', 2', n'avaient aucun point commun (DEUXIÈME CAS) hors la ligne critique, cette fonction serait *uniforme*; mais nous avons vu que ce cas était irréalisable; au contraire, cette fonction cesse d'être uniforme si les régions 1' et 2' ont une ou plusieurs parties communes 1'-2', ce qui arrive dans tous les cas réalisables (PREMIER CAS et TROISIÈME CAS); en effet, en tout point d'une région 1'-2', cette fonction prend à la fois les deux déterminations $D(s, \Pi, T)$, $d(s, \Pi, T)$.

Si la région 1'-2' confine à la ligne $K_1 K_2'$, il est aisé de voir que cette ligne joue vraiment le rôle de ligne critique, au sens algébrique du mot, pour la fonction analytique non uniforme

$$D(s, \Pi, T), \quad d(s, \Pi, T), \quad \omega(s, \Pi, T).$$

Imaginons, en effet, que nous prenions un point M dans cette région $1'-2'$ (Fig. 10) et que, de ce point, parte un chemin fermé qui contourne la ligne critique; ce chemin perce en N la surface L' et en Q la surface V' ; parcourons ce chemin dans le sens $MNQM$; partons du point M avec la détermination $D(s, \Pi, T)$ de la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ et suivons cette fonction par cheminement; à partir du point N , nous rencontrerons la détermination $\mathcal{O}(s, \Pi, T)$ et, à partir du point Q , la détermination $d(s, \Pi, T)$; c'est avec cette détermination que nous reviendrons au point M .

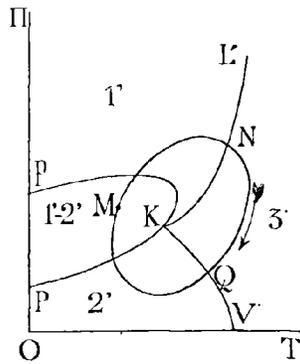


FIG. 10.

Ainsi, en tout point de la région $1'-2'$, la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ présente les deux déterminations $D(s, \Pi, T)$, $d(s, \Pi, T)$, et ces deux déterminations s'échangent lorsque le point (s, Π, T) décrit un chemin fermé entourant la ligne critique K_1K_2' .

Ces considérations justifient le nom de *ligne critique* donnée à la ligne K_1K_2' .

La figure 10 est tracée dans l'hypothèse où la concentration s garde une valeur invariable tout le long du chemin $MNQM$. Cette hypothèse n'a pas seulement l'avantage de prêter à une représentation géométrique plane; elle correspond à une opération que l'on peut effectuer physiquement.

Prenons, en effet, dans les conditions de température et de pression qui correspondent au point M , un mélange de concentration s , à l'état liquide; faisons varier la température et la pression suivant le chemin $MNQM$; sans éprouver à aucun moment aucun changement brusque, le fluide passe de l'état liquide à l'état gazeux, de l'état gazeux à l'état de vapeur; c'est à ce dernier état qu'il se trouve au moment où le point figuratif de la pression et de la température revient au point M .

On a ainsi reproduit avec un mélange l'expérience célèbre d'Andrews, qui nous a conduits à la notion de point critique d'un fluide unique (Livre IV, Chapitre I, § 2; Tome II, p. 138).

Les déterminations $D(s, \Pi, T)$, $d(s, \Pi, T)$, $\Theta(s, \Pi, T)$, n'épuisent pas les déterminations possibles de la fonction $\delta(s, \Pi, T)$; si le point (T, s, Π) correspond à un ou plusieurs états du fluide pris sous la forme idéale de James Thomson, la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ admettra une ou plusieurs déterminations, ayant une signification purement algébrique, et que nous regarderons comme le potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π , de l'unité de masse du fluide pris sous la forme idéale de James Thomson.

En particulier, au-delà de la surface P , la fonction $D(s, \Pi, T)$ se prolonge analytiquement par une détermination de la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ correspondant à l'état idéal de James Thomson; de même, au-delà de la surface p , la fonction $d(s, \Pi, T)$ se prolonge analytiquement par une détermination de la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ correspondant à l'état idéal de James Thomson.

Si un mélange est formé d'une masse M_1 du fluide 1 et d'une masse M_2 du fluide 2, il a pour potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T ,

$$\eta = (M_1 + M_2) \delta(s, \Pi, T),$$

$\delta(s, \Pi, T)$ ayant, dans cette formule, la détermination qui se rapporte à l'état considéré du mélange.

De cette égalité on déduit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial M_1} &= \delta(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial M_2} &= \delta(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_2}. \end{aligned}$$

Les égalités

$$s = \frac{M_2}{M_1}, \quad \frac{\partial s}{\partial M_1} = -\frac{s}{M_1}, \quad \frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1}$$

transforment ces égalités en

$$(7) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial M_1} &= \delta(s, \Pi, T) - s(1 + s) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = \psi_1(s, \Pi, T), \\ \frac{\partial \eta}{\partial M_2} &= \delta(s, \Pi, T) + (1 + s) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = \psi_2(s, \Pi, T). \end{aligned} \right.$$

Chaque détermination de la fonction $\delta(s, \Pi, T)$ correspond à une détermination de la fonction $\psi_1(s, \Pi, T)$ et à une détermination de la fonction $\psi_2(s, \Pi, T)$; les déterminations correspondantes des deux fonctions $\psi_1(s, \Pi, T)$, $\psi_2(s, \Pi, T)$, sont, en vertu des égalités (7), liées par la relation

$$(8) \quad \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

Au sujet des fonctions $\psi_1(s, \Pi, T)$, $\psi_2(s, \Pi, T)$, on peut répéter presque textuellement ce que nous avons dit de la fonction $\delta(s, \Pi, T)$.

Dans la région 1', chacune des deux fonctions $\psi_1(s, \Pi, T)$, $\psi_2(s, \Pi, T)$ admet une détermination analytique et uniforme; ces déterminations $F_1(s, \Pi, T)$, $F_2(s, \Pi, T)$ représentent les fonctions potentielles thermodynamiques du corps 1 et du corps 2 au sein d'un mélange liquide de concentration s . Ces fonctions satisfont, en tout point de la région 1', aux inégalités [Livre VI, Chapitre I, inégalités (20) et (21)]

$$(9) \quad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0, \quad \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0.$$

On a

$$(10) \quad \begin{cases} F_1(0, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T), \\ F_2(+\infty, \Pi, T) = \Phi_2(\Pi, T), \end{cases}$$

$\Phi_1(\Pi, T)$, $\Phi_2(\Pi, T)$ étant les potentiels thermodynamiques de l'unité de masse des fluides 1 et 2 pris sous forme de liquides purs.

Dans la région 2', chacune des deux fonctions $\psi_1(s, \Pi, T)$, $\psi_2(s, \Pi, T)$ admet une détermination analytique uniforme; ces déterminations $f_1(s, \Pi, T)$, $f_2(s, \Pi, T)$ représentent les fonctions potentielles thermodynamiques du corps 1 et du corps 2 au sein d'une vapeur mixte de concentration s . Ces fonctions satisfont, en tout point de la région 2', aux inégalités

$$(9 \text{ bis}) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0, \quad \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0.$$

On a

$$(10 \text{ bis}) \quad \begin{cases} f_1(0, \Pi, T) = \varphi_1(\Pi, T), \\ f_2(+\infty, \Pi, T) = \varphi_2(\Pi, T), \end{cases}$$

$\varphi_1(\Pi, T)$, $\varphi_2(\Pi, T)$ étant les potentiels thermodynamiques de l'unité de masse des corps 1 et 2, pris à l'état de vapeurs pures.

Dans la région 3', chacune des deux fonctions $\psi_1(s, \Pi, T)$, $\psi_2(s, \Pi, T)$ admet une détermination analytique uniforme $\mathfrak{F}_1(s, \Pi, T)$, $\mathfrak{F}_2(s, \Pi, T)$; ces déterminations $\mathfrak{F}_1(s, \Pi, T)$, $\mathfrak{F}_2(s, \Pi, T)$ représentent les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein d'un mélange gazeux de concentration s . Ces fonctions satisfont, en tout point de la région 3', aux inégalités

$$(9 \text{ ter}) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_1(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0.$$

On a

$$(10 \text{ ter}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_1(0, \Pi, T) = X_1(\Pi, T), \\ \mathfrak{F}_2(+\infty, \Pi, T) = X_2(\Pi, T), \end{array} \right.$$

$X_1(\Pi, T)$, $X_2(\Pi, T)$ étant les potentiels thermodynamiques de l'unité de masse des fluides 1 et 2, pris à l'état de gaz purs.

Au-delà de la surface L' , les fonctions \mathfrak{F}_1 , \mathfrak{F}_2 admettent pour prolongements analytiques respectifs les fonctions F_1 , F_2 ; au-delà de la surface V' , elles admettent pour prolongements analytiques respectifs les fonctions f_1 , f_2 .

Lorsque le point figuratif (T, s, Π) franchit la surface P de manière à quitter la région 1', les fonctions F_1 , F_2 se prolongent respectivement par une détermination des fonctions ψ_1 , ψ_2 , qui se rapporte à l'état idéal de James Thomson. Lorsque le point figuratif franchit la surface p de manière à quitter la région 2', les fonctions f_1 , f_2 se prolongent respectivement par une détermination des fonctions ψ_1 , ψ_2 , qui se rapporte à l'état idéal de James Thomson.

§ 5. — Variation des fonctions potentielles thermodynamiques avec la concentration.

Pour simplifier les considérations que nous allons développer dans ce paragraphe, nous ferons une supposition qui semble ne pas s'accorder avec tous les faits d'expérience connus jusqu'ici; mais, dans les cas où cette supposition serait reconnue insuffisante, il serait facile, en y renonçant, de développer une discussion plus générale que celle que nous allons indiquer, mais conduite suivant la même méthode.

Voici quelle est cette supposition:

Une parallèle à O_s rencontre une fois au plus chacune des surfaces P et p .

Cette supposition admise, nous distinguerons cinq cas.

PREMIER CAS. — On mène une droite parallèle à Os , qui ne rencontre ni l'une ni l'autre des surfaces P , p et qui demeure constamment extérieure à la partie de l'espace que limitent ces deux surfaces.

Cette droite est constamment comprise dans l'une ou l'autre des trois régions 1', 2', 3'. Lors donc que, sous la pression et à la température qui servent de coordonnées au pied de cette droite, on fait varier la concentration s de 0 à $+\infty$, le fluide peut se trouver constamment sous un état homogène, observable et variable d'une manière continue; il se peut d'ailleurs que, dans cette variation continue, le fluide prenne successivement les trois états: liquide, gaz, vapeur; ou bien qu'il prenne successivement l'état de gaz et l'un des deux états de liquide ou de vapeur.

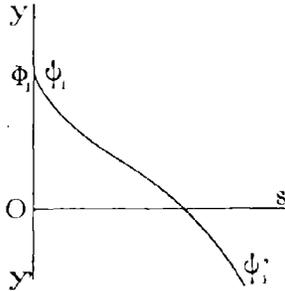


FIG. 11.

La courbe (fig. 11)

$$y = \psi_1(s, \Pi, T),$$

où Π , T gardent les valeurs constantes qui correspondent à la parallèle à Os que l'on considère, présentera une branche relative aux états observables du fluide; cette branche $\psi_1\psi'_1$ partira du point ϕ_1 , dont l'ordonnée est le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse du fluide 1 pris à l'état de pureté, ce fluide étant pris sous la forme, déterminée sans ambiguïté, qu'il présente sous la pression Π , à la température T ; cette branche sera illimitée dans le sens des positifs; en vertu des inégalités (9), (9 bis), (9 ter), elle descendra constamment de gauche à droite.

La courbe (fig. 12)

$$z = \psi_2(s, \Pi, T)$$

présente une branche relative aux états observables du fluide; cette

branche $\psi_2\psi'_2$ monte constamment de gauche à droite, en vertu des inégalités (9), (9 bis), (9 ter) ; lorsque s croît au-delà de toute limite, cette branche tend vers une asymptote $\Phi_2\Phi'_2$, parallèle à Os , dont l'ordonnée constante Φ_2 est le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de masse du fluide 2 pris à l'état de pureté, ce fluide étant pris sous la forme, déterminée sans ambiguïté, qu'il présente sous la pression Π , à la température T .

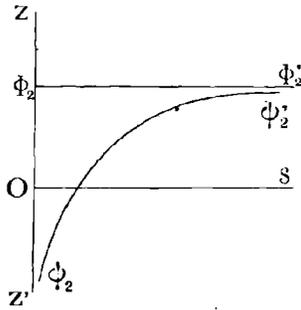


FIG. 12.

Hors de la branche que nous venons de tracer, chacune des deux courbes

$$y = \psi_1(s, \Pi, T),$$

$$z = \psi_2(s, \Pi, T)$$

peut présenter une ou plusieurs branches relatives à l'état idéal de James Thomson ; chacune de ces branches formera une courbe fermée, avec ou sans branches infinies.

DEUXIÈME CAS. — On mène une droite parallèle à Os qui ne rencontre ni l'une ni l'autre des surfaces P, p , et qui demeure constamment dans la partie de l'espace qui est comprise entre ces deux surfaces.

On sait que, pour les très petites valeurs de s , et aussi pour les très grandes valeurs de s , la région de l'espace qui est comprise entre les deux surfaces P et p est une région $1'-2'$. La ligne en question est donc, pour les très petites comme pour les très grandes valeurs de s , comprise dans une région $1'-2'$. Comme cette ligne ne rencontre ni la surface P , ni la surface p , elle est, dans toute son étendue, tracée dans une région $1'-2'$. Par conséquent, chaque point de cette ligne correspond à deux états observables du fluide, un état liquide et un état de vapeur ; chacun de ces deux états varie d'une manière continue lorsque s varie de 0 à $+\infty$.

La ligne (fig. 13)

$$y = \psi_1(s, \Pi, T),$$

comprend deux branches relatives aux états observables du fluide; l'une de ces branches, $\Psi_1 \Psi'_1$, se rapporte au mélange liquide; l'autre, $\phi_1 \phi'_1$, au mélange en vapeur; la première part du point Φ_1 , la seconde

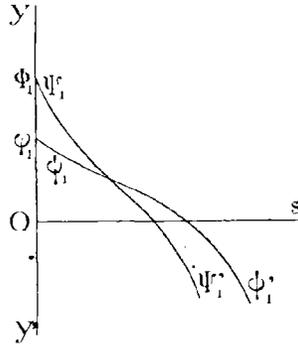


FIG. 13.

du point φ_1 , $O\Phi_1 = \Phi_1(\Pi, T)$, et $O\varphi_1 = \varphi_1(\Pi, T)$ étant respectivement le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π de l'unité de masse du fluide 1 pris à l'état de liquide pur ou à l'état de vapeur pure; ces deux branches descendent sans cesse de gauche à droite, en vertu des inégalités (9) et (9 bis).

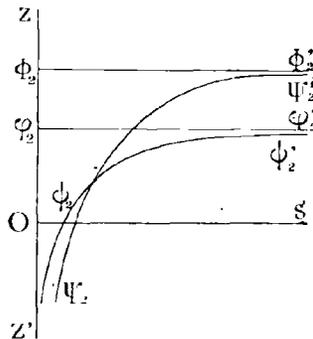


FIG. 14.

La ligne (fig. 14)

$$z = \psi_2(\Pi, T)$$

comprend, elle aussi, deux branches relatives aux états observables

du fluide; l'une de ces branches, $\Psi_2\Psi'_2$, se rapporte au mélange liquide; l'autre, $\psi_2\psi'_2$, au mélange en vapeur; lorsque s croît au-delà de toute limite, elles tendent respectivement vers les parallèles $\Phi_2\Phi'_2$ et $\varphi_2\varphi'_2$ à la droite Os ; $O\Phi_2 = \Phi_2(\Pi, T)$, et $O\varphi_2 = \varphi_2(\Pi, T)$ sont respectivement le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π de l'unité de masse du fluide 2 pris à l'état de liquide pur ou à l'état de vapeur pure; en vertu des inégalités (9) et (9 bis), les deux lignes $\Psi_2\Psi'_2$ et $\psi_2\psi'_2$ montent sans cesse de gauche à droite.

Outre ces branches, les deux lignes

$$\begin{aligned} y &= \psi_1(s, \Pi, T), \\ z &= \psi_2(s, \Pi, T) \end{aligned}$$

peuvent contenir certaines branches, fermées à distance finie ou infinie, qui se rapportent à l'état idéal de James Thomson.

TROISIÈME CAS. — *On mène une droite, parallèle à Os , qui rencontre seulement l'une des deux surfaces P, p .*

Pour fixer les idées, nous supposerons que la surface rencontrée soit la surface P ; s'il en était autrement, il suffirait, dans ce qui va suivre, d'invertir les mots liquide et vapeur.

Lorsque le point figuratif, décrivant la droite Os , rencontre la surface P , en un point d'ordonnée Σ , ou bien il sort de la région comprise entre les surfaces P, p , ou bien il y entre. Supposons, pour fixer les idées, que la première hypothèse soit vérifiée; les modifications à apporter à ce qui va suivre, dans le cas où il en serait autrement, sont faciles à apercevoir.

La parallèle à Os que l'on considère est donc, pour toutes les valeurs de s comprises entre 0 et Σ , dans la région de l'espace que limitent les surfaces P et p ; mais, pour les valeurs de s qui sont proches de 0, cette région de l'espace est toujours une région 1'-2'; donc, pour les valeurs de s comprises entre 0 et Σ , la ligne considérée traverse une région 1'-2'.

Lorsque cette ligne traverse la surface P , elle pénètre forcément dans la région 2' et, puisqu'elle ne rencontre plus aucune des surfaces P et p , pour toutes les valeurs de s qui surpassent Σ , elle se trouve tracée soit dans la région 2', soit dans la région 3'.

Donc, s variant de 0 à $+\infty$, le fluide peut être observé d'abord, pour les valeurs de s inférieures à Σ , à l'état de vapeur, puis, pour les valeurs de s qui surpassent Σ , soit à l'état de vapeur, soit à l'état de gaz; l'état observable ainsi caractérisé varie d'une manière continue avec s . En outre, lorsque s varie de 0 à Σ , le fluide peut être observé à

l'état liquide; il ne peut plus être observé à l'état liquide pour les valeurs de s qui surpassent Σ .

La ligne (fig. 15)

$$y = \psi_1(s, \Pi, T)$$

comprend deux branches relatives à des états observables du fluide.

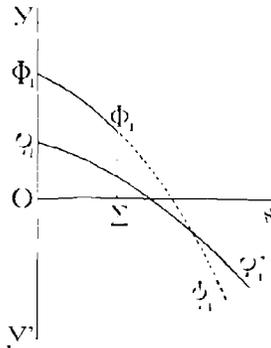


FIG. 15.

L'une de ces branches, $\varphi_1\psi_1'$, se rapporte au fluide pris à l'état de vapeur ou de gaz; elle part du point φ_1 , $O\varphi_1$ ayant le même sens que dans le cas précédent, descend sans cesse de gauche à droite, en vertu des égalités (9 bis) et (9 ter), et peut être suivie jusqu'à des valeurs de s surpassant toute limite.

L'autre branche, $\Phi_1\psi_1'$, se rapporte au fluide pris à l'état liquide; elle part du point Φ_1 , $O\Phi_1$ ayant le même sens que dans le cas précédent; en vertu de l'inégalité (9), elle descend sans cesse de gauche à droite jusqu'au point Φ_1' , d'abscisse Σ ; en ce point, elle s'arrête, mais est prolongée analytiquement par une branche $\Phi_1'\psi_1'$ de forme inconnue, qui peut être suivie jusqu'aux valeurs de s qui surpassent toute limite; cette branche $\Phi_1'\psi_1'$ se rapporte au mélange fluide pris à l'état idéal de James Thomson.

La ligne (fig. 16)

$$z = \psi_2(s, \Pi, T)$$

comprend également deux branches relatives à des états observables du fluide.

L'une de ces branches, $\psi_2\psi_2'$, se rapporte au fluide pris à l'état de vapeur ou de gaz; elle peut être suivie de $s = 0$ à $s = +\infty$; en vertu des inégalités (9 bis) et (9 ter), elle monte constamment de gauche

à droite; elle admet une asymptote $\varphi_2\varphi'_2$, parallèle à O_s , $O\varphi_2$ ayant le même sens que dans le cas précédent.

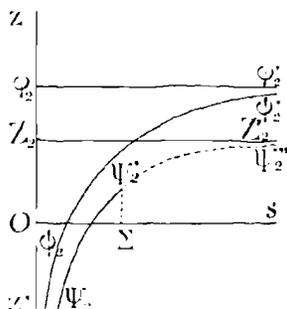


FIG. 16.

L'autre branche, $\Psi_2\Psi'_2$, se rapporte au fluide pris à l'état liquide; elle monte constamment de gauche à droite, en vertu des inégalités (9); elle ne peut être suivie que de $s = 0$ à $s = \Sigma$; elle s'arrête en un point Ψ'_2 , d'abscisse Σ . Au-delà de ce point, elle se prolonge analytiquement par une branche $\Psi'_2\Psi''_2$, qui se rapporte au fluide pris à l'état idéal de James Thomson; de cette dernière branche, nous ne savons rien, sinon qu'elle admet une asymptote $Z_2Z'_2$, parallèle à O_s .

QUATRIÈME CAS. — On mène une droite, parallèle à O_s , qui rencontre chacune des deux surfaces P, p . La partie de cette droite qui est comprise entre les surfaces P et p est tracée dans une région 1'-2'.

Soient Σ l'ordonnée du point de rencontre avec la surface P et σ l'ordonnée du point de rencontre avec la surface p ; pour fixer les idées, nous supposons Σ supérieur à σ ; s'il en était autrement, il suffirait, dans ce qui va suivre, d'intervertir les mots *liquide* et *vapeur*.

Lorsque s varie de σ à Σ , le fluide peut se présenter sous deux états observables homogènes, l'état liquide et l'état de vapeur; aux concentrations inférieures à σ , l'état de vapeur fait défaut, l'état liquide est seul observable; aux concentrations supérieures à Σ , l'état liquide fait défaut, l'état de vapeur est seul observable.

La courbe (fig. 17)

$$y = \psi_4(s, \Pi, T)$$

présente deux branches relatives à des états observables du fluide.

La branche relative à l'état liquide part du point Φ_1 , $O\Phi_1$ ayant le même sens que dans les cas précédents; en vertu des inégalités (9), elle descend constamment de gauche à droite et se poursuit jusqu'au point Φ'_1 , d'abscisse Σ .

La branche relative à l'état de vapeur, $\psi_1\psi_1'$, part du point ψ_1 , d'abscisse σ , descend constamment de gauche à droite, en vertu des égalités (9 bis) et peut être suivie jusqu'à des valeurs de s supérieures à toute limite.

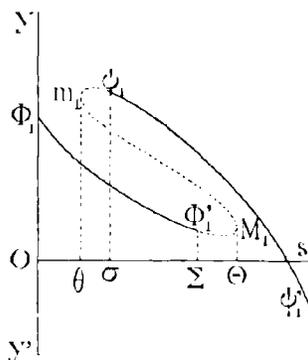


FIG. 17.

Les deux branches que nous venons de décrire ne peuvent représenter toute la courbe

$$y = \psi_1(s, \Pi, T),$$

où $\psi_1(s, \Pi, T)$ est une fonction analytique, uniforme ou non ; ces deux branches doivent se prolonger analytiquement l'une et l'autre par une courbe continue, avec ou sans branches infinies, qui se rapporte au fluide pris en l'état idéal de James Thomson ; de la forme de cette courbe, nous ne savons d'ailleurs rien ; nous l'avons tracée, sur la figure 17, en pointillé ; nous avons supposé qu'elle ne présentait pas de branches infinies, en sorte qu'elle passe par un point M_1 , d'abscisse Θ plus grande que toutes les autres ; Θ surpasse forcément Σ ; d'ailleurs, elle présente forcément un point m_1 , d'abscisse θ plus petite que toutes les autres ; θ est sûrement inférieur à σ .

La courbe (fig. 18)

$$x = \psi_2(s, \Pi, T)$$

présente deux branches relatives à des états observables du fluide.

La branche $\Psi_2\Psi_2'$, relative à l'état liquide, peut être suivie, depuis la valeur 0 de la concentration s , jusqu'au point Ψ_2' , d'abscisse Σ ; en vertu des inégalités (9), elle monte constamment de gauche à droite.

La branche $\psi_2\psi_2'$, relative à l'état de vapeur, part du point ψ_2 , d'abscisse σ ; en vertu des inégalités (9 bis), elle monte constamment de

gauche à droite; lorsque s croît au-delà de toute limite, elle tend vers une asymptote $\varphi_2\varphi'_2$, parallèle à Os ; $O\varphi_2$ a le même sens que dans les cas précédents.

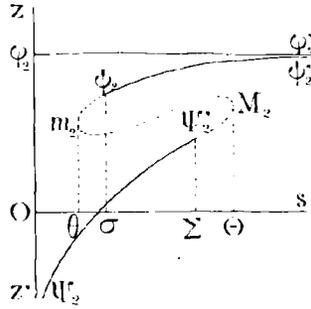


FIG. 18.

Ces deux branches sont reliées l'une à l'autre par un tracé analytique continu, avec ou sans branches infinies, qui se rapporte à l'état idéal de James Thomson; ce tracé, marqué en pointillé sur la figure 18, présente un point m_2 , d'abscisse θ plus petite que toutes les autres; s'il n'a pas de branches infinies, il présente un point M_2 d'abscisse Θ plus grande que toutes les autres.

CINQUIÈME CAS. — On mène une droite parallèle à Os , qui rencontre les deux surfaces P et p ; la partie de cette droite qui est comprise entre les deux surfaces P et p est tracée dans une région $4'$.

Soient Σ l'ordonnée de la rencontre avec la surface P et σ l'ordonnée de la rencontre avec la surface p ; supposons, pour fixer les idées, Σ supérieur à σ ; s'il en était autrement, il suffirait, dans ce qui va suivre, d'échanger les deux mots, *liquide* et *vapeur*.

Le fluide est observable sous le seul état de vapeur, pour les concentrations comprises entre 0 et σ ; il est observable sous le seul état liquide pour les concentrations comprises entre Σ et $+\infty$; pour les concentrations comprises entre σ et Σ , il n'est observable sous aucun état homogène.

La ligne (fig. 19)

$$y = \psi_1(s, \Pi, T)$$

présente deux branches relatives à des états réalisables du fluide.

L'une, la branche $\varphi_1\varphi'_1$, se rapporte à l'état de vapeur; elle part, pour $s = 0$, du point φ_1 , $O\varphi_1$ ayant le même sens que dans les cas précédents; elle descend sans cesse de gauche à droite, en vertu des inégalités (9 bis), et peut être suivie jusqu'au point φ'_1 , d'abscisse σ .

L'autre, la branche $\Psi_1\Psi'_1$, se rapporte à l'état liquide; elle part du point Ψ_1 , d'abscisse Σ ; en vertu des inégalités (9), cette branche descend sans cesse de gauche à droite; elle peut être suivie jusqu'aux valeurs de s qui surpassent toute limite.

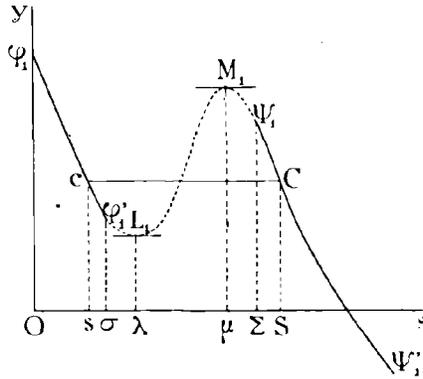


FIG. 19.

Les deux branches sont reliées l'une à l'autre par un tracé analytique continu, avec ou sans branches infinies, qui se rapporte à l'état idéal de James Thomson; nous aurons tout à l'heure à revenir sur ce tracé.

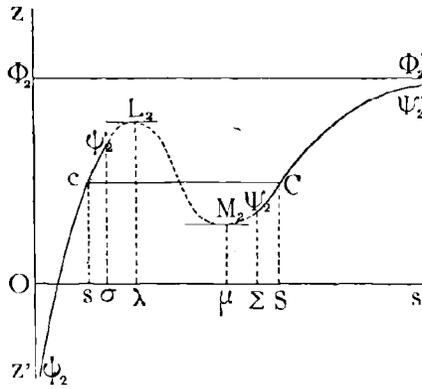


FIG. 20.

La ligne (fig. 20)

$$z = \psi_2(s, \Pi, T)$$

présente également deux branches relatives à des états réalisables du fluide.

L'une de ces branches, $\psi_2\psi'_2$, se rapporte à l'état de vapeur; elle peut être suivie pour les valeurs de la concentration comprise entre 0 et σ ; en vertu des inégalités (9 bis), elle monte constamment de gauche à droite; elle s'arrête au point ψ'_2 , d'abscisse σ .

L'autre branche, la branche $\Psi_2\Psi'_2$, se rapporte à l'état liquide; elle part d'un point Ψ_2 , d'abscisse Σ ; en vertu des inégalités (9), elle monte constamment de gauche à droite; lorsque s croît au-delà de toute limite, elle s'approche d'une asymptote $\Phi_2\Phi'_2$, parallèle à Os ; $O\Phi_2$ a le même sens que dans les deux cas précédents.

Ces deux branches sont reliées, du point ψ'_2 au point Ψ'_2 , par un tracé analytique continu, avec ou sans branches infinies, qui se rapporte à l'état idéal de James Thomson.

Un mélange dont la concentration *moyenne* est comprise entre σ et Σ ne peut, sous la pression Π et à la température T , être observé à l'état homogène; il ne peut être observé qu'à l'état hétérogène, partagé en une couche liquide de concentration supérieure à Σ et une couche de vapeur de concentration inférieure à σ ; parmi ces états hétérogènes, se trouvera forcément au moins un état d'équilibre, sans quoi ce système constituerait un *perpetuum mobile*; on peut donc, sous la pression Π et à la température T , observer, au moins d'une manière, le système en équilibre sous forme d'un mélange hétérogène partagé en deux couches: une couche liquide dont la concentration S surpasse Σ et une couche de vapeur dont la concentration s est inférieure à σ .

Or les deux concentrations S et s dont nous venons de parler vérifient les équations [Chapitre 1, équations (4)]

$$(11) \quad \begin{cases} F_1(S, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T), \\ F_2(S, \Pi, T) = f_2(s, \Pi, T). \end{cases}$$

La première de ces équations entraîne l'existence, sur la courbe

$$y = \psi_1(s, \Pi, T),$$

que représente la figure 19, de deux points de même ordonnée: l'un C , d'abscisse S , se trouve sur la branche $\Psi_1\Psi'_1$; l'autre c , d'abscisse s , se trouve sur la branche $\varphi_1\varphi'_1$.

La seconde équation (11) entraîne l'existence, sur la courbe

$$y = \psi_2(s, \Pi, T)$$

que représente la figure 20, de deux points de même ordonnée: l'un C ,

d'abscisse S , se trouve sur la branche $\Psi_2\Psi'_2$; l'autre c , d'abscisse s , se trouve sur la branche $\psi_2\psi'_2$.

De ces propositions découle cette première conséquence :

Le point Ψ'_1 , d'abscisse Σ , sur la première courbe, a une ordonnée plus grande que le point φ'_1 , d'abscisse σ ; le point Ψ_2 , d'abscisse Σ , sur la seconde courbe a une ordonnée plus petite que le point ψ'_2 , d'abscisse σ .

Si, à ces propositions, nous joignons l'hypothèse que les parties des deux courbes

$$\begin{aligned} y &= \psi_1(s, \Pi, T), \\ z &= \psi_2(s, \Pi, T) \end{aligned} .$$

qui se rapportent à l'état idéal de James Thomson n'ont pas de branches infinies, nous pouvons énoncer les propositions suivantes :

Chacune des deux portions de courbe dont nous venons de parler admet au moins un point d'ordonnée maximum et un point d'ordonnée minimum.

Il est d'ailleurs clair, par l'identité (8), que tout point L_1 d'ordonnée minimum sur la première courbe correspond à un point L_2 d'ordonnée maximum sur la seconde courbe, ces deux points ayant même abscisse λ ; que tout point M_1 d'ordonnée maximum sur la première courbe correspond à un point M_2 d'ordonnée minimum sur la seconde courbe, ces deux points ayant même abscisse μ .

En tout point d'ordonnée maximum ou minimum sur la première courbe, $\frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s}$ s'annule en changeant de signe; en tout point d'ordonnée maximum ou minimum sur la seconde courbe, $\frac{\partial \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ s'annule en changeant de signe; nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

Il existe des valeurs des variables s, Π, T , pour lesquelles on a les inégalités

$$(12) \quad \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0, \quad \frac{\partial \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0.$$

D'ailleurs, en vertu de l'identité (8), chacune de ces inégalités entraîne l'autre.

D'après ce que nous avons vu au Livre VI, Chapitre I, § 6 (Tome III, p. 40), si l'état de James Thomson était un état réel du mélange fluide, les inégalités (12) entraîneraient la conséquence suivante : *L'état de James Thomson est, dans certains cas, un état instable pour un mélange homogène*; la diffusion tend à en détruire l'homogénéité. Mais l'état de

James Thomson étant un état purement idéal, dont les propriétés servent simplement à énoncer certains faits algébriques, c'est dans un sens symbolique, et comme équivalente aux inégalités (12), que devra être prise la proposition précédente.

Des considérations analogues aux précédentes peuvent être développées lorsque l'on prend pour Π et T des valeurs qui correspondent à notre quatrième cas, pourvu que, sous la pression Π , à la température T , le mélange puisse subsister en équilibre sous forme de deux couches, l'une à l'état liquide, l'autre à l'état de vapeur, les concentrations de ces deux couches ayant des valeurs convenablement choisies.

L'analogie entre les propriétés que présente, dans notre cinquième cas, la courbe

$$y = \psi_4(s, \Pi, T)$$

et les propriétés de l'isotherme théorique d'Andrews et de James Thomson, dans le cas d'un fluide unique (Tome II, p. 175), apparaît déjà par ce qui précède; les deux paragraphes qui vont suivre marqueront plus nettement encore cette analogie.

§ 6. — *Propriétés de la ligne critique. — Théorème analogue au théorème de Sarrau.*

Nous allons nous proposer d'étudier de plus près les propriétés de la ligne critique³; dans ce but, nous nous appuierons sur deux nouvelles hypothèses, dont voici la première :

HYPOTHÈSE VI. — *Tous les points, compris entre la surface P et la surface p , qui sont infiniment voisins d'un point K de la ligne critique K_1K_2' se projettent, en général, sur le plan $TO\Pi$, d'un même côté de la ligne K_1K_2 , projection, sur le même plan $TO\Pi$, de la ligne K_1K_2' .*

Cette hypothèse peut être inexacte pour certaines positions exceptionnelles du point K sur la ligne critique.

Cette hypothèse entraîne une conséquence importante.

Soit Ox, Oy, Oz , un système de coordonnées rectangulaires et soit

$$z = f(x, y),$$

où $f(x, y)$ désigne une fonction multiforme de x et de y , l'équation d'une certaine surface. Soient : L une ligne du plan $z = 0$, P un point de la ligne L et $M(x, y, z = 0)$ un point du plan $z = 0$, infiniment voisin du

point P, mais non situé sur la ligne L ; menons, par ce point, une parallèle à Oz ; cette droite rencontrera, en général, la surface considérée en un certain nombre de points ; soient x_1, x_2, \dots , les valeurs de x qui correspondent à ces points.

Soit M' ($x', y', z' = 0$) un autre point du plan $z = 0$, infiniment voisin du point P, mais situé de l'autre côté de la ligne L par rapport au point M. Par le point M' menons une parallèle à Oz ; elle rencontrera la surface considérée en un certain nombre de points ; soient x'_1, x'_2, \dots , les valeurs de x qui correspondent à ces points.

En général, les valeurs

$$x_1, x_2, \dots$$

d'une part et les valeurs

$$x'_1, x'_2, \dots$$

d'autre part, sont en même nombre et se correspondent deux à deux de telle manière que deux valeurs correspondantes soient infiniment voisines l'une de l'autre.

Si cette proposition est fautive pour tout point P de la ligne L, ou n'est vraie que pour certaines positions isolées du point P sur la ligne L, on dit que la ligne L fait partie du contour apparent, sur le plan $z = 0$, de la surface considérée.

D'après cette définition, l'hypothèse VI entraîne la conséquence suivante :

La projection $K_1 K_2$ de la ligne critique sur le plan TOII fait partie du contour apparent, sur le plan TOII, de la surface \mathfrak{P} que forment, par leur ensemble, les deux surfaces P et p.

Notre seconde hypothèse sera la suivante :

HYPOTHÈSE VII. — Soit $K[\delta, \Theta(\delta), \mathcal{Q}(\delta)]$ un point de la ligne critique ; soient ϖ, τ des valeurs de Π et de T , infiniment voisines de $\mathcal{Q}(\delta), \Theta(\delta)$, et choisies de telle sorte que la ligne $\Pi = \varpi, T = \tau$, rencontre les deux surfaces P, p, au voisinage du point K. Sous la pression ϖ , à la température τ , on peut observer un mélange en équilibre formé de deux couches : une couche liquide de concentration S et une couche de vapeur de concentration s ; lorsque ϖ, τ , tendent respectivement vers \mathcal{Q}, Θ , les concentrations S et s tendent toutes deux vers δ .

L'hypothèse VII est une conséquence de l'hypothèse VI dans le cas où la région de l'espace comprise entre les surfaces P, p, et qui confine à la ligne critique, est une région 4' ; mais elle constitue une hypothèse nouvelle dans le cas où cette région est une région 1'-2', ce qui a toujours lieu pour les valeurs très petites ou très grandes de s .

Ces hypothèses posées, traçons, sur le plan $s = 0$, la projection K_1K_2 de la ligne critique; soit $h(\Theta, \mathcal{P}, s = 0)$ un point de cette ligne K_1K_2 , projection d'un point $K(\Theta, \mathcal{P}, s)$ de la ligne critique.

Prenons un point $M(\varpi, \tau, s = 0)$, sur le plan $s = 0$, au voisinage du point h . Ce point peut être situé d'un côté ou de l'autre de la ligne K_1K_2 .

Si le point M est situé d'un certain côté de la ligne K_1K_2 , que nous nommerons le *premier côté*, la ligne $\Pi = \varpi, T = \tau$ rencontrera les deux surfaces P et p au voisinage du point K , la première en un point d'ordonnée Σ , la seconde en un point d'ordonnée σ ; Σ, σ , sont deux quantités, infiniment voisines l'une de l'autre, qui tendent vers la limite commune s lorsque le point M tend vers le point h . De plus, il existe une valeur S et une valeur s , infiniment voisines l'une de l'autre et de s , telles que l'on ait

$$(11 \text{ bis}) \quad \begin{cases} F_1(S, \varpi, \tau) = f_1(s, \varpi, \tau), \\ F_2(S, \varpi, \tau) = f_2(s, \varpi, \tau). \end{cases}$$

Proposons-nous de tracer la ligne

$$y = \psi_1(s, \varpi, \tau)$$

pour les valeurs de s voisines de $s^{(1)}$. Deux cas sont à distinguer, selon que la région comprise entre les surfaces P, p , au voisinage de la portion considérée de la ligne critique, est une région 1'-2' ou bien une région 4'.

PREMIER CAS. — *La région comprise entre les surfaces P, p , au voisinage du point K , est une région 1'-2'.*

Supposons, pour fixer les idées, que Σ surpasse σ ; s'il en était autrement il suffirait, dans ce que nous allons dire, d'intervertir les mots liquide et vapeur.

La courbe (fig. 21)

$$y = \psi_1(s, \Pi, T)$$

présente, pour les valeurs de s voisines de s , deux branches relatives à des états observables du fluide; la branche $\Psi_1\Psi_1'$, qui existe pour les concentrations inférieures à Σ et s'arrête pour $s = \Sigma$, se rapporte à l'état liquide; la branche $\psi_1\psi_1'$, qui existe pour les concentrations supérieures à σ , mais s'arrête pour $s = \sigma$, se rapporte à la vapeur; ces deux branches sont reliées l'une à l'autre par un tracé continu qui

(1) On remarquera que toutes les considérations qui vont suivre sont indépendantes de la supposition introduite au paragraphe précédent pour simplifier la discussion.

se rapporte à l'état de James Thomson; nous admettons que ce tracé n'a pas de branches infinies.

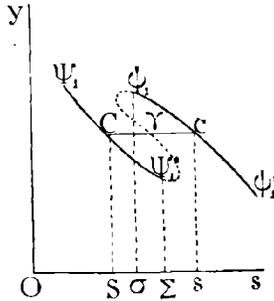


FIG. 21.

En vertu de la première équation (11 bis), il existe sur la branche $\Psi_1\Psi_1'$ un point C , infiniment voisin du point Ψ_1' , et sur la branche $\Psi_1''\Psi_1'''$ un point c , infiniment voisin du point Ψ_1'' , qui ont la même ordonnée; la ligne Cc , parallèle à Os , ne peut manquer de rencontrer la branche de courbe qui se rapporte à l'état de James Thomson, au moins en un point γ , situé entre C et c .

DEUXIÈME CAS. — La région comprise entre les surfaces P , p , au voisinage du point K , est une région V' .

Supposons encore, pour fixer les idées, que Σ surpasse σ , quitte à intervertir les mots liquide et vapeur s'il en était autrement.

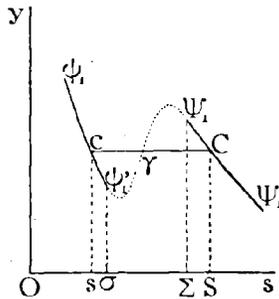


FIG. 22.

La courbe (fig. 22)

$$y = \psi_1(s, H, T)$$

présente, pour les valeurs de s voisines de s , deux branches relatives

à des états observables du fluide; la branche $\psi_1\psi'_1$, qui existe pour les concentrations inférieures à σ et s'arrête pour $s = \sigma$, se rapporte à la vapeur; la branche $\Psi_1\Psi'_1$, qui existe seulement pour les concentrations supérieures à Σ , se rapporte au liquide; ces deux branches sont reliées l'une à l'autre par un tracé continu qui se rapporte à l'état de James Thomson; nous admettons que ce tracé n'a pas de branches infinies.

En vertu de la première équation (11 bis), il existe sur la branche $\psi_1\psi'_1$ un point c , infiniment voisin du point ψ'_1 , et sur la branche $\Psi_1\Psi'_1$ un point C , infiniment voisin du point Ψ_1 , qui ont la même ordonnée. La droite cC , parallèle à Os , ne peut manquer de rencontrer la branche de courbe qui se rapporte à l'état de James Thomson, au moins en un point γ , situé entre C et c .

L'analyse de ces deux cas permet d'énoncer la proposition suivante :

Si le point M ($T = \tau$, $\Pi = \varpi$, $s = 0$), voisin de la ligne K_1K_2 , est situé du premier côté de cette ligne, on peut, dans le plan sOy , mener une ligne parallèle à Os et infiniment voisine de la ligne

$$y = \psi_1(S, \mathcal{E}, \Theta),$$

qui ait, avec la ligne

$$y = \psi_1(s, \varpi, \tau),$$

au moins trois rencontres infiniment voisines du point γ_1 dont les coordonnées sont

$$\begin{aligned} s &= \delta, \\ y &= \psi_1(\delta, \mathcal{E}, \Theta). \end{aligned}$$

Supposons maintenant que le point M ($\Pi = \varpi$, $T = \tau$, $s = 0$), infiniment voisin du point h , se trouve du second côté de la ligne K_1K_2 . La ligne, parallèle à Os , $\Pi = \varpi$, $T = \tau$, sera, au voisinage du point K , c'est-à-dire pour les valeurs de s voisines de δ , à l'extérieur de l'espace compris entre les surfaces P, p ; tout point de cette ligne, infiniment voisin du point K , correspond à un et un seul état observable du fluide. La ligne (fig. 23)

$$y = \psi_1(s, \varpi, \tau)$$

se compose, au voisinage du point

$$\begin{aligned} s &= \delta, \\ y &= \psi_1(\delta, \mathcal{E}, \Theta), \end{aligned}$$

d'une seule branche de courbe qui, en vertu des égalités (9), (9 bis), (9 ter), descend constamment de gauche à droite. On peut donc énoncer la proposition suivante :

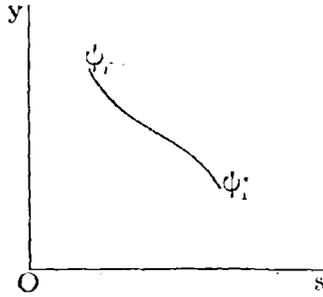


FIG. 23.

Si le point M ($T = \tau$, $\Pi = \varpi$, $s = 0$), voisin de la ligne K_1K_2 , est situé du second côté de cette ligne, toute ligne du plan SOy , parallèle à Os et infiniment voisine de la ligne

a, avec la ligne

$$y = \psi_1(s, \varphi, \Theta),$$

$$y = \psi_1(s, \varpi, \tau),$$

une et une seule rencontre infiniment voisine du point γ_1 dont les coordonnées sont

$$s = s,$$

$$y = \psi_1(s, \varphi, \Theta).$$

Si l'on fait varier ϖ et τ , la fonction $\psi_1(s, \varpi, \tau)$ varie d'une manière continue ; la courbe

$$y = \psi_1(s, \varpi, \tau)$$

se déplace et se déforme d'une manière continue. D'ailleurs on peut, en faisant varier ϖ et τ d'une manière continue, faire passer le point M d'un côté à l'autre de la courbe K_1K_2 , en traversant la position k . Les deux propositions précédentes entraînent donc celle-ci :

La courbe

$$y = \psi_1(s, \varphi, \Theta)$$

a, avec la droite, parallèle à Os ,

$$y = \psi_1(s, \varphi, \Theta),$$

au moins trois rencontres confondues au point χ_1 , dont les coordonnées sont

$$\begin{aligned} s &= s_1, \\ y &= \psi_1(s, \mathcal{F}, \Theta). \end{aligned}$$

Cette proposition peut encore s'énoncer ainsi:

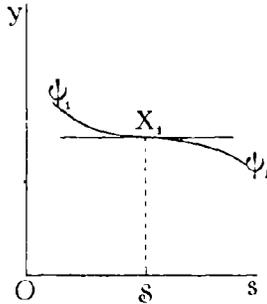


FIG. 24.

Le point χ_1 (fig. 24) dont les coordonnées sont

$$\begin{aligned} s &= s_1, \\ y &= \psi_1(s, \mathcal{F}, \Theta) \end{aligned}$$

est, en général, pour la ligne

$$y = \psi_1(s, \mathcal{F}, \Theta),$$

un point d'inflexion où la tangente est parallèle à Ox .

On établirait de même la proposition suivante:

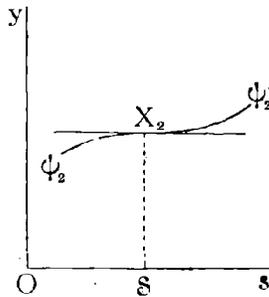


FIG. 25.

Le point χ_2 (fig. 25) dont les coordonnées sont

$$\begin{aligned} s &= s_1, \\ x &= \psi_2(s, \mathcal{F}, \Theta) \end{aligned}$$

est, en général, pour la ligne

$$z = \psi_2(s, \mathcal{P}, \Theta),$$

un point d'inflexion où la tangente est parallèle à Oz .

Ces deux théorèmes sont d'ailleurs conséquence l'un de l'autre ; le premier s'exprime par les égalités

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial s} \psi_1(s, \mathcal{P}, \Theta) = 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial s^2} \psi_1(s, \mathcal{P}, \Theta) = 0. \end{cases}$$

Le second s'exprime par les égalités

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial s} \psi_2(s, \mathcal{P}, \Theta) = 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial s^2} \psi_2(s, \mathcal{P}, \Theta) = 0. \end{cases}$$

En vertu de l'identité

$$(8) \quad \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0$$

et de l'identité

$$\frac{\partial^2 \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s^2} + s \frac{\partial^2 \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s^2} + \frac{\partial \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

qui s'en déduit par différentiation, il est clair que les égalités (12) entraînent les égalités (13) et réciproquement.

On voit, par les égalités (12), que la température critique $\Theta(s)$ et la pression critique $\mathcal{P}(s)$, relatives à une valeur déterminée de la concentration s , seront les valeurs de T et de Π que l'on obtiendra en résolvant les équations

$$(12 \text{ bis}) \quad \begin{cases} \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0, \\ \frac{\partial^2 \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = 0. \end{cases}$$

Ces équations (12 bis) sont donc les équations de la ligne critique.

On remarquera l'analogie qui existe entre cette manière de déter-

miner la ligne critique et la méthode qui découle du théorème de M. E. Sarrau, pour déterminer les éléments critiques d'un fluide unique (Tome II, p. 178 et p. 186).

§ 7. — *Théorème analogue au théorème de Maxwell.*

Supposons que, sous la pression Π , à la température T , on puisse observer en équilibre un système hétérogène formé d'un mélange liquide de concentration S et d'une vapeur mixte de concentration s . Ces concentrations vérifieront les équations

$$(11) \quad \begin{cases} F_1(S, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T), \\ F_2(S, \Pi, T) = f_2(s, \Pi, T). \end{cases}$$

La courbe

$$(14) \quad y = \psi_1(s, \Pi, T)$$

présente une branche relative à l'état liquide du système et une branche relative à l'état de vapeur ; la première porte un point C , d'abscisse S et d'ordonnée H , la seconde un point c , d'abscisse s et d'ordonnée h . La première équation (11) peut s'écrire

$$(15) \quad H = h.$$

Supposons que la pression Π et la température T correspondent soit au quatrième cas, soit au cinquième cas, distingués au § 5. Les branches de la courbe (14) qui se rapportent aux états réalisables du fluide ne sont pas illimitées ; la branche relative à l'état liquide s'arrête en un point Ψ_1 , d'abscisse Σ ; la branche relative à la vapeur s'arrête en un point ψ_1 , d'abscisse σ .

Les deux branches de courbe dont nous venons de parler sont reliées l'une à l'autre par un tracé continu qui va du point Ψ_1 au point ψ_1 et se rapporte à l'état de James Thomson ; nous admettrons que ce trajet n'a pas de branches infinies.

Ces suppositions vont nous permettre d'écrire autrement la seconde équation (11).

Supposons que l'on aille du point C au point c en suivant la ligne Cc qui, d'après l'égalité (15), est parallèle à Os ; que l'on aille ensuite du point c au point ψ_1 , de celui-ci au point Ψ_1 , et enfin du point Ψ_1 au point C , en suivant, sur la ligne (14), un trajet qui se rapporte d'abord

à l'état de vapeur, puis à l'état idéal de James Thomson, enfin à l'état liquide. On a ainsi parcouru un cycle fermé, plus ou moins compliqué; les diverses boucles de ce cycle enveloppent des aires que nous affecterons de signes suivant les règles en usage dans le calcul intégral; soit \mathfrak{A} la somme algébrique de ces aires; nous aurons

$$\mathfrak{A} = \int y ds,$$

l'intégrale étant une intégrale curviligne étendue au parcours $Cc\psi_1\Psi_1C$.

En vertu des égalités (14) et (15), cette égalité pourra s'écrire

$$(16) \quad \mathfrak{A} = H(s - S) + \int_{c\psi_1\Psi_1C} \psi_1(s, \Pi, T) ds.$$

Mais une intégration par parties donne

$$\int_{c\psi_1\Psi_1C} \psi_1(s, \Pi, T) ds = [s\psi_1(s, \Pi, T)]_c^C - \int_{c\psi_1\Psi_1C} s \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds,$$

égalité que l'égalité (15) transforme en

$$\int_{c\psi_1\Psi_1C} \psi_1(s, \Pi, T) ds = H(S - s) - \int_{c\psi_1\Psi_1C} s \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

L'égalité (16) devient donc

$$\mathfrak{A} = - \int_{c\psi_1\Psi_1C} s \frac{\partial \psi_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

L'identité (8) permet de la transformer en

$$\mathfrak{A} = \int_{c\psi_1\Psi_1C} \frac{\partial \psi_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds = F_2(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T).$$

La seconde égalité (11) peut donc s'écrire

$$(17) \quad \mathfrak{A} = 0.$$

L'aire enveloppée par le cycle fermé $Cc\psi_1\Psi_1C$, dont les diverses parties sont affectées de signes selon les conventions du calcul intégral, est égale à 0.

Il y a une analogie évidente entre la proposition que nous venons de démontrer et le théorème, dû à Maxwell, qui fixe la tension de vapeur saturée d'un fluide unique à une température donnée (Tome II, p. 183).

Pour démontrer ce théorème, nous nous sommes, avec intention, passé de toute figure, afin que la portée n'en paraisse pas restreinte à une disposition particulière de la figure employée ; on peut, sans inconvénient, l'éclaircir par une application particulière.

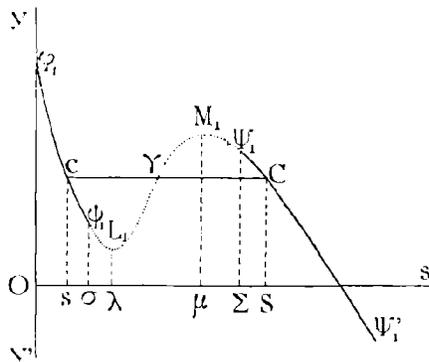


Fig. 26.

Imaginons que la pression Π et la température T considérées correspondent à notre cinquième cas ; imaginons, en outre, que la courbe (14) ait la forme la plus simple possible, chaque valeur de s correspondant à une seule valeur de y , y admettant un seul minimum λL_1 (fig. 26) et un seul maximum μM_1 .

Le cycle $Cc\psi_1\Psi_1C$ est composé de deux boucles. L'une de ces deux boucles, la boucle $C\gamma M_1\Psi_1C$, enveloppe une aire A que les conventions du calcul intégral affectent du signe $+$; l'autre boucle, la boucle $\gamma c\psi_1 L_1\gamma$, enveloppe une aire B que les conventions du calcul intégral affectent du signe $-$; on a donc ici

$$\mathcal{A} = A - B$$

et l'égalité (18) devient

$$A = B.$$

§ 8. — *Retour aux théorèmes de Gibbs et de Kononow.*

Est-il possible, sous la pression Π et à la température T , d'observer une couche liquide en équilibre avec une couche de vapeur de même concentration? Pour qu'il en soit ainsi, il faut que le point C et le point c coïncident; la partie de la courbe (14) qui se rapporte à l'état liquide et la partie de la même courbe qui se rapporte à l'état de vapeur doivent se couper en un point C ; le circuit fermé $C\psi_1\Psi_1C$ devra entourer une aire \mathfrak{A} égale à 0. La forme la plus simple que l'on puisse attribuer à ce circuit est celle d'un contour formé de deux boucles, l'une dextrorsum, l'autre sinistrorsum, entourant des aires égales; c'est une forme de ce genre que présente la figure 27.

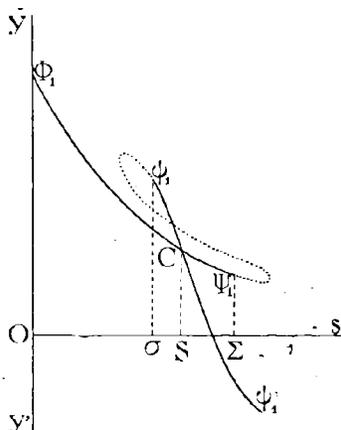


FIG. 27.

Supposons que, sous la pression Π , cette condition soit réalisée à la température τ , et cherchons ce qui adviendra pour les températures T infiniment voisines de τ , sous la même pression Π .

Les deux branches de la courbe (14) qui se rapportent l'une à l'état liquide, l'autre à l'état de vapeur, se coupent sous la pression Π , à la température τ ; elles se coupent encore certainement sous la pression Π , à toute température T infiniment voisine de τ ; soit I leur point d'intersection. Nous savons, en outre, que ces deux branches de courbe descendent de gauche à droite.

Imaginons, pour fixer les idées, qu'à la température τ et aux tempé-

ratures voisines de τ la disposition de ces deux courbes soit celle qu'indiquent les figures 27 et 28; on verrait aisément ce qu'il y aurait à modifier dans ce qui va suivre si la disposition était différente.

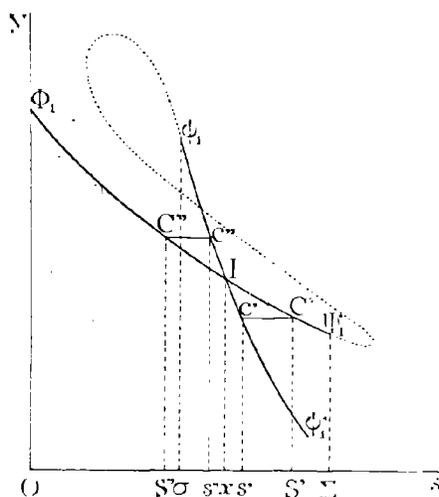


FIG. 28.

L'aire $I\Psi_1I$, dont les diverses parties sont affectées de signes selon les conventions du calcul intégral, est, pour une valeur donnée de la pression Π , une fonction de la température T , $a(T)$. Lorsque $T = \tau$, cette fonction s'annule :

$$a(\tau) = 0.$$

En général, la température τ séparera les températures voisines en deux groupes: les températures du *premier groupe*, pour lesquelles on a l'inégalité

$$(18) \quad a(T) < 0,$$

et les températures du *second groupe*, pour lesquelles on a l'inégalité

$$(18 \text{ bis}) \quad a(T) > 0.$$

Considérons, tout d'abord, une *température du premier groupe*. Menons, au-dessous du point I , une parallèle $C'e'$ à Os , telle que l'aire du triangle $C'e'I$ soit égale, en valeur absolue, à $a(T)$, et que les points C' , e' se trouvent respectivement sur les branches $I\Psi_1$, $I\Psi_1'$, qui se

rappellent aux états observables du fluide ; cette condition pourra toujours être réalisée ; car, pour les températures T voisines de τ , la valeur absolue de $a(T)$ est infiniment petite, tandis que la branche $I\psi_1$ est illimitée et que la branche $I\psi_1$ a une longueur finie.

Évaluons l'aire enveloppée par le cycle $C'c'I\psi_1\psi_1IC'$, c'est-à-dire l'aire \mathfrak{A} . Cette aire se compose :

1° De l'aire $a(T)$;

2° De l'aire du triangle $C'c'I$, affectée du signe — ; pour une température du premier groupe, cette aire a pour valeur — $a(T)$.

Nous avons donc l'égalité

$$(19) \quad \mathfrak{A} = a(T) - a(T) = 0.$$

Par conséquent, si l'on désigne par S' , s' , les abscisses respectives des points C' , c' , un système formé d'une couche liquide de concentration S' et d'une couche de vapeur de concentration s' est en équilibre sous la pression Π , à la température T .

Menons de même, au-dessus du point I , une parallèle à Os , rencontrant la branche $I\psi_1$ au point C'' et la branche $I\psi_1$ au point c'' , et telle que l'aire du triangle $C''c''I$ soit égale en valeur absolue à $a(T)$. Si nous désignons par S'' et s'' les abscisses respectives des points C'' , c'' , un système formé d'une couche liquide de concentration S'' et d'une couche de vapeur de concentration s'' est en équilibre sous la pression Π , à la température T .

En résumé, si T désigne une température du premier groupe, infiniment voisine de la température τ , le système peut, sous la pression Π , à la température τ , présenter deux formes distinctes d'équilibre hétérogène, toutes deux infiniment voisines de l'équilibre hétérogène qu'il présente sous la pression Π , à la température τ :

1° Une couche liquide de concentration S' et une couche de vapeur de concentration s' ;

2° Une couche liquide de concentration S'' et une couche de vapeur de concentration s'' .

On remarquera, en outre, que les concentrations S' , s' sont toutes deux inférieures et les concentrations S'' , s'' toutes deux supérieures à la concentration x , abscisse du point I , pour laquelle on a

$$f_1(x, \Pi, T) = F_1(x, \Pi, T).$$

Considérons maintenant une température du second groupe. Menons

une parallèle à O_s , infiniment voisine du point I, située au-dessous du point I, rencontrant la branche $\Phi_1\Psi_1$ en un point C, et la branche $\psi_1\psi'_1$ en un point c. Évaluons l'aire \mathcal{A} enveloppée par le circuit fermé $CcI\psi_1\Psi_1C$. Cette aire peut se décomposer en deux autres :

- 1° L'aire $a(T)$, qui est positive;
- 2° L'aire du triangle CcI , affectée du signe $+$.

Somme de deux quantités positives, l'aire \mathcal{A} ne peut être égale à 0.

Si la ligne Cc , au lieu d'être menée au-dessous du point I, avait été menée au dessus, on montrerait de même que l'aire \mathcal{A} ne peut être égale à 0.

En résumé, si T désigne une température du second groupe, infiniment voisine de la température τ , le système ne peut, sous la pression Π et à la température T , présenter aucun état d'équilibre hétérogène infiniment voisin de celui qu'il présente sous la pression Π , à la température τ .

En comparant les deux propositions que nous venons de démontrer, nous parvenons au théorème suivant :

Considérons un système maintenu sous une pression invariable Π ; supposons qu'à la température τ le système en équilibre soit partagé en deux couches, l'une à l'état liquide, l'autre à l'état de vapeur, ayant toutes deux la même concentration; parmi les températures où le système en équilibre peut être partagé en deux couches, l'une à l'état liquide, l'autre à l'état de vapeur, la température τ est une température maximum ou une température minimum.

Ce théorème est le *second théorème de Gibbs et de Kononow* (Chapitre 1, § 5). Il est bien clair que l'on pourrait retrouver, par une méthode analogue, le *premier théorème de Gibbs et de Kononow*. (Chapitre 1, § 4). Ces deux théorèmes se relient ainsi, d'une manière très naturelle, aux principes sur la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux dans les mélanges de deux corps.

§ 9. — La surface ψ de van der Waals.

Nous avons vu au § 2 que le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du fluide mixte de concentration σ , de volume spécifique v , de température T , était une fonction $\gamma(\sigma, v, T)$, analytique et uniforme pour toutes les valeurs de σ, v, T , qui correspondent soit à

l'état gazeux, soit à l'état de vapeur, soit à l'état liquide, soit enfin à l'état idéal de James Thomson.

Pouvons-nous, à la température T , sous la pression II , observer en équilibre un mélange double, l'une des couches ayant le volume spécifique U et la concentration S , l'autre le volume spécifique u et la concentration s ?

Soient $M = M_1 + M_2$ la masse de la première couche et $m = m_1 + m_2$ la masse de la seconde couche.

Le volume total du système est

$$V = (M_1 + M_2) U + (m_1 + m_2) u$$

et le potentiel thermodynamique interne est

$$\mathcal{F} = (M_1 + M_2) \gamma(S, U, T) + (m_1 + m_2) \gamma(s, u, T).$$

En toute modification virtuelle du système, on a

$$\begin{aligned} dM_1 + dm_1 &= 0, \\ dM_2 + dm_2 &= 0 \end{aligned}$$

et, par conséquent, en toute modification isothermique virtuelle,

$$(24) \quad dV = (M_1 + M_2) dU + (m_1 + m_2) du + (U - u)(dM_1 + dM_2).$$

$$(25) \quad d\mathcal{F} = [\gamma(S, U, T) - \gamma(s, u, T)](dM_1 + dM_2) \\ + (M_1 + M_2) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} dS + (m_1 + m_2) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} ds \\ + (M_1 + M_2) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial U} dU + (m_1 + m_2) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial u} du.$$

Mais les égalités

$$S = \frac{M_2}{M_1}, \quad s = \frac{m_2}{m_1}$$

donnent

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} dS &= \frac{1}{M_1} (dM_2 - S dM_1), \\ ds &= \frac{1}{m_1} (dm_2 - s dm_1). \end{aligned} \right.$$

Nous voyons alors, en vertu des égalités (24) et (25), que l'on pourra

écrire, en toute modification isothermique virtuelle,

$$\begin{aligned}
 (27) \quad d\mathcal{F} + \Pi dV = & \left[\gamma(S, U, T) - S(1 + S) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + \Pi U \right. \\
 & \left. - \gamma(s, u, T) + s(1 + s) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} - \Pi u \right] dM_1 \\
 & + \left[\gamma(S, U, T) + (1 + S) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + \Pi U \right. \\
 & \left. - \gamma(s, u, T) - (1 + s) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} - \Pi u \right] dM_2 \\
 & + (M_1 + M_2) \left[\frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial U} + \Pi \right] dU \\
 & + (m_1 + m_2) \left[\frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial u} + \Pi \right] du.
 \end{aligned}$$

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que l'on ait

$$d\mathcal{F} + \Pi dV = 0$$

quels que soient dM_1 , dM_2 , dU , du , ce qui donne les égalités suivantes :

$$(28) \quad \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial U} - \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial u} = -\Pi,$$

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned}
 & \gamma(S, U, T) - S(1 + S) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + \Pi U \\
 & - \gamma(s, u, T) + s(1 + s) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} - \Pi u = 0, \\
 & \gamma(S, U, T) + (1 + S) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + \Pi U \\
 & - \gamma(s, u, T) - (1 + s) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} - \Pi u = 0.
 \end{aligned} \right.$$

Nous voyons sans peine que les résultats que nous venons d'obtenir peuvent s'énoncer comme suit :

Pour qu'à la température T la couche de concentration S et de volume spécifique U puisse être en équilibre avec la couche de concentration s et de volume spécifique u , il faut et il suffit que l'on ait les trois égalités

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned}
 & \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial U} = \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial u}, \\
 & (1 + S)^2 \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} = (1 + s)^2 \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s}, \\
 & \gamma(S, U, T) + (1 + S) \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} - U \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial U} \\
 & = \gamma(s, u, T) + (1 + s) \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} - u \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial u}.
 \end{aligned} \right.$$

La pression Π sous laquelle l'équilibre a lieu est alors donnée, en vertu des égalités (28), par la valeur commune de $-\frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial U}$ et de $\frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial u}$.

Effectuons maintenant, avec M. van der Waals⁽¹⁾, un changement de variables.

μ_1, μ_2 , étant les masses des fluides 1 et 2 que renferme un mélange homogène, nous substituerons à la variable $\sigma = \frac{\mu_2}{\mu_1}$ la variable $\xi = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2}$; ces deux variables seront liées par l'égalité

$$(31) \quad \sigma = \frac{1}{\xi} - 1, \quad \text{ou } \xi = \frac{1}{1 + \sigma}.$$

La fonction $\gamma(\sigma, v, T)$ se transforme en une fonction de ξ, v, T , $\psi(\xi, v, T)$, et l'on a

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma(\sigma, v, T) = \psi(\xi, v, T), \\ \frac{\partial \gamma(\sigma, v, T)}{\partial v} = \frac{\partial \psi(\xi, v, T)}{\partial v}, \\ \frac{\partial \gamma(\sigma, v, T)}{\partial \sigma} = \frac{\partial \psi(\xi, v, T)}{\partial \xi} \frac{d\xi}{d\sigma} = -\frac{1}{(1 + \sigma)^2} \frac{\partial \psi(\xi, v, T)}{\partial \xi}. \end{array} \right.$$

En vertu des égalités (31) et (32), les conditions d'équilibre (30) deviennent, en désignant par x, X , les valeurs de ξ qui correspondent aux valeurs s, S , de σ :

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi(X, U, T)}{\partial U} = \frac{\partial \psi(x, u, T)}{\partial u}, \\ \frac{\partial \psi(X, U, T)}{\partial X} = \frac{\partial \psi(x, u, T)}{\partial x}, \\ \psi(X, U, T) - X \frac{\partial \psi(X, U, T)}{\partial X} - U \frac{\partial \psi(X, U, T)}{\partial U} \\ = \psi(x, u, T) - x \frac{\partial \psi(x, u, T)}{\partial x} - u \frac{\partial \psi(x, u, T)}{\partial u}. \end{array} \right.$$

(1) En réalité, M. van der Waals, au lieu de prendre la variable ξ que nous allons définir, prend la variable ξ liée à la variable σ par la relation

$$\frac{\varpi_1}{\varpi_2} \sigma = \frac{1}{\xi} - 1,$$

où ϖ_1, ϖ_2 , sont les poids moléculaires des corps 1 et 2; il n'en résulte aucune modification essentielle dans les propositions qui font l'objet de ce paragraphe.

Sous cette forme, les conditions d'équilibre prêtent à une interprétation géométrique.

Donnons à la température T une valeur invariable. Prenons trois axes rectangulaires : sur deux de ces axes, Ov , $O\xi$, portons les valeurs des variables v , ξ ; sur le troisième portons les valeurs correspondantes de $\psi(\xi, v, T)$; nous obtiendrons une certaine surface analytique, formée d'une seule nappe, que nous nommerons la *surface* ψ relative à la température considérée.

Cherchons le plan tangent à cette surface au point dont les coordonnées sont $U, X, \psi(U, X, T)$; ce plan sera représenté par l'équation

$$(34) (v - U) \frac{\partial \psi(U, X, T)}{\partial U} + (\xi - X) \frac{\partial \psi(U, X, T)}{\partial X} - \psi + \psi(U, X, T) = 0,$$

où v, ξ, ψ sont les coordonnées courantes.

Cherchons, de même, le plan tangent à la surface ψ , au point dont les coordonnées sont $u, x, \psi(u, x, T)$; ce plan sera représenté par l'équation

$$(34 \text{ bis}) (v - u) \frac{\partial \psi(u, x, T)}{\partial u} + (\xi - x) \frac{\partial \psi(u, x, T)}{\partial x} - \psi + \psi(u, x, T) = 0.$$

Les égalités (33) représentent alors les conditions nécessaires et suffisantes pour que les deux plans (34) et (34 bis) coïncident.

D'où le théorème suivant :

Pour que deux couches, l'une de composition X et de volume spécifique U , l'autre de composition x et de volume spécifique u , puissent demeurer en équilibre, au contact l'une de l'autre, à la température T , il faut et il suffit que le même plan soit tangent à la surface ψ à la fois au point de coordonnées

$$U, X, \psi(X, U, T)$$

et au point de coordonnées

$$u, x, \psi(x, u, T).$$

Supposons la pression II maintenue constante ; nous obtiendrons les conditions pour que l'équilibre soit stable en exprimant que l'on a, pour toute modification isothermique virtuelle,

$$(35) \quad d^2(\mathcal{F} + IIV) > 0.$$

Or les égalités (26) et (27) donnent, lorsqu'on suppose, en outre, les

égalités (28) vérifiées,

$$\begin{aligned}
 d^2(\bar{x} + \Pi V) &= (M_1 + M_2) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U^2} (dU)^2 \\
 &+ 2(1 + S) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U \partial S} (dM_2 - S dM_1) dU \\
 &+ \frac{1}{M_1} \left[2 \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + (1 + S) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial S^2} \right] (dM_2 - S dM_1)^2 \\
 &+ (m_1 + m_2) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u^2} (du)^2 \\
 &- 2(1 + s) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u \partial s} (dM_2 - s dM_1) du \\
 &+ \frac{1}{m_1} \left[2 \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} + (1 + s) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial s^2} \right] (dM_2 - s dM_1)^2.
 \end{aligned}$$

dU , du , dM_1 , dM_2 sont des variations arbitraires; il est clair que, si nous excluons le cas exceptionnel où l'on aurait $S = s$, il revient au même de dire que dU , du , $(dM_2 - S dM_1)$, $(dm_2 - s dm_1)$ sont des variations arbitraires. On voit alors que, pour que les deux couches en contact soient en équilibre stable, il faut et il suffit que les deux formes quadratiques en A, B,

$$\begin{aligned}
 Q &= (M_1 + M_2) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U^2} A^2 + 2(1 + S) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U \partial S} AB \\
 &+ \frac{1}{M_1} \left[2 \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + (1 + S) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial S^2} \right] B^2, \\
 q &= (m_1 + M_2) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u^2} A^2 + 2(1 + s) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u \partial s} AB \\
 &+ \frac{1}{m_1} \left[2 \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} + (1 + s) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial s^2} \right] B^2,
 \end{aligned}$$

soient deux formes définies positives.

Cette condition s'exprime par les inégalités

$$\begin{aligned}
 (36) \quad &\left\{ \begin{aligned}
 &\frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U^2} > 0, \quad 2 \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + (1 + S) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial S^2} > 0, \\
 &\frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U^2} \left[2 \frac{\partial \gamma(S, U, T)}{\partial S} + (1 + S) \frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial S^2} \right] \\
 &\quad - (1 + S) \left[\frac{\partial^2 \gamma(S, U, T)}{\partial U \partial S} \right]^2 > 0, \\
 &\frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u^2} > 0, \quad 2 \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} + (1 + s) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial s^2} > 0, \\
 (36 \text{ bis}) \quad &\left\{ \begin{aligned}
 &\frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u^2} \left[2 \frac{\partial \gamma(s, u, T)}{\partial s} + (1 + s) \frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial s^2} \right] \\
 &\quad - (1 + s) \left[\frac{\partial^2 \gamma(s, u, T)}{\partial u \partial s} \right]^2 > 0.
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

Mais les égalités (32) donnent

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \gamma(\sigma, v, T)}{\partial v^2} &= \frac{\partial^2 \psi(\xi, v, T)}{\partial v^2}, \\ (1 + \sigma)^2 \frac{\partial^2 \gamma(\sigma, v, T)}{\partial v \partial \sigma} &= - \frac{\partial^2 \psi(\xi, v, T)}{\partial v \partial \xi}, \\ (1 + \sigma)^3 \left[(1 + \sigma) \frac{\partial^2 \gamma(\sigma, v, T)}{\partial \sigma^2} + 2 \frac{\partial \gamma(\sigma, v, T)}{\partial \sigma} \right] &= \frac{\partial^2 \psi(\xi, v, T)}{\partial \xi^2}. \end{aligned}$$

Les conditions (36) et (36 bis) deviennent alors

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(X, U, T)}{\partial U^2} &> 0, & \frac{\partial^2 \psi(X, U, T)}{\partial X^2} &> 0, \\ \frac{\partial^2 \psi(X, U, T)}{\partial U^2} \frac{\partial^2 \psi(X, U, T)}{\partial X^2} - \left[\frac{\partial^2 \psi(X, U, T)}{\partial X \partial U} \right]^2 &> 0, \end{aligned} \right.$$

$$(37 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x, u, T)}{\partial u^2} &> 0, & \frac{\partial^2 \psi(x, u, T)}{\partial x^2} &> 0, \\ \frac{\partial^2 \psi(x, u, T)}{\partial u^2} \frac{\partial^2 \psi(x, u, T)}{\partial x^2} - \left[\frac{\partial^2 \psi(x, u, T)}{\partial x \partial u} \right]^2 &> 0. \end{aligned} \right.$$

Pour que le mélange double considéré soit en équilibre stable, il faut et il suffit que la surface ψ ait ses deux courbures principales de même signe aussi bien au point

$$U, X, \psi(X, U, T)$$

qu'au point

$$u, x, \psi(x, u, T)$$

et qu'en ces deux points, elle tourne sa concavité vers l'axe des ψ positifs.

Si l'on prend un plan variable tangent à la surface ψ en deux points M, m , et si l'on soumet ce plan à un déplacement continu, il peut arriver que les deux points M, m , tendent vers un point unique C ; un tel point, nommé par Cayley *point tacnodal*, a reçu de M. Korteweg⁽¹⁾, qui en a fait une étude spéciale, le nom de *point de plissement*; on voit que, de même que les deux points M, m représentent deux couches capables de subsister en équilibre, au contact l'une de l'autre, à la température T , de même le point C a pour coordonnées, sur le plan vOx , le volume critique et la composition critique du mélange dont T est la température critique.

(1) KORTWEG, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIV, 1891

C'est par la considération de la surface ψ que M. J.-D. van der Waals⁽¹⁾ et, après lui, M. Kuenen⁽²⁾ ont développé la théorie de la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux des mélanges fluides. Bien que nous n'ayons pas l'intention de suivre cette méthode, nous avons jugé utile de mettre le lecteur au courant des principes sur lesquels elle repose.

(1) J.-D. VAN DER WAALS, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIV, p. 1; 1891; — *Ibid.*, t. XXX, p. 266 et p. 278; 1896; — *Ibid.*, série II, t. II, 1897. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. V, p. 133; 1890; — *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séances des 31 octobre 1896, 10 et 27 février 1897, 8 décembre 1897.

(2) J.-P. KUENEN, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 354; 1892; — *Ibid.*, série II, t. I, p. 22; 1897; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 38; 1893; Bd. XXIX, p. 667; 1897; — *Communications from the Laboratory of Physics of Leiden*, n° 13, 1894, et n° 16, 1895. — *Philosophical Magazine*, 5^e série, vol. XL, p. 173; 1895.

CHAPITRE IV

LIQUÉFACTION D'UN MÉLANGE GAZEUX

§ 1. — *Les surfaces S et s.*

Sous la pression Π , à la température T , pour qu'un mélange liquide et une vapeur mixte puissent coexister en équilibre, il faut que la concentration S du mélange liquide et la concentration s de la vapeur mixte vérifient les conditions d'équilibre

$$(1) \quad \begin{cases} F_1(S, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T), \\ F_2(S, \Pi, T) = f_2(s, \Pi, T). \end{cases}$$

Résolues par rapport à S et s , ces équations déterminent deux fonctions, uniformes ou non, de Π et de T ; soient $S(\Pi, T)$, $s(\Pi, T)$ ces fonctions. Si ces fonctions ne sont pas uniformes, nous savons, par ce qui a été établi au Chapitre 1, qu'à chaque détermination de la fonction $S(\Pi, T)$ correspond une détermination de la fonction $s(\Pi, T)$, et inversement.

Portons, sur trois axes de coordonnées rectangulaires, les températures T , les pressions Π , enfin les concentrations s ; les deux équations

$$(2) \quad \begin{cases} s = S(\Pi, T), \\ s = s(\Pi, T) \end{cases}$$

représentent deux surfaces, que nous nommerons respectivement la surface S et la surface s , et que nous nous proposons d'étudier.

Dans le plan $TO\Pi$, traçons (*fig. 29*) la courbe p, K_1 des tensions de vapeur saturée du liquide 1, pris à l'état de pureté; cette ligne aboutit au point K_1 , qui a pour coordonnées la température critique et la pres-

sion critique du fluide 1, pris à l'état de pureté. A une température et sous une pression marquées par les coordonnées d'un point de la ligne p_1K_1 , la vapeur et le liquide peuvent coexister en équilibre, s'ils

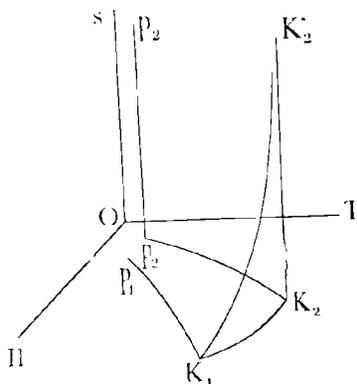


FIG. 29.

sont formés tous deux du liquide 1 pris à l'état de pureté, c'est-à-dire si l'on a

$$S = 0, \quad s = 0.$$

D'où cette première proposition :

Les deux surfaces S et s sont toutes deux issues de la courbe p_1K_1 des tensions de vapeur saturée du liquide 1.

Traçons maintenant, dans le plan TOII, la courbe p_2K_2 des tensions de vapeur saturée du liquide 2, pris à l'état de pureté; cette ligne aboutit au point K_2 , qui a pour coordonnées la température critique et la pression critique du fluide 2, pris à l'état de pureté. A une température et sous une pression marquées par les coordonnées d'un point de cette courbe, la vapeur et le liquide peuvent coexister en équilibre s'ils sont formés tous deux par du fluide 2 pris à l'état de pureté, c'est-à-dire si l'on a

$$S = +\infty, \quad s = +\infty.$$

D'où cette seconde proposition :

Les deux surfaces S et s tendent asymptotiquement, du côté des s positifs, vers un cylindre dont les génératrices sont parallèles à Os et qui a pour directrice, dans le plan TOII, la courbe p_2K_2 des tensions de vapeur saturée du liquide 2.

Les hypothèses VI et VII du Chapitre précédent nous fournissent sans peine les propositions suivantes :

Les deux surfaces S, s aboutissent toutes deux à la ligne critique K_1K_2' du mélange considéré.

Les points des deux surfaces S, s qui sont infiniment voisins d'un point K de la ligne critique, se projettent tous, en général, sur le plan $TO\Pi$, d'un même côté de la ligne K_1K_2 , projection de la ligne critique sur le même plan $TO\Pi$.

Cherchons le contour apparent, sur le plan $TO\Pi$, de chacune des deux surfaces S, s .

Il est clair, par les propositions précédentes, que les deux courbes des tensions de vapeur saturée p_1K_1 , p_2K_2 et la projection K_1K_2 de la ligne critique font partie du contour apparent, sur le plan $TO\Pi$, de chacune des deux surfaces s, S . Mais il se peut que ce contour apparent comprenne encore d'autres lignes ; c'est ce qui aura assurément lieu si les lignes p_1K_1 , p_2K_2 , K_1K_2 , ont la disposition représentée en la figure 30. Cette disposition est précisément, d'après M. Kuenen ⁽¹⁾, celle qu'affectent ces lignes pour le mélange d'oxyde nitreux (Az^2O), pris comme fluide 1 et d'éthane (C^2H^6), pris comme fluide 2.

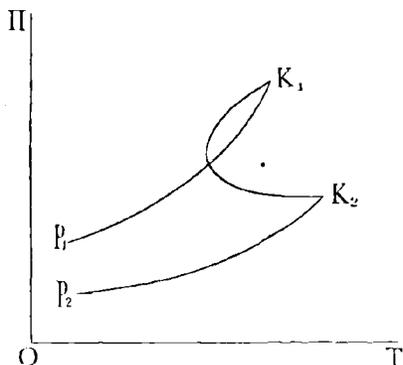


FIG. 30.

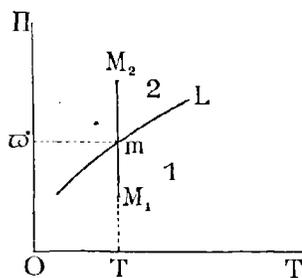


FIG. 31.

Soit donc L une ligne (fig. 31) qui fait partie du contour apparent de la surface S et n'est ni la ligne p_1K_1 , ni la ligne p_2K_2 , ni la ligne K_1K_2 , et soit m un point de cette ligne. On peut trouver au moins une détermination $S_1(\Pi, T)$ de $S(\Pi, T)$ qui, au voisinage du point m , existe d'un côté 1 de la ligne L et y varie en fonction continue de T et de Π ,

⁽¹⁾ J.-P. KUENEN, *Communications from the Laboratory of Physics at the University of Leiden*, n° 16 ; 1895.

tandis qu'elle ne se prolonge pas d'une manière continue de l'autre côté 2 de la ligne L.

Il est au moins une des deux lignes OII, OT, à laquelle la tangente en m à la ligne L n'est pas parallèle; supposons, pour fixer les idées, que cette tangente ne soit pas parallèle à OII.

Par le point m , menons une parallèle à OII; sur cette ligne, marquons un point M_1 du côté 1 de la ligne L et un point M_2 du côté 2. La ligne M_1M_2 peut être dirigée dans le même sens que OII ou en sens contraire; supposons, pour fixer les idées, que la disposition réalisée soit la première.

Lorsqu'un point M_1 , situé du côté 1 de la ligne L, tend vers le point m , la valeur correspondante de $S_1(\Pi, T)$ tend vers x .

Si nous prenons un point M_2 sur la ligne mM_2 et du côté 2 de la ligne L, il ne peut, par hypothèse, correspondre à aucune détermination de $S(\Pi, T)$ qui soit infiniment voisine de x .

Cette proposition peut s'énoncer de la manière suivante :

Si nous gardons à la température T une valeur invariable égale à l'abscisse du point m , et si nous donnons à $S(\Pi, T)$ toutes les valeurs infiniment voisines de x , tous les points correspondants $[T, \Pi, S(\Pi, T)]$ de la surface S se projettent sur la partie M_1m de la ligne M_1mM_2 ; ils correspondront tous à des valeurs de Π inférieures à τ .

A cet énoncé on peut encore substituer le suivant :

La valeur τ est un maximum parmi les valeurs que peut acquérir la tension de vapeur saturée Π d'un liquide de concentration variable S étudié à la température constante T. Cette valeur est atteinte pour la valeur x de S.

x n'est certainement égal ni à 0, ni à $+\infty$, puisque le point m n'appartient ni à la ligne p_1K_1 , ni à la ligne p_2K_2 ; le point m n'appartenant pas non plus à la ligne critique, on peut appliquer ici le premier théorème de Gibbs et de Konovalow et écrire que l'on a

$$s(\tau, T) = S(\Pi, T) = x.$$

Pour qu'un point m qui n'appartient à aucune des lignes p_1K_1, p_2K_2, K_1K_2 , soit un point du contour apparent de la surface S, il faut qu'il soit la projection d'un point commun aux surfaces s et S.

On démontrerait de même que, *pour qu'un tel point soit un point du contour apparent de la surface s , il faut qu'il soit la projection d'un point commun aux deux surfaces s et S.*

Réciproquement, les théorèmes démontrés au Chapitre I donnent immédiatement la proposition suivante :

Une ligne commune aux deux surfaces s et S , qui n'est ni la ligne critique, ni la ligne p_1K_1 , ni la ligne à l'infini sur le cylindre $p_1K_2p_2'K_2'$, se projette sur le plan TOII suivant une ligne qui fait partie du contour apparent de chacune des deux surfaces s et S .

Nommons *ligne de Gibbs et Konowalow* une telle ligne commune aux deux surfaces s et S ; les théorèmes démontrés au Chapitre I nous renseignent complètement sur les propriétés d'une telle ligne. Nous pourrions énoncer la proposition suivante :

Les deux surfaces s et S ont, sur le plan TOII, le même contour apparent.

Ce contour apparent se compose :

1° *Des courbes de tensions de vapeur saturée des deux liquides 1 et 2 pris à l'état de pureté;*

2° *De la projection de toute ligne de Gibbs et Konowalow;*

3° *De la projection de la ligne critique.*

§ 2. — *Les hypothèses de van der Waals et de Kuenen.*

La ligne critique est ligne de réunion des deux surfaces S et s ; de quelle manière cette réunion s'effectue-t-elle? Rien, dans les hypothèses précédentes, ne nous renseigne à cet égard; pour répondre à cette question, il nous faudra faire une hypothèse nouvelle.

Au lieu de regarder les deux surfaces S et s comme distinctes, ce que nous avons dit au Chapitre précédent nous permet évidemment de les traiter comme deux nappes d'une surface \mathfrak{S} , définie par un procédé analytique unique.

La ligne critique est alors une ligne tracée sur la surface \mathfrak{S} .

Chaque point de la surface s correspond, sur la surface S , à un point qui a même projection sur le plan TOII, et réciproquement; cela résulte immédiatement de la définition même de ces deux surfaces. Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

Le contour apparent de la surface \mathfrak{S} sur le plan TOII est identique au contour apparent commun, sur le même plan des deux surfaces S et s .

L'hypothèse nouvelle que nous voulons admettre se trouve, sous forme implicite, dans les recherches de M. J.-D. van der Waals (1) et

(1) J.-D. VAN DER WAALS : *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIV, p. 1; 1891. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. V, p. 133; 1890. — *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. XXX, p. 266; 1896. — *Ibid.*, t. XXX, p. 278; 1896. — *Ibid.*, série II, t. II, 1897. — *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séances des 31 octobre 1896, 10 février 1897; 8 décembre 1897.

de M. J.-P. Kuenen⁽¹⁾ sur la liquéfaction des mélanges gazeux ; elle peut s'énoncer ainsi :

HYPOTHÈSE VIII. — *La ligne critique n'est pas une ligne singulière de la surface \mathfrak{S} .*

Il résulte d'ailleurs de la proposition précédemment énoncée que la projection de la ligne critique sur le plan TOII doit faire partie du contour apparent de la surface \mathfrak{S} ; l'hypothèse précédente conduit donc sans peine au résultat suivant :

Le long de la ligne critique, les deux nappes s et S se prolongent l'une l'autre ; en chaque point de la ligne critique, leur plan tangent commun est perpendiculaire au plan TOII ou, ce qui revient au même, les deux S , s , sont tangentes, en tout point de la ligne critique, au cylindre qui projette cette ligne sur le plan TOII.

Ces résultats peuvent encore, si l'on veut, se traduire par les propositions que voici :

A l'approche de la ligne critique, les deux quantités $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$ sont de signes contraires ; leurs valeurs absolues croissent au-delà de toute limite.

A l'approche de la ligne critique, les deux quantités $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi}$, $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ sont de signes contraires ; leurs valeurs absolues croissent au-delà de toute limite.

A l'hypothèse précédente, il convient de joindre la proposition suivante, que l'on ne pourrait non plus déduire de ce qui précède, et que M. van der Waals⁽²⁾ a tirée d'autres hypothèses touchant les mélanges doubles :

HYPOTHÈSE IX. — *Si, sur la surface \mathfrak{S} , est tracée une ligne de Gibbs et de Konowalow, et si cette ligne a un point commun avec la ligne critique, les projections de ces deux lignes sur le plan TOII sont tangentes entre elles en la projection du point commun.*

La figure 32 marque, en conformité avec ces suppositions, le contour apparent, sur le plan TOII de la surface \mathfrak{S} pour le mélange d'oxyde nitreux (Az^2O), jouant le rôle de fluide 1 et d'éthane (C^2H^6), jouant le

⁽¹⁾ J.-P. KUENEN : *Archives néerlandaises*, t. XXVI, p. 354 ; 1892. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 38 ; 1893. — *Communications from the laboratory of Physics of Leiden*, n° 13 (1894) et n° 16 (1895). — *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. XL, p. 173 ; 1895. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIV, p. 667 ; 1897.

⁽²⁾ J.-D. VAN DER WAALS : *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXX, p. 266 et p. 278 ; 1896.

rôle de fluide 2; L est la projection de la ligne de Gibbs et de Konovalow.

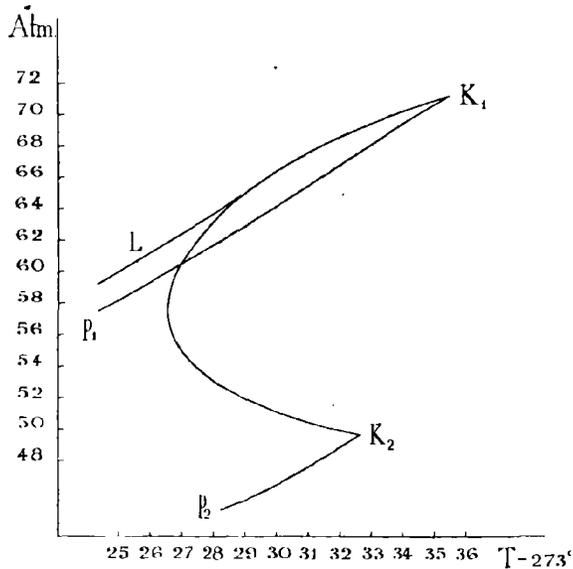


FIG. 32.

La surface \mathfrak{S} présente, selon M. Kuenen, une disposition analogue pour les mélanges d'acétylène (C^2H^2) jouant le rôle de fluide 1, et d'éthane (C^2H^6) jouant le rôle de fluide 2; et aussi pour les mélanges d'anhydride carbonique (CO^2) jouant le rôle de fluide 1 et d'éthane (C^2H^6) jouant le rôle de fluide 2.

§ 3. — *Ligne de rosée d'un mélange gazeux et ligne d'ébullition d'un mélange liquide.*

Considérons un mélange gazeux formé par des masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2 = s\mathfrak{M}_1$ des corps 1 et 2. Ce mélange étant soumis à la pression H et porté à la température T , demandons-nous si une partie des corps qui le forment va passer à l'état liquide ou si, au contraire, il restera tout entier à l'état gazeux.

Imaginons que des masses $\delta M_1, \delta M_2$, se condensent pour former un

mélange liquide de concentration

$$(3) \quad S = \frac{\delta M_2}{\delta M_1}.$$

Le potentiel thermodynamique sous pression constante du système, qui était

$$\Phi = \partial \pi_1 f_1(s, \Pi, T) + \partial \pi_2 f_2(s, \Pi, T),$$

devient

$$\begin{aligned} \Phi + d\Phi = & (\partial \pi_1 - \delta M_1) f_1(s + \delta s, \Pi, T) \\ & + (\partial \pi_2 - \delta M_2) f_2(s + \delta s, \Pi, T) \\ & + F_1(S, \Pi, T) \delta M_1 + F_2(S, \Pi, T) \delta M_2. \end{aligned}$$

En tenant compte de l'égalité (3), de l'égalité

$$\frac{\partial \pi_2}{\partial \pi_1} = s$$

et de l'identité

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

cette égalité devient

$$\begin{aligned} d\Phi = & [F_1(S, \Pi, T) + SF_2(S, \Pi, T) \\ & - f_1(s, \Pi, T) - Sf_2(s, \Pi, T)] \delta M_1. \end{aligned}$$

Pour que la modification virtuelle considérée, dans laquelle δM_1 ne peut être que positif, puisse se produire, il faut et il suffit que $d\Phi$ soit négatif. Ainsi, pour qu'une condensation puisse se produire dans le mélange gazeux considéré, il faut et il suffit qu'il existe des valeurs de S telles que l'on ait

$$(4) \quad \Delta(S, s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T) + SF_2(S, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) - Sf_2(s, \Pi, T) < 0.$$

Si, au contraire, pour toute valeur de S comprise entre 0 et $+\infty$, on a

$$(4 \text{ bis}) \quad \Delta(S, s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T) + SF_2(S, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) - Sf_2(s, \Pi, T) > 0,$$

aucune condensation ne pourra se produire dans le mélange gazeux considéré.

L'égalité

$$\frac{\partial \Delta(S, s, \Pi, T)}{\partial S} = \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} + F_2(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)$$

peut s'écrire, en vertu de l'identité

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

sous la forme

$$\frac{\partial \Delta(S, s, \Pi, T)}{\partial S} = F_2(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T).$$

Si l'on observe que $F_2(S, \Pi, T)$ est une fonction croissante de S , on voit que $\Delta(S, s, \Pi, T)$ est minimum pour la valeur X (il y en a au plus une) de S qui vérifie l'égalité

$$(5) \quad F_2(X, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

La valeur correspondante de $\Delta(S, s, \Pi, T)$ est alors

$$\Delta(X, s, \Pi, T) = F_1(X, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T).$$

Donc, pour qu'il existe des valeurs de S vérifiant l'inégalité (4), il faut et il suffit que l'on ait

$$(6) \quad F_1(X, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) < 0.$$

Au contraire, pour que l'inégalité (4 bis) soit vérifiée quel que soit S , il faut et il suffit que l'on ait

$$(6 \text{ bis}) \quad F_1(X, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) > 0.$$

Ainsi donc, si l'on se donne la concentration s d'un mélange gazeux, on pourra partager la partie du plan ΠOT sur laquelle se projette la surface \mathfrak{S} en deux régions qui n'ont aucune partie commune :

1° Une région où l'on a l'inégalité

$$(6 \text{ bis}) \quad F_1(X, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) > 0,$$

X étant défini *sans ambiguïté* en fonction de s, Π, T , par l'égalité

$$(5) \quad F_2(X, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Dans cette région, aucune condensation n'est possible ; le mélange gazeux demeure sec.

2° Une région où l'on a l'inégalité

$$(6) \quad F_1(X, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) < 0,$$

X étant défini en fonction de s, Π , T, par l'égalité

$$(5) \quad F_2(X, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Dans cette région, le mélange gazeux de concentration s passe à l'état liquide, en totalité ou en partie.

Ces deux régions sont séparées l'une de l'autre par une ligne dont l'équation s'obtient en éliminant X entre les deux équations

$$(7) \quad \begin{cases} F_1(X, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T) = 0, \\ F_2(X, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Cette ligne, lieu des points (T, Π), qui marquent les conditions d'apparition des premières gouttelettes liquides dans un mélange gazeux de concentration s, est ce que nous nommerons la *ligne de rosée* du mélange gazeux de concentration donnée s.

Il est clair que cette ligne peut s'obtenir de la manière suivante :

On mène un plan, parallèle au plan TOII, et situé à une distance s au-dessus de TOII ; ce plan coupe la surface s suivant une certaine ligne ; la projection de cette intersection sur le plan TOII est la ligne de rosée du mélange gazeux de concentration s.

Prenons maintenant un mélange liquide de concentration S ; soumettons-le à la pression Π en le portant à la température T et demandons-nous si ce mélange demeurera à l'état liquide ou bien s'il se vaporisera soit en partie, soit en totalité.

Une discussion analogue à la précédente nous permet d'énoncer les résultats que voici :

On peut partager la partie du plan HOT sur laquelle se projette la surface s en deux régions qui n'ont aucune partie commune :

1° Une région où l'on a l'inégalité

$$(8) \quad F_1(S, \Pi, T) - f_1(x, \Pi, T) < 0,$$

x étant défini sans ambiguïté, en fonction de S, Π , T, par l'égalité

$$(9) \quad F_2(S, \Pi, T) - f_2(x, \Pi, T) = 0.$$

Dans cette région, aucune vaporisation n'est possible; le mélange de concentration S demeure homogène et liquide.

2° Une région où l'on a l'inégalité

$$(8 \text{ bis}) \quad F_1(S, \Pi, T) - f_1(x, \Pi, T) > 0,$$

x étant défini par l'égalité

$$(9) \quad F_2(S, \Pi, T) - f_2(x, \Pi, T) = 0.$$

Dans cette région, le mélange de concentration S se vaporise, en totalité ou en partie.

Ces deux régions sont séparées l'une de l'autre par une ligne dont l'équation s'obtient en éliminant x entre les deux équations

$$(10) \quad \begin{cases} F_1(S, \Pi, T) - f_1(x, \Pi, T) = 0, \\ F_2(S, \Pi, T) - f_2(x, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Cette ligne, lieu des points (T, Π) , qui marquent les conditions d'apparition des premières bulles gazeuses dans un mélange liquide de concentration S , est ce que nous nommerons la *ligne d'ébullition* du mélange liquide de concentration donnée S .

Il est clair que cette ligne peut s'obtenir de la manière suivante :

On mène un plan parallèle au plan $TO\Pi$ et situé à une distance S au-dessus du plan $TO\Pi$; ce plan coupe la surface S suivant une certaine ligne; la projection de cette intersection sur le plan $TO\Pi$ est la ligne d'ébullition du mélange gazeux de concentration S .

§ 4. — La ligne limite d'un mélange de concentration donnée.

La ligne de rosée d'un mélange gazeux de concentration σ et la ligne d'ébullition d'un mélange liquide de même concentration σ sont évidemment deux branches d'une courbe analytique unique qui s'obtient en coupant la surface \mathfrak{S} par le plan $s = \sigma$ et en projetant l'intersection, en vraie grandeur, sur le plan $TO\Pi$.

A la ligne composée de la ligne de rosée du mélange gazeux de concentration σ et de la ligne d'ébullition du mélange liquide de même concentration σ , nous donnerons le nom de *ligne limite d'un mélange de concentration σ* .

Il est clair, par ce qui précède, que la ligne limite du mélange de

concentration σ partage la partie du plan TOII sur laquelle se projette la surface \mathfrak{S} en trois régions qui n'ont, deux à deux, aucun point commun :

1° Dans la première région, le mélange de concentration σ est, en entier, à l'état de vapeur homogène ;

2° Dans la deuxième région, le mélange de concentration σ est, en entier, à l'état de liquide homogène ;

3° Dans la troisième région, le mélange de concentration σ est, en partie, à l'état de vapeur et, en partie, à l'état liquide.

La troisième région est séparée de la première par la ligne de rosée et de la seconde par la ligne d'ébullition.

Il nous faut naturellement rechercher quelle est la disposition de ces trois régions dans le plan TOII.

Supposons que, pour un mélange de concentration σ , on ait déterminé la disposition qu'affectent ces trois régions en une partie du plan TOII. Pour que cette disposition ne soit pas la même dans tout le plan TOII, il faudrait que la ligne de rosée et la ligne d'ébullition se traversent l'une et l'autre en un certain point.

Pour qu'elles aient un point commun, il faut que ce point soit la projection d'un point commun aux deux branches de l'intersection du plan $s = \sigma$ avec la surface \mathfrak{S} , par conséquent d'un point commun aux deux nappes s et S de la surface \mathfrak{S} . On peut donc énoncer la proposition suivante :

Pour que la ligne de rosée et la ligne d'ébullition d'un mélange de concentration σ aient un point commun, il faut et il suffit que ce point soit la projection d'un point de la ligne critique ou d'un point pris sur une ligne de Gibbs et de Konowalow.

La première hypothèse de van der Waals et de Kuenen donne sans peine la proposition suivante :

Si un point du plan TOII est la projection du point de la ligne critique qui correspond à la concentration σ , la ligne de rosée et la ligne d'ébullition du mélange de concentration σ passent par ce point ; elles touchent toutes deux, en ce point, la projection K_1K_2 de la ligne critique sur le plan TOII et demeurent, au voisinage de ce point, d'un même côté de la ligne K_1K_2 , en se prolongeant l'une l'autre.

D'autre part, les propositions démontrées au Chapitre I fournissent aisément le théorème suivant :

Supposons que, sur une ligne de Gibbs et de Konowalow, se trouve un point correspondant à la concentration commune σ du liquide et de la vapeur. Ce point se projette, sur le plan TOII, en un point P (fig. 33),

qui appartient à la projection L de la ligne de Gibbs et de Konovalov. La ligne de rosée RR' et la ligne d'ébullition EE' du mélange de concentration σ passent au point P qui n'est, pour aucune d'elles, un point singulier; au point P , les lignes EE' , RR' touchent la courbe L sans la traverser; au voisinage du point P , elles sont toutes deux du même côté de la courbe L ; elles ne se traversent pas l'une l'autre.

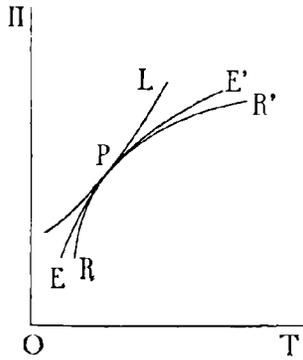


FIG. 33.

On voit donc que la ligne de rosée et la ligne d'ébullition d'un mélange de concentration donnée ne se traversent jamais. Pour déterminer la disposition des régions en lesquelles elles partagent le plan, il nous suffira de marquer cette disposition dans des conditions de température et de pression éloignées des conditions critiques.

§ 5. — Disposition d'une ligne limite loin des conditions critiques.

Pour définir la ligne de rosée de la vapeur mixte de concentration σ , nous définissons une fonction $X(\sigma, \Pi, T)$ par l'équation

$$(5) \quad F_2(X, \Pi, T) - f_2(\sigma, \Pi, T) = 0.$$

Puis, reportant cette valeur de $X(\sigma, \Pi, T)$ dans l'expression

$$\Delta(X, \sigma, \Pi, T) = F_1(X, \Pi, T) - f_1(\sigma, \Pi, T),$$

nous obtenons une fonction

$$\delta(\sigma, \Pi, T).$$

L'équation

$$(11) \quad \delta(s, \Pi, T) = 0$$

définit la ligne de rosée de la vapeur mixte de concentration s ; l'inégalité

$$(12) \quad \delta(s, \Pi, T) < 0,$$

équivalente à l'inégalité (6), définit la région du plan où le mélange de concentration s ne subsiste pas en entier à l'état de vapeur, sous la pression Π à la température T ; au contraire, l'inégalité

$$(12 \text{ bis}) \quad \delta(s, \Pi, T) > 0,$$

équivalente à l'inégalité (6 bis), nous enseigne que sous la pression Π , à la température T , la vapeur mixte de concentration s ne peut se condenser.

Formons $\frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}$.

Nous aurons, en vertu de l'identité

$$(13) \quad \begin{aligned} \delta(s, \Pi, T) &= F_4[X(s, \Pi, T), \Pi, T] - f_4(s, \Pi, T), \\ \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} &= \frac{\partial F_4(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_4(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ &\quad + \frac{\partial F_4(X, \Pi, T)}{\partial X} \frac{\partial X(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \end{aligned}$$

tandis que l'égalité (5), qui définit la fonction $X(s, \Pi, T)$, nous donne

$$(14) \quad \begin{aligned} \frac{\partial F_2(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ + \frac{\partial F_2(X, \Pi, T)}{\partial X} \frac{\partial X(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = 0. \end{aligned}$$

Les égalités (13) et (14) donnent

$$(15) \quad \begin{aligned} &\frac{\partial F_2(X, \Pi, T)}{\partial X} \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} \\ &= \frac{\partial F_2(X, \Pi, T)}{\partial X} \left[\frac{\partial F_4(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_4(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \right] \\ &\quad - \frac{\partial F_4(X, \Pi, T)}{\partial X} \left[\frac{\partial F_2(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \right]. \end{aligned}$$

Les relations (23) du Chapitre 1, jointes à l'identité

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

transforment l'égalité (15) en

$$(16) \quad \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (1 + X) [V(X, \Pi, T) - v(s, \Pi, T)] \\ - (X - s)(1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

X étant défini par l'égalité (5).

Cette égalité (16) est générale. Supposons, maintenant, les conditions de température et de pression T, Π , très éloignées de celles qui correspondent à l'état critique; $V(X, \Pi, T)$ sera négligeable devant $v(s, \Pi, T)$. L'égalité (16) pourra se réduire à

$$(17) \quad \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = - (1 + s) v(s, \Pi, T) \\ - (X - s) \left[v(s, \Pi, T) + (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \right].$$

Lorsque, à une vapeur mixte de concentration s , sous la pression constante Π , à la température constante T , on ajoute une masse dm_2 du corps 2, le volume de cette vapeur mixte augmente de

$$\left[v(s, \Pi, T) + (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] dm_2.$$

Cet accroissement a forcément le signe de dm_2 , en sorte que l'on a

$$v(s, \Pi, T) + (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0.$$

D'autre part, il est toujours loisible d'attribuer l'indice 2 à celui des deux fluides que le liquide renferme en plus forte proportion que la vapeur, en sorte que l'on ait

$$X - s > 0.$$

L'égalité (17) entraîne donc l'inégalité

$$(18) \quad \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0.$$

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante, qui n'est vraie que dans les régions du plan $TO\Pi$ éloignées de la projection de la ligne critique :

Lorsqu'en s'élevant sur une parallèle à l'axe $O\Pi$, on traverse la ligne de rosée de la vapeur mixte de concentration s , définie par l'égalité (11), on passe de la région du plan où l'inégalité (12 bis) est vérifiée et où la vapeur mixte de concentration s ne peut se condenser, à la région du plan, caractérisée par l'inégalité (12), où cette vapeur se condense en partie ou en totalité.

En raisonnant d'une manière analogue, on obtiendrait cette autre proposition, vraie dans les régions du plan $TO\Pi$ éloignées de la projection de la ligne critique :

Lorsqu'en s'élevant sur une parallèle à $O\Pi$ on traverse la ligne d'ébullition d'un mélange liquide de concentration S , on passe de la région du plan où le liquide mixte de concentration S doit se vaporiser, en totalité ou en partie, à la région du plan où ce liquide demeure homogène.

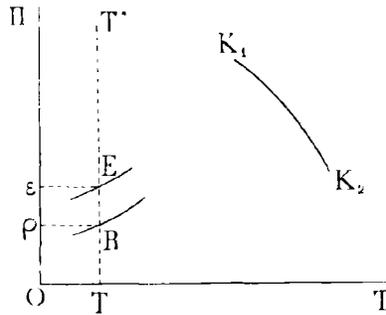


FIG. 34.

Si donc on trace, dans le plan $TO\Pi$, une ligne TT' , parallèle à $O\Pi$ et située fort à gauche de la projection de la ligne critique K_1K_2 (fig. 34), cette ligne rencontre la ligne de rosée d'un mélange de concentration σ en un point R , d'ordonnée ρ , et la ligne d'ébullition du mélange de même concentration en un point E , d'ordonnée ϵ , supérieure à ρ , sauf le cas où les points R , E appartiendraient à la projection d'une ligne de Gibbs et Konowalow.

Lorsqu'à la température constante T , la pression est comprise entre 0 et ρ , un mélange de concentration σ est à l'état de vapeur homogène.

Lorsque la pression est comprise entre ρ et ϵ , le mélange de concen-

tration moyenne σ est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur.

Lorsque la pression est supérieure à ε , le mélange de concentration σ est à l'état de liquide homogène.

Si nous écrivons l'équation de la ligne de rosée du mélange de concentration σ sous la forme

$$\Pi = p(\sigma, T)$$

et l'équation de la ligne d'ébullition du même mélange sous la forme

$$\Pi = \Phi(\sigma, T),$$

les quantités $\frac{\partial p(\sigma, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial \Phi(\sigma, T)}{\partial T}$ seront données, en vertu des égalités (47) du Chapitre 1, par les égalités

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{E} \frac{\partial p(\sigma, T)}{\partial T} = \frac{(1+\sigma)q(\sigma, p, T) - (1+X)Q(X, p, T) + (X-\sigma)L_2(\sigma, p, T)}{(1+X)[V(X, p, T) - v(\sigma, p, T)] - (X-\sigma)\frac{\partial v(\sigma, p, T)}{\partial \sigma}(1+\sigma)}, \\ \frac{T}{E} \frac{\partial \Phi(\sigma, T)}{\partial T} = \frac{(1+\sigma)Q(\sigma, \Phi, T) - (1+X)q(X, \Phi, T) + (X-\sigma)L_2(\sigma, \Phi, T)}{(1+X)[v(X, \Phi, T) - V(\sigma, \Phi, T)] - (X-\sigma)\frac{\partial V(\sigma, \Phi, T)}{\partial \sigma}(1+\sigma)}. \end{array} \right.$$

Dans la partie du plan TOII qui est éloignée du point critique, le volume spécifique V du mélange liquide est négligeable devant le volume spécifique v du mélange gazeux; d'autre part, si l'on choisit la forme normale des corps 1 et 2 suivant les conventions arrêtées au Chapitre 1, q et L_2 sont négligeables devant Q et L_2 , qui sont positifs; les égalités (19) peuvent s'écrire

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{E} \frac{\partial p(\sigma, T)}{\partial T} = \frac{(1+X)Q(X, p, T)}{(1+\sigma)v(\sigma, p, T) + (X-\sigma)\left[v(\sigma, p, T) + (1+\sigma)\frac{\partial v(\sigma, p, T)}{\partial \sigma}\right]}, \\ \frac{T}{E} \frac{\partial \Phi(\sigma, T)}{\partial T} = \frac{(1+\sigma)Q(\sigma, \Phi, T) + (X-\sigma)L_2(\sigma, \Phi, T)}{(1+X)v(X, \Phi, T)}. \end{array} \right.$$

Considérons d'abord la première égalité (20).

Nous avons vu que l'on avait forcément,

$$v(\sigma, p, T) + (1+\sigma)\frac{\partial v(\sigma, p, T)}{\partial \sigma} > 0.$$

D'autre part, il est loisible d'attribuer l'indice 2 au corps que le

liquide renferme en plus forte proportion que la vapeur, de telle sorte que l'on ait

$$X - \sigma > 0.$$

La première égalité (20) nous montre donc que l'on a forcément

$$(21) \quad \frac{\partial p(\sigma, T)}{\partial \sigma} > 0.$$

Considérons ensuite la seconde égalité (20); il est loisible d'attribuer l'indice 2 au corps que la vapeur renferme en plus grande proportion que le liquide, de telle sorte que l'on ait

$$X - \sigma > 0.$$

La seconde égalité (20) nous montre alors que l'on a forcément

$$(21 \text{ bis}) \quad \frac{\partial \Phi(\sigma, T)}{\partial \sigma} > 0.$$

Dans les parties du plan TOII qui sont éloignées de la projection K_1K_2 , de la ligne critique, la ligne de rosée et la ligne d'ébullition d'un mélange de concentration donnée montent toutes deux de gauche à droite.

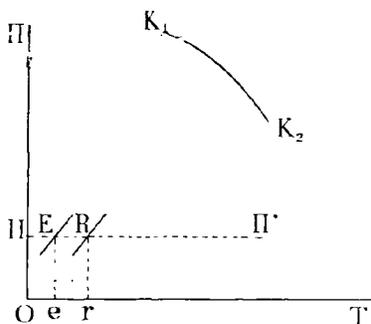


FIG. 35.

Ce théorème, joint aux propositions précédemment démontrées, conduit sans peine aux résultats suivants :

Dans le plan TOII, menons à OT une parallèle III' (fig. 35), loin de la ligne K_1K_2 ; cette ligne rencontre la ligne d'ébullition d'un mélange de concentration σ en un point E, d'abscisse e , et la ligne de rosée du même mélange, en un point R, d'abscisse r , supérieure à e .

Sous la pression constante Π :

Aux températures inférieures à e , le mélange de concentration σ est homogène et liquide ;

Aux températures comprises entre e et r , le mélange de concentration moyenne σ est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur ;

Aux températures supérieures à r , le mélange de concentration moyenne σ est à l'état de vapeur homogène.

Ces divers théorèmes sont conformes aux observations les plus vulgaires ; ils peuvent cesser d'être exacts, lorsque le mélange se trouve dans des conditions peu éloignées des conditions critiques.

§ 6. — *Disposition d'une ligne limite au voisinage des conditions critiques.*

La ligne de rosée d'un mélange de concentration σ et la ligne d'ébullition du même mélange se réunissent, de manière à se prolonger l'une l'autre, en un point C de la ligne K_1K_2 (*fig. 36*). Les principes posés

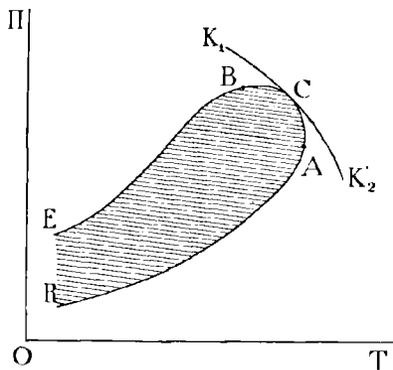


FIG. 36.

dans les deux paragraphes précédents nous permettent de distinguer immédiatement : 1° la région du plan (c'est ici la région couverte de hachures) où doit se trouver le point (T, Π) pour qu'à la température T , sous la pression Π , le mélange de concentration moyenne σ soit en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur ; 2° la ligne de rosée RC , qui sépare la région précédente de la région où doit se trouver le point (T, Π) pour qu'à la température T , sous la pression Π , le mélange de concentration σ soit en entier à l'état de vapeur ; 3° la ligne d'ébullition

EC, qui sépare la région ombrée de la région où doit se trouver le point (T, Π) pour qu'à la température T, sous la pression Π , le mélange soit en entier à l'état liquide.

Il est clair, par ce qui précède, que la ligne limite d'un mélange de concentration σ présente au moins un point d'abscisse maximum et au moins un point d'ordonnée maximum ; la forme la plus simple que l'on puisse attribuer à cette ligne satisfait donc aux conditions suivantes :

La ligne limite d'un mélange de concentration σ présente un et un seul point A d'abscisse maximum, un et un seul point B d'ordonnée maximum.

Nous supposons ces conditions réalisées pour continuer notre discussion.

Suivant la position relative des points A, B, C, on peut distinguer trois cas :

1° *Le point C est sur la branche de courbe qui, suivie de gauche à droite, aboutit au point A (fig. 37, I) ; les deux points A et B appartiennent alors à la ligne d'ébullition ;*

2° *Le point C est sur la branche de courbe qui, suivie de gauche à droite, aboutit au point B (fig. 37, II) ; les deux points A et B appartiennent alors à la ligne de rosée ;*

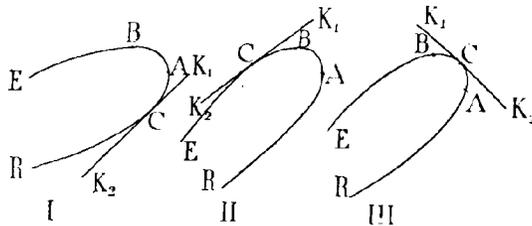


FIG. 37.

3° *Le point C est entre le point A et le point B (fig. 37, III) ; le point A appartient alors à la ligne de rosée et le point B à la ligne d'ébullition.*

Avant de rechercher les conséquences, susceptibles d'être vérifiées expérimentalement, de chacune de ces trois dispositions, cherchons dans quelles conditions il est possible de les rencontrer.

Le troisième cas est toujours réalisé du moment que la projection K_1K_2 de la ligne critique sur le plan TOII descend de gauche à droite.

Le premier cas suppose que la même ligne monte de gauche à droite et que les points de la surface \mathfrak{S} , qui sont infiniment voisins de la ligne critique, se projettent sur le plan TOII au-dessus de la ligne K_1K_2 .

Le troisième cas suppose que la même ligne monte de gauche à droite

et que les points de la surface \mathfrak{S} qui sont infiniment voisins de la ligne critique se projettent sur le plan TOII au-dessous de la ligne K_1K_2 .

Considérons les points de la surface \mathfrak{S} , qui sont infiniment voisins de la ligne critique ; ils forment une bande infiniment étroite, qui se projette sur le plan TOII suivant une bande infiniment étroite dont la ligne K_1K_2 est un des bords. Mais il se peut qu'en suivant la ligne K_1K_2 dans un sens bien déterminé un observateur ait la bande dont il s'agit tantôt à sa droite, tantôt à sa gauche, le changement ayant lieu en certains points de passage où l'autre bord traverse la ligne K_1K_2 . Pour qu'un point de la ligne K_1K_2 soit point de passage, il faut et il suffit évidemment qu'il soit la projection d'un point où la ligne critique rencontre une ligne se projetant suivant le contour apparent de la surface \mathfrak{S} , c'est-à-dire une ligne de Gibbs et de Konovalow.

Cette proposition va nous être d'un grand secours dans la discussion suivante.

Le long d'une portion de la ligne K_1K_2 qui descend de gauche à droite, le troisième cas est toujours réalisé ; les points de la surface \mathfrak{S} , qui sont infiniment voisins de la partie de la ligne critique dont la partie considérée de K_1K_2 est la projection, se projettent tous du même côté de la ligne K_1K_2 ; la partie de cette ligne que l'on considère ne peut présenter de point de passage ; d'où ce premier théorème.

Une ligne de Gibbs et Konovalow ne peut rejoindre une partie de la ligne critique dont la projection sur le plan TOII descend de gauche à droite.

Pour que la ligne K_1K_2 , supposée sans point singulier, cesse de descendre de gauche à droite, il faut qu'elle passe par un point où sa tangente est parallèle à OT (cas que présentent, selon M. Kuenen, les mélanges de chlorure de méthyle et d'acide carbonique, pour lesquels la ligne K_1K_2 a un point d'ordonnée maximum) ou à OII. Un tel point ne sera pas en même temps, en général, un point de passage.

Si la ligne K_1K_2 présente, en un point, une tangente parallèle à OT et si ce point n'est pas un point de passage, il sépare une partie de la ligne K_1K_2 où le troisième cas est réalisé d'une portion de la ligne K_1K_2 où se réalise le second cas ; pour la ligne limite qui passe au point considéré, les deux points B et C sont confondus.

Si la ligne K_2K_2 présente, en un point, une tangente parallèle à OII et si ce point n'est pas un point de passage, il sépare une partie de la ligne K_1K_2 où le troisième cas est réalisé d'une portion de la ligne K_1K_2 où se réalise le premier cas ; pour la ligne limite qui passe au point considéré, les deux points A et C sont confondus.

Enfin un point de passage, situé sur une partie de la ligne K_1K_2 où cette ligne monte de gauche à droite, sépare une partie de cette ligne où le premier cas est réalisé d'une partie où le second cas se réalise.

La ligne limite qui passe au point de passage doit avoir une forme telle que les trois points A, B, C, soient confondus; nous allons voir quelle est cette forme.

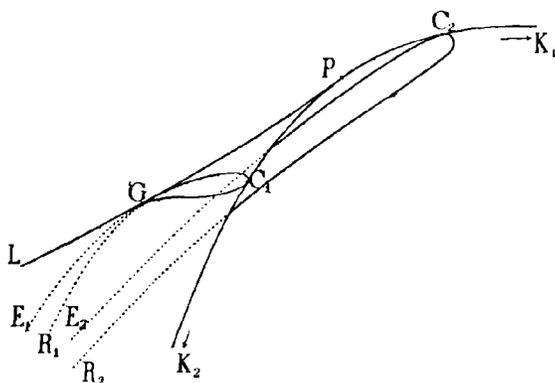


FIG. 38.

Soit P un point de passage (Fig. 38) sur la ligne K_1K_2 ; en ce point, la projection L d'une ligne de Gibbs et de Konowalow rejoint la ligne K_1K_2 et lui est tangente, selon l'hypothèse énoncée au § 2.

Le point P est la projection d'un point F de la ligne critique correspondant à une valeur bien déterminée s de la concentration; ce point sépare les divers points de la ligne critique en deux classes: ceux qui correspondent à une valeur de la concentration inférieure à s et se projettent sur la partie K_1P de la ligne K_1K_2 ; ceux qui correspondent à une valeur de la concentration supérieure à s et se projettent sur la partie K_2P de la ligne K_1K_2 .

Au point F se termine une ligne de Gibbs et de Konowalow. Les points de cette ligne, voisins du point F, correspondent tous à des concentrations supérieures à s ou tous à des concentrations inférieures à s ; supposons, pour fixer les idées, que le premier cas soit réalisé.

Prenons une concentration σ , voisine de s , mais inférieure à s ; la ligne limite $R_2C_2E_2$, qui correspond à la concentration σ , touche la ligne K_1K_2 en un point de la branche PK_1 ; elle n'a avec la ligne L aucun point commun, du moins au voisinage du point de passage P.

Prenons, au contraire, une concentration σ , voisine de s , mais supérieure à s ; la ligne limite $R_1C_1E_1$ qui correspond à la concentration σ

touche la ligne K_1K_2 en un point de la branche PK_2 ; mais, en outre, la ligne de rosée R_1C_1 et la ligne d'ébullition E_1C_1 touchent toutes deux la ligne L en un même point G , voisin du point P .

La forme de passage apparaît alors clairement et est caractérisée de la manière suivante :

La ligne limite qui rejoint la ligne critique en un point de passage P , en ce point, un rebroussement; la tangente commune à la ligne de rosée et à la ligne d'ébullition coïncide avec la tangente commune aux deux lignes L et K_1K_2 .

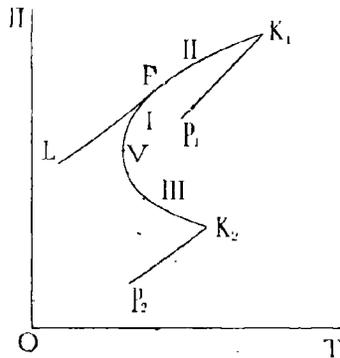


FIG. 39.

Le mélange d'oxyde nitreux N_2O et d'éthane C_2H_6 , étudié par M. Kuennen, nous offre un intéressant exemple des dispositions que nous venons d'indiquer : la ligne K_1K_2 , menée du point critique K_1 de l'oxyde nitreux au point critique K_2 de l'éthane, présente (fig. 39) un point de passage P , puis un point V où la tangente est parallèle à OII . Entre les points K_1 et P , la disposition de la ligne limite est celle du second cas ; entre les points P et V , cette disposition est celle du premier cas ; enfin, entre les points V et K_2 , cette disposition est celle du troisième cas.

Pour terminer ces considérations sur la disposition des lignes limites, énonçons les propositions suivantes qui découlent immédiatement de la définition d'une ligne limite :

Lorsque la concentration σ tend vers 0, la ligne limite correspondante tend vers une ligne double, confondue avec la courbe p_1K_1 des tensions de vapeur saturée du fluide 1.

Lorsque la concentration σ croît au-delà de toute limite, la ligne limite correspondante tend vers une ligne double, confondue avec la courbe p_2K_2 des tensions de vapeur saturée du fluide 2.

§ 7. — *Conséquences expérimentales des théorèmes précédents.*
Échauffement d'un mélange sous pression constante.

Nous allons maintenant nous proposer de déduire des propositions précédentes quelques conséquences susceptibles d'être soumises au contrôle de l'expérience.

Supposons que l'on prenne un mélange formé des masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$, des corps 1 et 2 et que, sous une pression invariable Π , on en fasse varier la température.

Posons $\frac{\partial \mathfrak{K}_2}{\partial \mathfrak{K}_1} = \sigma$ et considérons la ligne limite ECR du mélange de concentration σ . Cette ligne présente un point B d'ordonnée maximum. Soit $P(\sigma)$ la valeur de cette ordonnée.

Si la pression Π est supérieure à $P(\sigma)$, le mélange demeure homogène à toute température.

Pour discuter les effets que produisent les variations de la température, nommons $\mathcal{Q}(\sigma)$ l'ordonnée du point C où la ligne limite du mélange σ touche la ligne K_2K_1 , et distinguons les trois cas qui ont été définis au paragraphe précédent.

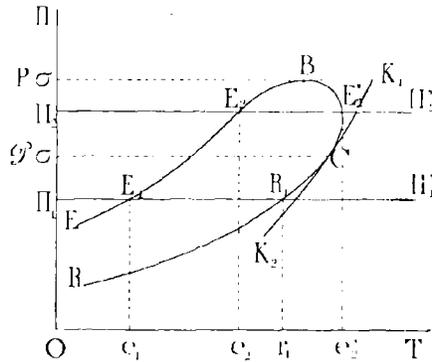


FIG. 40.

PREMIER CAS. — A) *La pression a une valeur Π_1 inférieure à $\mathcal{Q}(\sigma)$. — La ligne $\Pi_1\Pi_1'$ (fig. 40), d'ordonnée constante Π_1 , rencontre la ligne d'ébullition EC en un point E_1 , d'abscisse e_1 , et la ligne de rosée RC en un point R_1 , d'abscisse r_1 , supérieure à e_1 .*

Aux températures inférieures à e_1 , le mélange est homogène et liquide;

Aux températures comprises entre e_1 et r_1 , le mélange est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur ;

Aux températures supérieures à r_1 , le mélange est homogène et à l'état de vapeur.

B) La pression a une valeur Π_2 , comprise entre $\mathcal{P}(\sigma)$ et $P(\sigma)$. — La ligne $\Pi_2\Pi_2'$, d'ordonnée constante Π_2 , rencontre la ligne d'ébullition en deux points E_2, E_2' , d'abscisses e_2, e_2' ($e_2' > e_2$).

Aux températures inférieures à e_2 , le mélange est homogène et liquide;

Aux températures comprises entre e_2 et e_2' , le mélange est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur ;

Aux températures supérieures à e_2' , le mélange est homogène, d'abord à l'état liquide, puis à l'état de gaz.

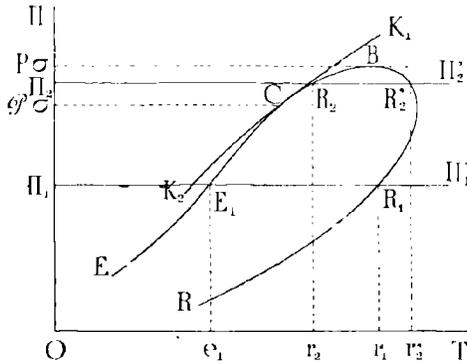


FIG. 41.

DEUXIÈME CAS. — A) La pression a une valeur Π_1 , inférieure à $P(\sigma)$. — La ligne $\Pi_1\Pi_1'$ (fig. 41), d'ordonnée constante Π_1 , rencontre la ligne d'ébullition EC en un point E_1 , d'abscisse e_1 , et la ligne de rosée RC en un point R_1 , d'abscisse r_1 , supérieure à e_1 . Les propriétés du mélange sont les mêmes que dans le PREMIER CAS, A.

B) La pression a une valeur Π_2 , comprise entre $\mathcal{P}(\sigma)$ et $\mathcal{P}(\sigma)$. — La ligne $\Pi_2\Pi_2'$, d'ordonnée constante Π_2 , rencontre la ligne de rosée en deux points R_2, R_2' , d'abscisses r_2, r_2' ($r_2' > r_2$).

Aux températures inférieures à r_2 , le mélange est à l'état de vapeur homogène ;

Aux températures comprises entre r_2 et r_2' , le mélange est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur ;

Aux températures supérieures à r_2' , le corps est de nouveau à l'état de vapeur homogène.

TROISIÈME CAS. — A) La pression a une valeur Π_1 , inférieure à $\mathcal{Q}(\sigma)$. — La ligne $\Pi_1\Pi_1'$ (fig. 42), d'ordonnée constante Π_1 , rencontre la ligne d'ébullition EC en un point E_1 , d'abscisse e_1 , et la ligne de rosée RC en un point R_1 , d'abscisse r_1 , supérieure à e_1 . Les propriétés du mélange sont les mêmes que dans le PREMIER CAS, A.

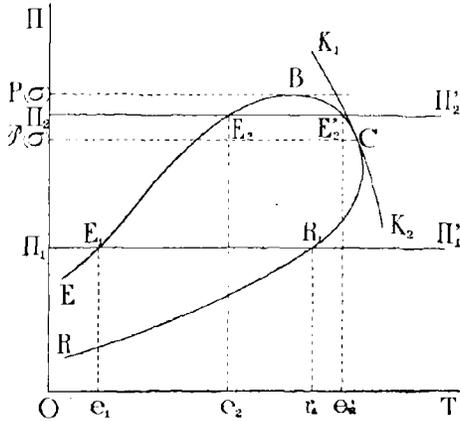


FIG. 42.

B) La pression a une valeur Π_2 , comprise entre $\mathcal{Q}(\sigma)$ et $P(\sigma)$. — La ligne $\Pi_2\Pi_2'$, d'ordonnée constante Π_2 , rencontre la ligne d'ébullition en deux points E_2, E_2' , d'abscisses e_2, e_2' ($e_2' > e_2$). Les propriétés du mélange sont les mêmes que dans le PREMIER CAS, B.

Si donc la pression est inférieure à la pression critique $\mathcal{Q}(\sigma)$ du mélange, l'échauffement du mélange produit, dans tous les cas, les mêmes effets; ces effets ont été maintes fois observés par les expérimentateurs. Au contraire, les effets si curieux, et variables suivant les cas, d'un échauffement sous une pression comprise entre $\mathcal{Q}(\sigma)$ et $P(\sigma)$ n'ont pas été observés jusqu'ici.

§ 8. — Conséquences expérimentales des théorèmes précédents (suite). —
Compression d'un mélange à température constante.

Supposons maintenant que l'on maintienne constante la température T du mélange et que l'on en fasse varier la pression Π .

La ligne limite du mélange de concentration σ présente un et un seul point A d'abscisse maximum; soit $\bar{c}(\sigma)$ cette abscisse maximum.

Si la température T est supérieure à $\mathfrak{C}(\sigma)$, le mélange demeure homogène quelle que soit la pression.

Supposons la température T inférieure à $\mathfrak{C}(\sigma)$; désignons par $\Theta(\sigma)$ l'abscisse du point C et distinguons encore les trois cas qui ont été définis au § 5.

PREMIER CAS. — A) La température a une valeur T_1 , inférieure à $\Theta(\sigma)$. — La ligne T_1T_1' (fig. 43) d'abscisse constante T_1 , rencontre la ligne de rosée RC en un point R_1 , d'abscisse ρ_1 , et la ligne d'ébullition EC en un point E_1 , d'abscisse ε_1 , supérieure à ρ_1 .

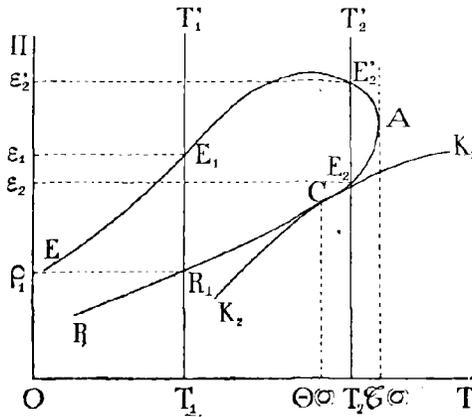


FIG. 43.

Tant que la pression Π est inférieure à ρ_1 , le mélange est à l'état de vapeur homogène ;

Lorsque la pression Π atteint, puis dépasse la valeur ρ_1 , le liquide apparaît dans le système sous forme d'une masse qui part de O et croît avec Π ;

Lorsque la pression atteint, puis dépasse la valeur ε_1 , la dernière trace de vapeur disparaît et le mélange demeure en entier à l'état liquide.

B) La température a une valeur T_2 , comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{C}(\sigma)$. — La ligne T_2T_2' , d'abscisse constante T_2 , rencontre la ligne d'ébullition en deux points E_2, E_2' , d'ordonnées $\varepsilon_2, \varepsilon_2'$ ($\varepsilon_2' > \varepsilon_2$).

Lorsque la pression croît de 0 à ε_2 , le mélange, d'abord à l'état homogène gazeux, passe sans discontinuité à l'état de liquide homogène.

Lorsque la pression croît de ε_2 à ε_2' , la vapeur apparaît dans le système sous forme d'une masse qui part de O , croît avec la pression, passe par un maximum, diminue ensuite, tandis que la pression continue à croître, et tend vers 0 lorsque la pression tend vers ε_2' .

Lorsque la pression surpasse ϵ'_2 , le mélange demeure à l'état de liquide homogène.

DEUXIÈME CAS. — A) La température a une valeur T_1 , inférieure à $\Theta(\sigma)$. — La ligne $T_1T'_1$ (fig. 44), d'abscisse constante T_1 , rencontre la ligne de rosée RC en un point R_1 , d'ordonnée ρ_1 , et la ligne d'ébullition EC en un point E_1 , d'ordonnée ϵ_1 , supérieure à ρ_1 . Les propriétés du mélange sont les mêmes que dans le PREMIER CAS, A.

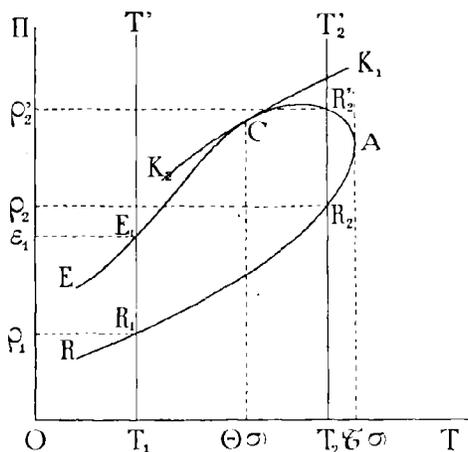


FIG. 44.

B) La température a une valeur T_2 , comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{E}(\sigma)$. — La ligne $T_2T'_2$, d'abscisse constante T_2 , rencontre la ligne de rosée en deux points $R_2R'_2$, d'ordonnées ρ_2, ρ'_2 ($\rho'_2 > \rho_2$).

Tant que la pression Π est inférieure à ρ_2 , le mélange demeure à l'état de vapeur homogène.

Lorsque la pression Π croît de ρ_2 à ρ'_2 , le liquide apparaît dans le système sous forme d'une masse qui part de 0, croît d'abord avec Π (la condensation progresse), passe par un maximum, diminue (la condensation rétrograde) et tend vers 0, lorsque Π tend vers ρ'_2 .

Lorsque la pression Π dépasse ρ'_2 , le mélange demeure homogène, d'abord à l'état liquide, puis à l'état gazeux.

TROISIÈME CAS. — A) La température a une valeur T_1 , inférieure à $\Theta(\sigma)$. — La ligne $T_1T'_1$ (fig. 45), d'abscisse constante T_1 , rencontre la ligne de rosée RC en un point R_1 , d'ordonnée ρ_1 , et la ligne d'ébullition EC en un point E_1 , d'ordonnée ϵ_1 , supérieure à ρ_1 . Les propriétés du mélange sont les mêmes que dans le PREMIER CAS, A.

B) La température a une valeur T_2 , comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{E}(\sigma)$.

— La ligne T_2T_2' , d'abscisse constante T_2 , rencontre la ligne de rosée en deux points R_2, R_2' , d'ordonnées ρ_2, ρ_2' ($\rho_2' > \rho_2$). Les propriétés du mélange sont les mêmes que dans le DEUXIÈME CAS, B.

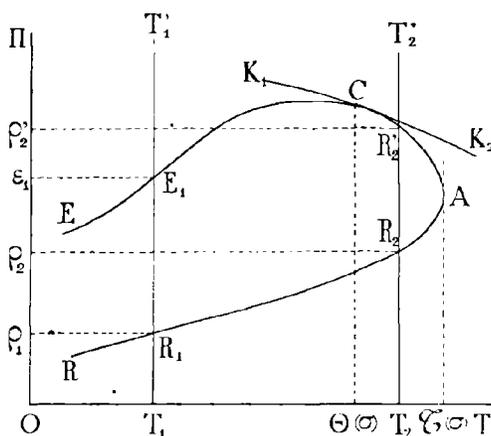


FIG. 45.

La compressibilité isotherme d'un mélange à une température inférieure à $\Theta(\sigma)$ présente, dans les trois cas, les mêmes phénomènes; la plupart de ces phénomènes ont été maintes fois observés; récemment ils ont donné lieu à des mesures précises de la part de M. H. Gilbaut⁽¹⁾.

Aux températures comprises entre $\Theta(\sigma)$ et $\zeta(\sigma)$ se présentent des particularités, variables d'un cas à l'autre et qui, jusqu'ici, ont été beaucoup moins étudiées; c'est ainsi que les particularités qui caractérisent le PREMIER CAS, B, n'ont été jusqu'ici l'objet d'aucune observation.

Les curieux phénomènes qui sont communs au DEUXIÈME CAS, B, et au TROISIÈME CAS, B, ont, au contraire, été observés à plusieurs reprises et dans des conditions variées.

En 1880, M. L. Cailletet⁽²⁾ fit une observation extrêmement importante et extrêmement inattendue. Ayant comprimé, dans l'appareil qui lui avait servi à liquéfier les gaz permanents, un mélange de 1 volume d'air et de 5 volumes d'acide carbonique, il vit une partie du mélange prendre l'état liquide sous une pression modérée. Puis, continuant à augmenter la pression avec lenteur, afin que la température demeurât

⁽¹⁾ H. GILBAUT, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, tome XI, p. B, 1; 1897.

⁽²⁾ L. CAILLETET, *Comptes Rendus*, t. XC, p. 210; 1880. — *Journal de Physique*, 1^{re} série, t. IX, p. 192; 1880. — L. CAILLETET et P. HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. XCII, p. 901; 1881.

constante, M. Cailletet vit le liquide disparaître lorsque la pression avait atteint une certaine valeur. Si l'on diminue lentement la pression, le liquide reparait subitement au moment où l'on revient à la pression pour laquelle il avait disparu dans la première expérience; à une température donnée, on voit le ménisque se reformer dès que la pression a atteint une valeur déterminée, d'autant plus basse que la température est plus élevée. Ainsi, le liquide peut être distingué du gaz :

A 132 atmosphères, à la température de + 5°,5 C.			
124	»	»	+ 10
120	»	»	+ 13
113	»	»	+ 18
110	»	»	+ 19

Enfin, à 21°, le mélange, comprimé au-dessus de 350 atmosphères, ne se liquéfie plus. Ces résultats sont représentés sur la figure 46 par une ligne en traits interrompus.

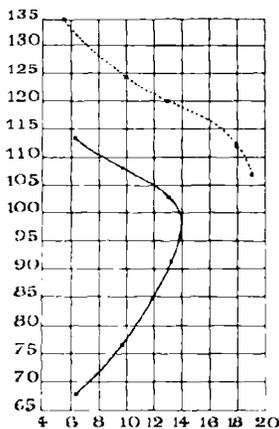


FIG. 46.

Plus tard, M. L. Cailletet⁽¹⁾ observa les mêmes phénomènes en un mélange d'hydrogène et de gaz carbonique.

De son côté, M. van der Waals⁽²⁾, en étudiant un mélange de 9 volumes de gaz carbonique pour 1 volume d'air, trouva, à diverses

⁽¹⁾ L. CAILLETET, *apud* : JAMIN, *Comptes Rendus*, t. XCVI; 1883; — *Journal de Physique*, 2^e série, t. II, p. 389; 1883.

⁽²⁾ J.-D. VAN DER WAAALS, *Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, trad. par F. Roth, p. 143 (Leipzig, 1881).

températures, les valeurs suivantes pour la pression p_2 , sous laquelle le liquide commence à apparaître, et pour la pression p'_2 , à laquelle il disparaît :

A + 23°, C.,	$p_2 = 77^{\text{atm}},5,$	$p'_2 = 95^{\text{atm}}$
+ 20 ,4	72	403
+ 19 ,2	»	406
+ 2	»	445

Un mélange de 7 volumes d'anhydride carbonique et de 3 volumes d'acide chlorhydrique donna les résultats suivants :

A + 22°,5 C.,	$p_2 = 69^{\text{atm}}$	$p'_2 = 115^{\text{atm}}$
+ 0	39	450

A la température $\bar{c} = 31^{\circ},6 + 273^{\circ}$ (+ 31°,6 C.), les deux pressions p_2 , p'_2 , deviennent égales entre elles et à 90 atmosphères.

Le 18 mars 1886, M. Stokes communiquait à la Société royale de Londres un mémoire posthume d'Andrews (1).

Dans ce mémoire, l'illustre inventeur du point critique étudiait la compressibilité des mélanges d'azote et d'anhydride carbonique.

Un mélange de 3 volumes de gaz carbonique et de 4 volumes d'azote ne put être liquéfié sous aucune pression, même à la température de + 2° C., sans doute supérieure à la température \bar{c} relative à ce mélange.

Au contraire, un mélange de 6^{vol},2 d'anhydride carbonique et 1 volume d'azote présente les faits suivants :

A la température de + 3°,5 C., le liquide commença à apparaître sous une pression de 48^{atm},3; la pression augmentant, la quantité de liquide augmenta en même temps; sous une pression de 102 atmosphères, le gaz était réduit à une toute petite bulle, qui finit elle-même par disparaître; la température de + 3°,5 C. était donc inférieure à la température critique Θ du mélange.

A température plus élevée, le phénomène déjà observé par M. Cailletet et par M. van der Waals se produisait; le liquide, après avoir apparu sous une certaine pression, disparaissait sous une pression plus élevée.

Un mélange de 3^{vol},43 d'anhydride carbonique et de 1 volume d'azote donna les valeurs suivantes pour la pression p_2 , sous laquelle le

(1) ANDREWS, *Philosophical Transactions*, vol. CLXXVIII, p. 67; 1888.

liquide apparaît, et pour la pression p'_2 , sous laquelle le liquide disparaît :

A + 6°,3 C.,	$p_2 = 68^{\text{atm}},7,$	$p'_2 = 113^{\text{atm}},2$
9,9	76 ,6	107 ,8
13,2	91 ,6	103 ,2

On voit que les valeurs de p_2 et de p'_2 tendent à devenir égales entre elles et à 98 atmosphères, pour une température $\vartheta = 14^\circ + 283^\circ (+ 14^\circ \text{ C.})$ environ.

Ces résultats sont représentés, sur la figure 46, par une ligne en traits pleins.

D'après la théorie précédente, voici comment les faits doivent se passer dans la compression isothermique d'un mélange fluide, lorsque les circonstances correspondent au DEUXIÈME CAS, B, ou au TROISIÈME CAS, B :

La température étant maintenue constante et la pression croissant, le liquide commence à apparaître dans le système, au moment où la pression atteint la valeur p_2 ; la masse du liquide, partant de 0, croît d'abord, passe par un maximum, puis décroît d'une manière continue et redevient égale à 0 au moment où la pression atteint la valeur p'_2 .

Or ce n'est point exactement là le phénomène observé par M. Cailletet, par MM. Cailletet et Hautefeuille, par M. van der Waals, par Andrews, par MM. Cailletet et Colardeau⁽¹⁾; empruntons à Andrews la description des phénomènes observés :

« Si l'on répète l'expérience à plus haute température, dit-il, les phénomènes que l'on observe sont très différents. La température étant maintenue constante, l'acide carbonique liquide apparaît tout d'abord, terminé par la surface concave habituelle. Si l'on augmente la pression, le volume du liquide augmente en même temps d'une manière continue, sans changement marqué dans les apparences. Si l'on persiste à faire croître la pression, la surface de séparation devient plane et indistincte, et, la compression continuant, elle finit par disparaître; la masse entière devient homogène.

« La position qu'occupe la surface de séparation dans le tube au moment de sa disposition dépend de la température à laquelle les observations sont faites; à $+ 14^\circ$, le liquide occupe, immédiatement avant le moment où la surface de séparation s'efface, environ les deux tiers du volume total.

⁽¹⁾ CAILLETET et COLARDEAU, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XVIII, p. 269; 1889.

« Il est difficile de fixer avec précision la pression exacte sous laquelle, à une température donnée, les dernières traces de la surface de séparation disparaissent; mais on peut obtenir un point bien défini en diminuant la pression jusqu'à l'apparition d'un brouillard; la surface de séparation du liquide reparait aussitôt sous forme estompée. L'aspect de ce brouillard est remarquable. Il occupe, dans le tube, plusieurs millimètres de hauteur, et, lorsque la surface plane de séparation apparaît, elle se manifeste non pas dans la région médiane de ce brouillard, mais un tiers plus bas. »

Ces phénomènes, comme ceux que l'on observe au voisinage du point critique d'un fluide unique, doivent s'expliquer par la lenteur de la diffusion (Livre IV, Chapitre 1, § 7). Ils ne se produisent plus lorsque, comme M. Kuenen⁽¹⁾, on promène, dans le système, un agitateur en fer doux, mû du dehors par un électro-aimant; on observe alors des phénomènes de *condensation rétrograde* semblables de tout point à ceux qu'annonce la théorie précédente. M. Kuenen les a observés, notamment, avec un mélange renfermant 0^{vol},41 de gaz carbonique et 0^{vol},59 de chlorure de méthyle.

Pour un tel mélange, la température critique Θ est voisine de 103° C. A la température de 102°, la condensation suit encore la même marche qu'aux températures très inférieures à la température critique. Au contraire, à partir de la température + 103°,5 C., le phénomène de la condensation rétrograde peut être observé; ce même phénomène devient extrêmement net aux températures de 104°, 105°, 106°. La température \bar{c} est voisine de 105°,8; l'ordonnée qui lui correspond, de 79^{atm},5.

Voici quelques nombres qui montrent avec quelle netteté on pouvait constater, à la température de 105°, la condensation progressive suivie de la condensation rétrograde :

(1) J.-P. KUENEN, *Metingen betreffende het Oppervlak van Van der Waals voor mengsels van Koolzuur en Chloormethyl* (Proefschrift, Leyde, 1892). — *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 354; 1893. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 38; 1893.

PRESSION EN ATMOSPHÈRES	VOLUME DU SYSTÈME	VOLUME DU LIQUIDE
73,3	117,9	0
77,2	99,6	3,9
81,8	81,2	8,2
81,8	81,0	8,6
82,4	78,6	7,6
83,1	77,3	5,3
83,3	75,3	4,7
83,5	75,4	2,8
83,8	74,3	2,5
83,8	74,0	0

Pour ce même mélange, M. Kuenen⁽¹⁾ a déterminé un certain nombre de points de la ligne limite ; voici les résultats obtenus :

TEMPÉRATURE CENTIGRADE	Point de rosée	Point d'ébullition
70°	$p_1 = 28^{\text{atm}},8$	$\varepsilon_1 = 64^{\text{atm}},9$
100	63 ,1	" "
100 ,6	63 ,3	84 ,4
101 ,5	65 ,7	84 ,7
103 ,0	67 ,9	84 ,0
	Premier point de rosée	Deuxième point de rosée
104 ,0	$p_2 = 69^{\text{atm}},7$	$p'_2 = 83^{\text{atm}},8$
105 ,0	72 ,2	83 ,2
106 ,1	74 ,0	82 ,1
105 ,7	78 ,6	80 ,2
106 ,8	$p_2 = p'_2 = 79,5$	

M. Caubet⁽²⁾ a repris, par des méthodes très précises, des déterminations analogues sur un mélange dont la composition en volume était la suivante :

Chlorure de méthyle	0,503
Anhydride carbonique	0,497

Les éléments critiques de ce mélange sont les suivants :

Température critique	+ 92° .5C.
Pression critique	85 ^{atm}} ,4

(1) KUENEN, *Communications of the Laboratory of Physics at the University of Leiden*, n° 13; 1894.

(2) CAUBET, *Procès-Verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 21 juillet 1898.

Le volume total du mélange était 51^{cc},597 sous la pression de 740^{mm},5 de mercure, à la température de 14°,5. A 94°, on a étudié, pour ce mélange, le phénomène de la condensation normale, suivi du phénomène de la condensation rétrograde; les résultats obtenus sont notés dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURE : 94°

VOLUMES LIQUIDES	PRESSIONS
1 ^{er} point de rosée.....	74 ^{atm}
0 ^{cc} ,007.....	75 ,8
0 ^{cc} ,014.....	79
0 ^{cc} ,021.....	83
0 ^{cc} ,007.....	84
2 ^e point de rosée.....	84 ,4

M. Caubet⁽¹⁾ a également déterminé, pour le mélange considéré, un nombre suffisant de points de la ligne limite pour qu'il soit possible de tracer cette ligne avec précision; voici les éléments de quelques-uns de ces points :

TEMPÉRATURE CENTIGRADE	PRESSIONS EN ATMOSPHÈRES	
	Point de rosée	Point d'ébullition
+ 45°	$p_1 = 22,3$	$\varepsilon_1 = 68,8$
57	29	75,7
68	37	79,5
76	44,2	83
84	55	81,6
92,5 (temp. crit.)	68,5	Press. crit. = 85,4
	Premier point de rosée	Deuxième point de rosée
94	$p_2 = 74$	$p'_2 = 84,4$
95	$p_2 = p'_2 = 80$	

(1) CAUBET, *Procès-Verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 8 décembre 1898.

Le point où la tangente à la ligne limite est parallèle à l'axe des pressions correspond, d'après ce tableau, à la température de 95° C., et à la pression de 80 atmosphères. Pour déterminer ce point avec précision, M. Caubet a employé un artifice qu'il décrit en ces termes :

« Si on détermine les cordes de la courbe limite parallèles à l'axe des pressions, ces cordes ont un diamètre rectiligne à droite du point critique et dans une assez grande longueur à gauche. On peut donc, très aisément, construire ce diamètre et tracer la ligne de rosée par continuité, en lui donnant une tangente verticale au point où elle rencontre ce diamètre. On applique ainsi la méthode employée par M. Mathias dans ses recherches sur le point critique d'un fluide unique. Ajoutons que l'arc de courbe qu'on trace ainsi est extrêmement court. »

§ 9. — *Les isothermes d'un mélange.*

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires; sur l'axe des abscisses, portons les volumes spécifiques v , sur l'axe des ordonnées les pressions Π . Tout état homogène d'un mélange de concentration donnée σ sera représenté sur ce plan par un point déterminé.

Soient $v(\sigma, \Pi, T)$, $u(\sigma, \Pi, T)$, $U(\sigma, \Pi, T)$ les volumes spécifiques respectifs d'un mélange de concentration σ , sous la pression Π , à la température T , selon que, dans ces conditions, le mélange est à l'état homogène gazeux, à l'état de vapeur, ou à l'état liquide.

Considérons tout d'abord une température fixe T , supérieure à $\mathfrak{C}(\sigma)$. A cette température, faisons croître la pression Π de 0 à $+\infty$; le système demeurera sans cesse à l'état de gaz homogène; le volume spécifique diminuera sans cesse de $+\infty$ à une très petite valeur; nous obtiendrons une courbe continue représentée par l'équation

$$v = v(\sigma, \Pi, T),$$

où σ et T ont les valeurs données; cette courbe montera sans cesse de droite à gauche; elle admettra pour asymptotes l'axe Ov et une parallèle à l'axe $O\Pi$. Cette courbe sera l'*isotherme du mélange gazeux pour la température T*.

Sous une pression donnée et pour une composition donnée, le volume spécifique d'un mélange homogène gazeux est d'autant plus grand que la température est plus élevée; les isothermes du mélange homogène

gazeux, qui correspondent à des températures T, T', T'', \dots , rangées dans l'ordre croissant, n'ont donc aucun point commun; chacune d'elles est tout entière à droite de celle qui la précède.

La moins élevée de ces isothermes est l'isotherme MPN (fig. 47) qui correspond à la température $\bar{\epsilon}(\sigma)$.

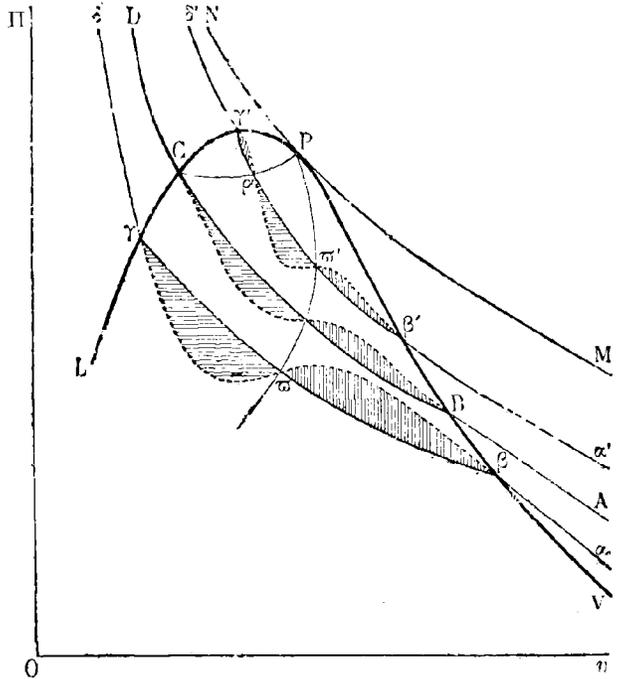


FIG. 47.

Prenons maintenant une température fixe T , inférieure à la température critique $\Theta(\sigma)$ et, partant, à la température $\bar{\epsilon}(\sigma)$; faisons croître la pression Π de 0 à $+\infty$ et suivons les variations du volume spécifique du système.

Pour les très petites valeurs de Π , le système est à l'état de vapeur homogène; lorsque la pression croît, le volume spécifique diminue; nous obtenons une ligne continue $\alpha\beta$, ayant Ov pour asymptote et montant sans cesse de droite à gauche; cette ligne, représentée par l'équation

$$v = u(\sigma, \Pi, T),$$

où σ et T ont les valeurs données, est l'isotherme de la vapeur mixte

pour la température T . A des températures rangées dans l'ordre croissant, correspondent des isothermes dont chacune est à droite de celle qui la précède; elles sont toutes à gauche de l'isotherme AB de la vapeur mixte pour la température critique $\Theta(\sigma)$.

Lorsque la pression Π atteint la valeur $\rho_1(\sigma, T)$, qui correspond au point de rosée β du mélange considéré, à la température considérée, une goutte liquide apparaît dans le système qui cesse d'être homogène; on peut encore faire correspondre à chaque état du système un point du plan $vOII$; soient m et M les masses de vapeur et de liquide que renferme, en cet état, un système dont la masse totale ($M + m$) est égale à l'unité de masse; soient s et S les concentrations respectives de ces deux masses; le volume spécifique moyen du système sera

$$(22) \quad \mathcal{V}(\sigma, \Pi, T) = MU(S, \Pi, T) + mu(s, \Pi, T).$$

On prendra ce volume spécifique moyen pour abscisse d'un point dont Π sera l'ordonnée. On obtiendra ainsi une ligne continue $\beta\gamma$, représentée par l'équation

$$v = \mathcal{V}(\sigma, \Pi, T),$$

où σ, T , ont les valeurs considérées; cette ligne sera, pour la température considérée T , l'isotherme du mélange hétérogène ou isotherme pratique; en vertu de la loi du déplacement isothermique de l'équilibre, cette ligne $\beta\gamma$ montera sans cesse de droite à gauche.

Lorsque la pression Π atteint la valeur $\varepsilon_2(\sigma, T)$, qui correspond au point d'ébullition γ du mélange considéré, à la température considérée, le mélange prend la forme d'un liquide homogène; le point figuratif décrit la ligne $\gamma\delta$ représentée par l'équation

$$v = U(\sigma, \Pi, T),$$

où σ et T ont les valeurs données; c'est l'isotherme du liquide mixte pour la température T ; cette ligne monte de droite à gauche et admet une asymptote parallèle à OII ; à une température T' supérieure à T , correspond une isotherme située à droite de la précédente, à moins que le liquide mixte ne présente un maximum de densité; en tous cas, toutes les isothermes sont situées à gauche de l'isotherme CD qui correspond à la température critique.

La ligne VB, lieu des points β , est, sur le plan $II Ov$, la ligne de rosée; la ligne LC, lieu des points γ , est, sur le plan $II Ov$, la ligne d'ébullition.

Lorsque l'on prend une température T comprise entre la température critique $\Theta(\sigma)$ et la température $\mathfrak{C}(\sigma)$, divers cas sont à distinguer :

I (DEUXIÈME CAS, B, et TROISIÈME CAS, B). — Aux basses pressions, le système est à l'état de vapeur homogène; le point figuratif décrit l'isotherme $\alpha\beta'$ qui se rapporte à cet état, jusqu'au point β' , dont l'ordonnée $\Pi = p_2(\sigma, T)$ correspond au premier point de rosée; il décrit ensuite l'isotherme pratique $\gamma\beta'$ jusqu'au point γ' , dont l'ordonnée $\Pi = p'_2(\sigma, T)$ correspond au second point de rosée; enfin il décrit l'isotherme $\gamma\delta'$ qui se rapporte encore à l'état de vapeur homogène.

Aux températures T comprises entre $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{C}(\sigma)$, il n'y a plus de ligne d'ébullition, et la ligne de rosée est rencontrée deux fois par l'isotherme relative à chaque température T ; lorsque la température T tend vers $\mathfrak{C}(\sigma)$, les deux points de rencontre tendent à se confondre; l'isotherme MPN, relative à la température $\mathfrak{C}(\sigma)$ est tangente en P à la ligne de rosée.

La *ligne limite*, réunion de la ligne de rosée VBPC et de la ligne d'ébullition LV, a la disposition indiquée en la figure 47; C est le *point critique*.

II (PREMIER CAS, B). — Aux basses pressions, le système est à l'état de gaz homogène; sans discontinuité, il passe à l'état de liquide homogène, dernière forme qu'il possède au moment où l'isotherme $\alpha\beta'$ rencontre en β' la ligne limite; à ce moment, la pression a la valeur $\varepsilon_2(\sigma, T)$, qui correspond au premier point d'ébullition; la vapeur apparaît dans le système, qui devient homogène et le point figuratif décrit l'isotherme pratique $\beta'\gamma'$; au point γ' , la pression prend la valeur $\varepsilon'_2(\sigma, T)$ qui correspond au second point d'ébullition; la dernière bulle de vapeur disparaît; le système prend l'état homogène liquide, auquel se rapporte l'isotherme $\gamma\delta'$.

Aux températures comprises entre la température critique $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{C}(\sigma)$, il n'y a plus de ligne de rosée; chaque isotherme coupe en deux points la ligne d'ébullition; celle-ci est tangente en P à l'isotherme relative à la température $\mathfrak{C}(\sigma)$.

La *ligne limite*, réunion de la ligne de rosée VB et de la ligne d'ébullition LCPC, a encore la disposition indiquée en la figure 47, à condition de mettre en B le *point critique*.

Ce dernier cas n'a été l'objet d'aucune étude. Dans le premier cas, M. Kuenen a déterminé⁽¹⁾ pour certains mélanges de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique, la forme de certaines isothermes relatives

(1) J.-P. KUENEN, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 354; 1893; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 38; 1893.

à l'état homogène de gaz mixte ou de vapeur mixte. M. Caubet ⁽¹⁾ a pris un mélange des mêmes corps, dont la composition, en volumes, était la suivante :

Chlorure de méthyle.....	0,503
Anhydride carbonique.	0,497

Pour ce mélange on a, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent,

$$\Theta(\sigma) - 273^\circ = 92^\circ,5$$

$$\Theta(\sigma) - 273^\circ = 93^\circ.$$

M. Caubet a déterminé avec beaucoup de soin, pour ce mélange, l'isotherme de la vapeur mixte et l'isotherme pratique, aux températures de 45°, 68°, 76° et 84°.

Lorsque l'isotherme relative à un état homogène du système rejoint, en un point de la ligne limite, l'isotherme pratique, ces deux lignes analytiques différentes se coupent sous un certain angle ; en effet, l'inverse du coefficient angulaire de la tangente à la première isotherme a pour valeur $\frac{\partial U(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi}$ ou bien $\frac{\partial u(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi}$, selon que l'état homogène considéré est l'état liquide ou l'état gazeux ; l'inverse du coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme pratique a pour valeur $\frac{\partial \mathfrak{U}(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi}$, ou bien, en vertu de l'égalité (22), où $M + m = C^e$,

$$(23) \quad \frac{\partial \mathfrak{U}(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \left[\frac{\partial U(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial U(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} \right] M$$

$$+ \left[\frac{\partial u(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial u(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \Pi} \right] m$$

$$+ [U(S, \Pi, T) - u(s, \Pi, T)] \frac{\partial M}{\partial \Pi}.$$

Ce qui précède ne nous permet pas de fixer la valeur de cette quantité en un point intérieur à la courbe LCV et infiniment voisin du point critique C ; c'est ainsi que, les propriétés du liquide mixte et les propriétés de la vapeur mixte devenant infiniment peu différentes au voisinage de ce point, on a

$$s = S,$$

$$\frac{\partial u(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\partial U(S, \Pi, T)}{\partial S},$$

⁽¹⁾ CAUBET, *Procès-Verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 8 décembre 1898. — M. J. VERSCHAFFELT vient de publier des observations analogues sur les mélanges de gaz carbonique et d'hydrogène (*Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 28 décembre 1898).

tandis que, d'après la forme de la surface \mathfrak{S} , en ce point, les quantités $\frac{\partial s}{\partial \Pi}$, $\frac{\partial S}{\partial \Pi}$, sont infinies et de signes contraires. Nous devons donc regarder comme une hypothèse la proposition suivante :

HYPOTHÈSE X. — *Au voisinage du point critique, les trois quantités*

$$\frac{\partial u(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \quad \frac{\partial U(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi}, \quad \frac{\partial \Psi(\sigma, \Pi, T)}{\partial \Pi},$$

demeurent finies et sont égales entre elles.

Cette hypothèse entraîne la conséquence suivante :

Au point critique C, l'isotherme BC, relative aux états hétérogènes du fluide, et l'isotherme CD, relative aux états homogènes, ont la même tangente.

Cette proposition peut encore s'énoncer ainsi :

Prenons, sur la ligne limite LCV, un point variable et, en ce point, l'excès du coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme pratique sur le coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme des états homogènes; cet excès change de signe au moment où le point variable passe par le point critique C.

Supposons, pour fixer les idées, que cet excès ne change point de signe hors le point C. Loin du point critique, l'isotherme pratique descend plus rapidement de gauche à droite que l'isotherme relative à l'état de vapeur qu'elle rencontre en un point de rosée; l'isotherme pratique descend moins rapidement de gauche à droite que l'isotherme relatif à l'état liquide qu'elle rencontre en un point d'ébullition. Nous pourrions alors énoncer la proposition suivante :

En tout point de rosée, l'isotherme pratique descend plus rapidement de gauche à droite que l'isotherme relative à la vapeur homogène; en tout point d'ébullition, l'isotherme pratique descend moins vite de gauche à droite que l'isotherme relative au liquide homogène.

§ 10. — *Le théorème de M. Blümcke.*

Soient $G(\sigma, v, T)$, $g(\sigma, v, T)$, les potentiels thermodynamiques internes de l'unité de masse du liquide mixte et de l'unité de masse de la vapeur mixte.

L'isotherme, relative à la température T , du liquide mixte de concen-

tration σ est représentée par l'équation

$$(24) \quad \frac{\partial G(\sigma, v, T)}{\partial v} = -\Pi.$$

L'isotherme, relative à la température T , de la vapeur mixte de concentration σ est représentée par l'équation

$$(25) \quad \frac{\partial g(\sigma, v, T)}{\partial v} = -\Pi.$$

Les parties de l'isotherme relative à la température T , qui représentent des états homogènes du fluide mixte de concentration σ , observables à l'état de véritable équilibre, sont représentées l'une par l'équation (24) et l'autre par l'équation (25), si la température T est inférieure à la température critique $\Theta(\sigma)$; elles sont représentées toutes deux par l'équation (25), si la température est comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{C}(\sigma)$ et si le mélange de concentration σ se trouve dans les conditions qui correspondent au n° I du paragraphe précédent; elles sont représentées tous deux par l'équation (24), si la température est comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\mathfrak{C}(\sigma)$, et si le mélange de concentration σ se trouve dans les conditions qui correspondent au n° II du paragraphe précédent.

Les fonctions $G(\sigma, v, T)$, $g(\sigma, v, T)$ ne sont pas des fonctions analytiques distinctes; comme nous l'avons vu au § 2 du Chapitre précédent, elles sont des parties d'une fonction analytique uniforme $\gamma(\sigma, v, T)$, définie pour toute valeur acceptable des variables σ, v, T .

Pour une valeur donnée de σ et une valeur donnée de Π , l'équation

$$(26) \quad \frac{\partial \gamma(\sigma, v, T)}{\partial v} = -\Pi$$

représente, dans le plan vOI , une ligne dont les portions extérieures à la ligne limite LCV coïncident avec l'une des isothermes (24) ou (25).

A l'intérieur de la ligne limite LCV, la ligne représentée par l'équation (26) continue à être définie analytiquement; mais elle n'a plus aucun sens physique; elle est l'*isotherme relative à l'état idéal de James Thomson* ou *isotherme théorique*.

Nous admettrons que cette ligne continue ne présente pas de branches infinies.

La proposition énoncée à la fin du paragraphe précédent entraîne évidemment la conséquence suivante :

Entre leur commun point de départ et leur commun point d'arrivée

sur la ligne limite, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique qui se rapportent à une même concentration σ et à une même température T peuvent avoir un certain nombre de points de rencontre; ce nombre est impair si la température T est inférieure à la température $\Theta(\sigma)$; il est pair ou nul si la température T est comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\Theta(\sigma)$.

En outre, l'hypothèse X fournit la proposition suivante :

L'isotherme théorique et l'isotherme pratique qui se rapportent à la température critique $\Theta(\sigma)$ du mélange de concentration σ sont tangentes entre elles au point critique C.

M. Ad. Blümcke⁽¹⁾ a énoncé le théorème suivant :

L'isotherme théorique et l'isotherme pratique qui se rapportent à un mélange donné et à une température donnée et qui aboutissent aux deux mêmes points de la ligne limite, circonscrivent une certaine aire; comptée suivant les conventions habituelles du calcul intégral, cette aire est égale à 0.

Ce théorème est l'extension naturelle au cas d'un mélange de deux corps du théorème donné par Maxwell et par Clausius dans le cas d'un fluide unique (Livre IV, Chapitre II, § 4; tome II, p. 183). M. Blümcke y est parvenu en suivant une voie analogue à celle qui a conduit ces auteurs; il a assimilé le contour fermé, formé par l'isotherme théorique et l'isotherme pratique, à un cycle réversible, et il a appliqué à ce cycle le théorème de J. Moutier (Livre I, Chapitre IV, § 3; tome I, p. 76).

A cette intuition qui n'a pas de valeur démonstrative, on peut substituer la démonstration suivante :

Il s'agit de prouver que l'intégrale $\int \Pi dv$ a la même valeur, qu'on la prenne, entre les points β et γ de la figure 47, soit le long de l'isotherme théorique, soit le long de l'isotherme pratique.

Le long de l'isotherme théorique, on a, en vertu de l'égalité (26),

$$(27) \quad \int_{\beta}^{\gamma} \Pi dv = - \int_{\beta}^{\gamma} \frac{\partial \gamma(\sigma, v, T)}{\partial v} dv = \gamma(\sigma, v_{\beta}, T) - \gamma(\sigma, v_{\gamma}, T),$$

v_{β} , v_{γ} , étant les abscisses des points β , γ .

Le long de l'isotherme pratique, on a $dv = \frac{\partial v}{\partial \Pi} d\Pi$, $\frac{\partial v}{\partial \Pi}$ étant donné par l'égalité (23); d'autre part, on a, à chaque instant,

$$(28) \quad \frac{\partial G(U, S, T)}{\partial U} = \frac{\partial g(u, s, T)}{\partial u} = - \Pi.$$

(1) AD. BLÜMCKE, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. VI, p. 158; 1890.

On a donc, le long de l'isotherme pratique,

$$(29) \quad \int_{\beta}^{\gamma} \Pi dv = - \int_{\beta}^{\gamma} \left[M \frac{\partial G(U, S, T)}{\partial U} dU + m \frac{\partial g(u, s, T)}{\partial u} du \right. \\ \left. + U \frac{\partial G(U, S, T)}{\partial U} dM + u \frac{\partial g(u, s, T)}{\partial u} dm \right].$$

Soit $\Phi(S, \Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse d'un liquide mixte de concentration S , sous la pression constante Π , à la température T ; soit $\varphi(s, \Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse d'une vapeur mixte de concentration s , dans les mêmes conditions. On a, par définition,

$$(30) \quad \begin{cases} \Phi(S, \Pi, T) = G(S, U, T) + \Pi U, \\ \varphi(s, \Pi, T) = g(s, u, T) + \Pi u \end{cases}$$

ou bien, en vertu des égalités (28),

$$\Phi(S, \Pi, T) = G(S, U, T) - U \frac{\partial G(S, U, T)}{\partial U}, \\ \varphi(s, \Pi, T) = g(s, u, T) - u \frac{\partial g(s, u, T)}{\partial u}.$$

Moyennant ces dernières égalités, l'égalité (29) devient

$$(31) \quad \int_{\beta}^{\gamma} \Pi dv = - \int_{\beta}^{\gamma} d[MG(S, U, T) + mg(s, u, T)] \\ + \int_{\beta}^{\gamma} [\Phi(S, \Pi, T) dM + \varphi(s, \Pi, T) dm \\ + M \frac{\partial G(U, S, T)}{\partial S} dS + m \frac{\partial g(s, u, T)}{\partial s} ds].$$

L'unité de masse du liquide mixte renferme une masse $\frac{1}{1+S}$ du fluide 1 et une masse $\frac{S}{1+S}$ du fluide 2; l'unité de masse de la vapeur mixte renferme une masse $\frac{1}{1+s}$ du fluide 1 et une masse $\frac{s}{1+s}$ du fluide 2; on a donc, suivant notre notation habituelle,

$$(32) \quad \begin{cases} \Phi(S, \Pi, T) = \frac{1}{1+S} F_1(S, \Pi, T) + \frac{S}{1+S} F_2(S, \Pi, T), \\ \varphi(s, \Pi, T) = \frac{1}{1+s} f_1(s, \Pi, T) + \frac{s}{1+s} f_2(s, \Pi, T). \end{cases}$$

D'ailleurs, si M_1, M_2 sont les masses des fluides 1 et 2 que renferme la masse M du liquide mixte; si m_1, m_2 , sont les masses des fluides 1 et 2 que renferme la masse m de la vapeur mixte, on a

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{ll} M_1 = \frac{M}{1+S}, & M_2 = \frac{SM}{1+S}, \\ m_1 = \frac{m}{1+s}, & m_2 = \frac{sm}{1+s}, \end{array} \right.$$

égalités d'où l'on tire

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} dM_1 = \frac{dM}{1+S} - \frac{MdS}{(1+S)^2}, \\ dM_2 = \frac{SdM}{1+S} + \frac{MdS}{(1+S)^2}, \\ dm_1 = \frac{dm}{1+s} - \frac{m ds}{(1+s)^2}, \\ dm_2 = \frac{s dm}{1+s} + \frac{m ds}{(1+s)^2}. \end{array} \right.$$

Les égalités (32), (33) et (34) donnent l'égalité

$$(35) \quad \begin{aligned} & \Phi(S, \Pi, T) dM + \varphi(s, \Pi, T) dm \\ = & F_1(S, \Pi, T) dM_1 + F_2(S, \Pi, T) dM_2 \\ & + f_1(s, \Pi, T) dm_1 + f_2(s, \Pi, T) dm_2 \\ & + \frac{F_1(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)}{(1+S)^2} MdS \\ & + \frac{f_1(s, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)}{(1+s)^2} m ds. \end{aligned}$$

D'ailleurs, les égalités (32) donnent les égalités

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(S, \Pi, T)}{\partial S} &= \frac{1}{1+S} \left[\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \right] \\ &\quad - \frac{F_1(S, \Pi, T) - F_2(S, \Pi, T)}{(1+S)^2}, \\ \frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s} &= \frac{1}{1+s} \left[\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] \\ &\quad - \frac{f_1(s, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)}{(1+s)^2}, \end{aligned}$$

ou bien, à cause des identités bien connues

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} &= 0, \\ \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} &= 0,\end{aligned}$$

les égalités

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \Phi(S, \Pi, T)}{\partial S} &= - \frac{F_1(S, \Pi, T) - F_2(S, \Pi, T)}{(1 + S)^2}, \\ \frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s} &= - \frac{f_1(s, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)}{(1 + s)^2}. \end{aligned} \right.$$

D'autre part, les égalités (30) donnent

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi(S, \Pi, T)}{\partial S} &= \frac{\partial G(S, U, T)}{\partial S} + \left[\frac{\partial G(S, U, T)}{\partial U} + \Pi \right] \frac{\partial U(S, \Pi, T)}{\partial S}, \\ \frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s} &= \frac{\partial g(s, u, T)}{\partial s} + \left[\frac{\partial g(s, u, T)}{\partial u} + \Pi \right] \frac{\partial u(s, \Pi, T)}{\partial s}\end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (28),

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \Phi(S, \Pi, T)}{\partial S} &= \frac{\partial G(S, U, T)}{\partial S}, \\ \frac{\partial \varphi(s, \Pi, T)}{\partial s} &= \frac{\partial g(s, u, T)}{\partial s}. \end{aligned} \right.$$

Si l'on remarque enfin que l'on a

$$\begin{aligned}dM_1 + dm_1 &= 0, \\ dM_2 + dm_2 &= 0,\end{aligned}$$

on voit que les égalités (35), (36) et (37) donnent

$$\begin{aligned}& \Phi(S, \Pi, T) dM + \varphi(s, \Pi, T) dm \\ &= [F_1(S, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T)] dM_1 \\ &+ [F_2(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)] dM_2 \\ &- M \frac{\partial G(S, U, T)}{\partial S} dS - m \frac{\partial g(s, u, T)}{\partial s} ds.\end{aligned}$$

Mais, en tout point de l'isotherme pratique, sont vérifiées les conditions d'équilibre

$$\begin{aligned}F_1(S, \Pi, T) &= f_1(s, \Pi, T), \\ F_2(S, \Pi, T) &= f_2(s, \Pi, T),\end{aligned}$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$\Phi(S, \Pi, T) dM + \varphi(s, \Pi, T) dm + M \frac{\partial G(S, U, T)}{\partial s} dS + m \frac{\partial g(s, u, T)}{\partial s} ds = 0,$$

ce qui transforme l'égalité (31) en

$$(38) \quad \int_{\beta}^{\gamma} \Pi dv = [MG(S, U, T) + mg(s, u, T)]_{\beta}^{\gamma}$$

Le point β peut être un point de rosée ou un point d'ébullition.

Si le point β est un point de rosée, on a, en ce point,

$$M = 0, \quad m = 1, \quad s = \sigma.$$

On a, d'ailleurs, $u = v_{\beta}$. On a donc, au point β ,

$$MG(S, U, T) + mg(s, u, T) = g(\sigma, v_{\beta}, T) = \gamma(\sigma, v_{\beta}, T).$$

Si le point β est un point d'ébullition, on a, en ce point,

$$M = 1, \quad m = 0, \quad S = \sigma.$$

On a, d'ailleurs, $U = v_{\beta}$. On a donc, au point β ,

$$MG(S, U, T) + mg(s, u, T) = G(\sigma, v_{\beta}, T) = \gamma(\sigma, v_{\beta}, T).$$

On peut raisonner de même touchant le point γ , et l'on trouve que l'égalité (38) peut s'écrire, en toutes circonstances,

$$\int_{\beta}^{\gamma} \Pi dv = \gamma(\sigma, v_{\beta}, T) - \gamma(\sigma, v_{\gamma}, T).$$

La comparaison de cette égalité avec l'égalité (27) démontre le théorème de M. Blümcke.

D'après ce théorème, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique qui se rapportent à une même température doivent se rencontrer au moins une fois entre leur point de départ commun et leur commun point d'arrivée sur la courbe limite LCV.

Aux températures T inférieures à la température critique $\Theta(\sigma)$, nous savons que l'isotherme théorique et l'isotherme pratique ont un nombre

impair de points de rencontre; l'hypothèse la plus simple consiste à supposer qu'elles n'en ont qu'un, le point ϖ ; les deux boucles $\beta\varpi$, $\gamma\varpi$, ont alors des aires égales.

À une température comprise entre $\Theta(\sigma)$ et $\bar{\mathcal{C}}(\sigma)$, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique doivent avoir un nombre pair de rencontres; nous savons maintenant que ce nombre ne peut être nul; l'hypothèse la plus simple consiste à supposer que ces deux isothermes se rencontrent en deux points, les points ϖ' et ρ' . Les deux boucles $\beta'\varpi'$, $\rho'\gamma'$, qui se trouvent au-dessus de l'isotherme pratique, ont des aires dont la somme est équivalente à l'aire de la boucle $\varpi'\rho'$, située au-dessous de l'isotherme pratique.

L'aire de la boucle $\gamma'\rho'$ est évanouissante au point critique C, lorsque la température surpasse infiniment peu la température critique $\Theta(\sigma)$. Lorsque la température tend vers la limite supérieure $\bar{\mathcal{C}}(\sigma)$, les trois boucles viennent s'évanouir au point P. Le lieu du point ρ' est une ligne qui joint les points PC et coupe les isothermes relatives aux températures comprises entre $\Theta(\sigma)$ et $\bar{\mathcal{C}}(\sigma)$; le lieu des points ϖ' , ϖ , est une ligne, issue du point P, qui coupe toutes les isothermes pratiques.

CHAPITRE V

LES MÉLANGES DOUBLES LIQUIDES

§ 1. — *Exposé des phénomènes. — Réfutation d'une première interprétation.*

Certains liquides sont susceptibles de se dissoudre partiellement l'un dans l'autre ; tels sont, par exemple, l'éther et l'eau ; le mélange d'éther et d'eau se partage en deux couches, dont les masses respectives dépendent des masses d'éther et d'eau que l'on a mises en présence, mais dont les concentrations sont, l'une et l'autre, indépendantes de ces masses et fonctions de la température seule.

Pour certains mélanges, ce partage en deux couches ne peut pas être observé à toute température ; il existe une température particulière Θ , séparant l'échelle des températures en deux parties ; pour toute température comprise en l'une de ces parties, on peut observer le mélange séparé en deux couches ; pour toute température comprise en l'autre partie, le mélange, à l'état d'équilibre véritable, est forcément homogène.

D'ailleurs, il y a lieu de distinguer deux catégories de systèmes :

Si le système appartient à la *première catégorie*, il est homogène aux températures inférieures à Θ , tandis qu'aux températures supérieures à Θ il peut se diviser en deux couches ; au contraire, si le système appartient à la *seconde catégorie*, il peut se diviser en deux couches aux températures inférieures à Θ , tandis qu'aux températures supérieures à Θ il demeure forcément homogène.

Le mélange double d'éther et d'eau, que nous avons à plusieurs reprises pris comme exemple, appartient vraisemblablement à la pre-

mière catégorie ; il en est de même, d'après M. Duclaux⁽¹⁾, du mélange d'acide acétique et de benzine et du mélange d'acide acétique et de pétrole ; d'après M. H. Le Chatelier⁽²⁾, du mélange d'eau et de nicotine. Au contraire, d'après M. R. Pictet⁽³⁾, le mélange d'anhydride sulfureux liquide et d'anhydride carbonique liquide est un mélange de la seconde catégorie.

Quelle signification convient-il d'attribuer à la température Θ ?

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse concevoir consiste à regarder cette température comme une *température indifférente* ; à cette température Θ , les deux couches liquides qui peuvent demeurer en équilibre au contact l'une de l'autre, tout en gardant des propriétés physiques différentes, acquerraient des compositions identiques ; dès lors, en vertu du théorème de Gibbs et de Konovalow, la température Θ serait un maximum ou un minimum parmi celles pour lesquelles le système peut se présenter, en équilibre, sous l'aspect de deux couches.

Suivons les conséquences de cette hypothèse, afin de la soumettre au contrôle des faits d'expérience.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'un système de la *seconde catégorie*, c'est-à-dire d'un système qui demeure forcément homogène aux températures supérieures à Θ .

A une température T , inférieure à Θ , on pourrait observer deux états d'équilibre différents : en l'un de ces états, le système serait partagé en deux couches, de concentrations respectives $S(T)$ et $s(T)$; en l'autre de ces états, le système serait partagé en deux couches, de concentrations respectives $S'(T)$ et $s'(T)$.

Dans le plan TOs , traçons (*fig. 48*) les deux lignes

$$s = S(T), \quad s = S'(T).$$

Elles se raccordent l'une à l'autre en un point I , d'abscisse Θ , de manière à former une ligne analytique unique SIS' , dont la tangente en I est parallèle à Os .

Traçons de même les deux lignes

$$s = s(T), \quad s = s'(T).$$

Elles se raccordent l'une à l'autre au point I , de manière à former une ligne analytique unique sIs' , dont la tangente en I est parallèle à Os .

(1) DUCLAUX, *Journal de Physique*, 4^e série, t. V, p. 13 ; 1876.

(2) H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. C, p. 441 ; 1885.

(3) R. PICTET, *Comptes Rendus*, t. C, p. 329 ; 1885.

Au point I, les deux courbes SIS' , sIs' ne se traversent pas l'une l'autre; au voisinage de ce point, l'une des courbes, soit la courbe SIS' , est tout entière à droite de l'autre.

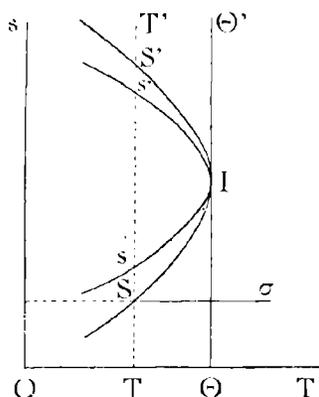


FIG. 48.

Telles sont les propositions que nous avons établies au Chapitre 1. Voyons si elles s'accordent avec les faits d'expérience.

Il est aisé de tracer par points la ligne SIS' .

Formons, à une température supérieure à Θ , un mélange de concentration donnée s des deux liquides; ce mélange est d'abord homogène; refroidissons-le graduellement; tant que le mélange demeure homogène, le point figuratif suit une ligne σS , parallèle à TO ; cette ligne rencontre la ligne SIS' en un point S dont l'abscisse T vérifie l'équation

$$s = S(T).$$

Si l'on abaisse la température au-dessous de cette valeur T , le mélange ne peut plus demeurer en équilibre à l'état homogène; il doit se séparer en deux couches; la seconde couche, celle dont la concentration diffère d'une quantité finie de la concentration donnée, apparaît d'abord sous forme de fines gouttelettes qui produisent un trouble dans toute la masse de la liqueur; elle se rassemble ensuite soit au fond, soit à la surface, selon que sa densité est plus grande ou plus petite que celle de la première couche.

En notant ainsi, pour chaque concentration du mélange primitivement homogène, la température qui amène le trouble du mélange que l'on refroidit, on peut tracer par points la ligne SIS' .

Cette méthode a été suivie par divers observateurs, notamment par M. Wladimir Alexejew⁽¹⁾ et par M. V. Rothmund⁽²⁾.

Imaginons que l'on ait, par cette méthode, tracé la ligne SIS' relative à un mélange double, par exemple au mélange de phénol et d'eau. Prenons, à la température T, un mélange séparé en deux couches, où l'une des deux couches a la concentration $S(T) = TS$; la concentration de la seconde couche sera alors $s(T) = Ts$; elle sera fort inférieure à la concentration $S'(T)$ représentée par l'ordonnée TS' du second point de la courbe SIS' qui a même abscisse que le point S.

Or cette conclusion est contraire à l'expérience; celle-ci montre clairement que *les deux couches qui demeurent en équilibre, au contact l'une de l'autre, à une température donnée T, ont pour concentrations respectives les ordonnées des deux points de la courbe SIS' qui ont pour abscisse T.*

Ainsi trois déterminations⁽³⁾, faites à la température de + 34°,2 C., ont montré que le rapport de la masse de phénol à la masse totale de la solution était, dans la couche supérieure,

0,0927 0,0928 0,0971

et, dans la couche inférieure,

0,6873 0,6880 0,6877.

Or, dans un mélange où la proportion de phénol est 0,0920, le trouble apparaît, pendant le refroidissement, à la température de + 32°,85 et disparaît, pendant le réchauffement, à la température de + 32°,95; dans un mélange où la proportion de phénol est 0,6891, le trouble apparaît, pendant le refroidissement, à la température de + 32°,45 et disparaît, pendant le réchauffement, à la température de + 32°,95.

Nous pouvons donc énoncer comme une LOI EXPÉRIMENTALE la proposition suivante :

Soient $S(T)$ et $s(T)$ les concentrations des deux couches qui demeurent en contact l'une de l'autre à la température T; traçons, dans le plan TOs,

(1) WLADIMIR ALEXEJEW, *Wiedemann's Annalen*, Bd. XXVIII, p. 305; 1886.

(2) V. ROTHMUND, *Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt*, Habilitationsschrift et *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXVI, 1898. On trouvera, dans cet écrit, un grand nombre de renseignements historiques et critiques relatifs aux mélanges doubles liquides.

(3) V. ROTHMUND, *loc. cit.*

les deux lignes SC et sC (fig. 49) que représentent les équations

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

Ces deux lignes se raccordent l'une à l'autre en un point C, d'abscisse Θ , de manière à former une ligne analytique unique qui a, au point C, une tangente $\Theta\Theta'$ parallèle à Os.

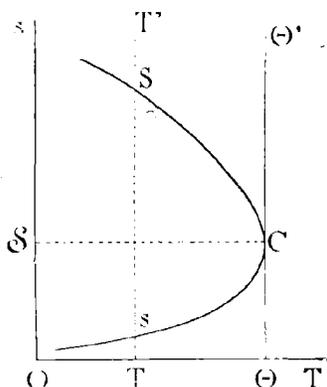


FIG. 49.

Cette loi montre que, lorsque la température T tend vers Θ , les concentrations $S(T)$, $s(T)$ des deux couches en contact tendent vers une limite commune S .

IL EST CONTRADICTOIRE DE SUPPOSER QUE LES DEUX COUCHES QUI TENDENT A AVOIR UNE MÊME CONCENTRATION GARDENT DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DISTINCTES.

§ 2. — Point critique d'un mélange double liquide.

Dès lors, nous sommes contraints d'admettre la loi suivante qui paraît avoir été énoncée pour la première fois par M. J.-W. Gibbs⁽¹⁾.

Il existe une température Θ telle que, lorsque la température T tend vers Θ , les deux couches du mélange double tendent à avoir non seule-

(1) J.-W. GIBBS, *On the equilibrium...* (Transactions of Academy of Connecticut, vol. III, p. 187; 1876).

ment une même concentration s , mais encore des propriétés physiques identiques.

Nous donnerons à la température Θ le nom de *température critique* du mélange ; à la concentration s le nom de *concentration critique* ; au point C, de coordonnées Θ , s , dans le plan TOs, le nom de *point critique*.

Nous sommes ainsi amenés à étendre aux mélanges doubles formés de deux couches liquides presque toutes les considérations que nous avons développées, aux deux Chapitres précédents, au sujet des mélanges doubles formés par une couche liquide et une couche de vapeur. La ligne SCs, que nous venons de considérer et qu'ont déterminée les expérimentateurs, n'est autre chose que l'intersection de la surface \mathfrak{S} , relative au cas qui nous occupe, par un plan perpendiculaire à OII, lieu des points où la pression est égale à la pression atmosphérique.

Il est clair, d'ailleurs, que le point critique correspondrait à une autre température critique et à une autre concentration critique sous une pression différente de la pression atmosphérique ; M. N.-J. van der Lee⁽¹⁾ a trouvé que la température critique du mélange eau-phénol s'élevait lorsqu'on augmentait notablement la pression.

Quelques différences seulement méritent d'être notées.

Ni le liquide 1, ni le liquide 2, pris à l'état de pureté, ne sont susceptibles de se présenter partagés en deux couches liquides distinctes ; il n'y a donc ici rien d'analogue au partage d'un fluide pur en une couche liquide et une couche de vapeur saturée ; partant, il n'y a ni ligne d'intersection entre la surface \mathfrak{S} et le plan $s = 0$, ni ligne d'intersection entre la surface \mathfrak{S} et le plan $s = + \infty$.

En outre, les mélanges liquides se partagent en deux groupes :

Pour un mélange du PREMIER GROUPE, la température critique Θ est la limite inférieure des températures pour lesquelles on peut observer la formation de deux couches ; au-dessous de la température critique, le mélange demeure forcément homogène.

Pour un mélange du SECOND GROUPE, la température critique Θ est la limite supérieure des températures pour lesquelles on peut observer la formation de deux couches ; au-dessus de la température critique, le mélange demeure forcément homogène.

Voici les températures critiques de quelques mélanges :

(1) N.-J. VAN DER LEE, *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 29 octobre 1898.

MÉLANGES	$\Theta - 273^{\circ}$	OBSERVATEURS
I. — Mélanges de 1 ^{re} catégorie		
Diéthylamine..... Eau	+ 122°	F. Guthrie ⁽¹⁾
β -Cellidine..... Eau	+ 4°	V. Rothmund
Triéthylamine..... Eau	+ 20°	V. Rothmund ⁽²⁾
II. — Mélanges de 2 ^e catégorie		
Phénol..... Eau	+ 69°	W. Alexejew
Propionitrile..... Eau	+ 113°	V. Rothmund
Acide salicylique..... Eau	+ 95°	V. Rothmund
Acide benzoïque..... Eau	+ 116°	W. Alexejew
Phénolate de phénylammonium .. Eau	+ 140°	—
Aniline..... Eau	+ 156°	—
Butylalcool secondaire..... Eau	+ 108°	—
Isobutylalcool..... Eau	+ 132°	—
Amylalcool..... Eau	très supérieur à 150°	—
Furfurol..... Eau	+ 122°	V. Rothmund
Succinonitrile..... Eau	+ 55°	Schreinemakers ⁽³⁾
Acétylacétone..... Eau	+ 88°	V. Rothmund
Acide isobutyrique..... Eau	+ 24°	—
Méthyléthylcétone..... Eau	+ 151°	—
Chlorobenzine..... Soufre fondu	+ 116°	W. Alexejew
Essence de moutarde... Soufre fondu	+ 124°	—
Aniline..... Soufre fondu	+ 138°	—
Benzine..... Soufre fondu	+ 164°	—
Toluène..... Soufre fondu	+ 179°	—
Sulfure de carbone.. Alcool méthylique	+ 40°	V. Rothmund
Hexane..... Alcool méthylique	+ 42°	—
Résorcine..... Benzine	+ 109°	—
Zinc..... Bismuth	Entre + 800 et + 900°	W. Spring et Romanow ⁽⁴⁾

Cette liste suffit à prouver que l'existence d'un point critique doit

(1) F. GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, 5^e série, vol. XVIII, p. 29 et p. 499; 1884.

(2) V. ROTHMUND, *loc. cit.* — Les observations de M. Rothmund rectifient certaines observations étranges de M. Guthrie.

(3) SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIII, p. 417; 1897

(4) W. SPRING et S. ROMANOW, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, Bd. XIII, p. 29; 1897.

être un phénomène général pour tout mélange de deux liquides ; on peut même, avec quelques physiciens, se demander si certains mélanges liquides ne présentent pas deux températures critiques Θ_1 , Θ_2 ; entre ces deux températures, le mélange serait susceptible de se partager en deux couches ; au-dessous de la température Θ_1 et au-dessus de la température Θ_2 , le mélange demeurerait forcément homogène ; la ligne sCS serait remplacée ici par une ligne fermée C_1C_2S (fig. 50). Selon M. V. Rothmund, il en serait vraisemblablement ainsi pour le mélange de méthyléthylcétone et d'eau.

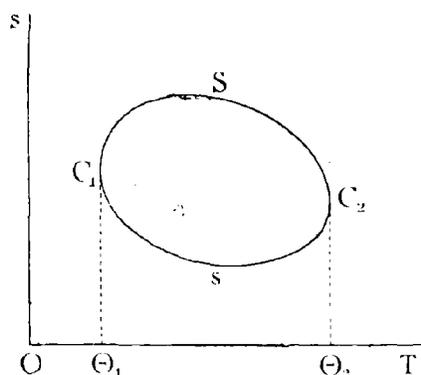


FIG. 50.

M. V. Rothmund, par analogie avec une loi de MM. Cailletet et Mathias (Tome II, p. 152), a énoncé la loi suivante :

Au voisinage du point critique C, le diamètre des cordes tracées dans la courbe sCS , parallèlement à Os , est rectiligne.

Cette loi s'accorde bien, en général, avec les faits d'expérience ; toutefois, dans le cas du mélange d'eau et de collidine β , mélange qui est de première catégorie, cette loi est nettement inexacte.

§ 3. — Mélanges doubles liquides et solubilité des corps solides.

Suivons (fig. 51) la branche supérieure CS de la ligne sCS d'un mélange de seconde catégorie ; en d'autres termes, abaissons la température à partir de Θ et observons la plus concentrée des deux couches liquides. Il peut arriver qu'à une certaine température θ cette couche liquide soit saturée par rapport au corps solide 2, ce qui a lieu lorsqu'on a

l'égalité

$$(1) \quad F_2(S, T) = \Phi_2(T),$$

$\Phi_2(T)$ étant à la température T , et sous la pression constante considérée, le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du corps 2, à l'état solide.

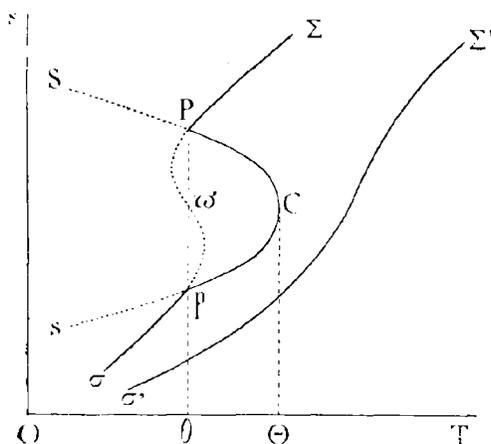


FIG. 30.

L'équation (1) représente, dans le plan TOS , une certaine ligne $P\Sigma$, qui est la courbe de solubilité du corps solide 2 dans le corps liquide 1, lorsque la dissolution est à l'état de seconde couche; si, dans ces conditions, la chaleur de dissolution en solution saturée est positive, la courbe monte de gauche à droite, comme l'indique la figure; l'inverse a lieu dans le cas contraire (Livre VII, Chapitre 1; Tome III, p. 127).

La température θ est l'abscisse du point P où la ligne $P\Sigma$ rencontre la ligne CS ; les coordonnées du point P doivent vérifier l'équation (1), en sorte que l'on a

$$(2) \quad F_2 [S(\theta), \theta] = \Phi_2(\theta).$$

Les points du plan TOS qui se trouvent au-dessus de la ligne $P\Sigma$ représentent des dissolutions qui, prises à l'état de seconde couche, sont sursaturées par rapport au corps solide 2; ce n'est donc que par suite de phénomènes de faux équilibre apparent que l'on peut observer la partie de la ligne CS qui se trouve tracée dans cette région du plan (ici, la portion PS).

La ligne sCS est définie par les équations

$$(3) \quad \begin{cases} f_1(s, T) = F_1(S, T), \\ f_2(s, T) = F_2(S, T). \end{cases}$$

On a donc, en particulier,

$$f_2[s(\theta), \theta] = F_2[S(\theta), \theta]$$

et, par conséquent, en vertu de l'égalité (2),

$$(4) \quad f_2[s(\theta), \theta] = \Phi_2(\theta).$$

Le point $p[\theta, s(\theta)]$ est donc l'intersection de la ligne Cs , avec la ligne σp représentée par l'équation

$$(5) \quad f_2(s, T) = \Phi_2(T),$$

c'est-à-dire, avec la courbe de solubilité du corps solide 2 dans le corps liquide 1, lorsque la dissolution est à l'état de première couche. Relativement à la direction de cette ligne, on peut faire des remarques semblables à celles que nous avons faites touchant la ligne $P\Sigma$.

On voit que l'on peut énoncer la loi suivante:

La ligne $P\Sigma$, qui représente la solubilité du solide 2 dans le liquide 1 lorsque le mélange est à l'état de seconde couche, et la ligne $p\sigma$, qui représente cette solubilité lorsque le mélange est à l'état de première couche, rencontrent la ligne sCS en deux points p, P , qui correspondent à la même température θ .

Cette loi est vérifiée par les recherches de M. W. Alexejew ⁽¹⁾ sur les mélanges d'eau et de phénol, d'eau et d'acide benzoïque, d'eau et d'acide métanitrobenzoïque; de M. Schreinemakers ⁽²⁾ sur le mélange d'eau et de succinonitrile; de M. V. Rothmund ⁽³⁾ sur les mélanges de benzine et de résorcine.

Nous avons vu, au Chapitre III, que les deux fonctions $f_2(s, T)$ $F_2(s, T)$, devraient être regardées comme deux déterminations d'une même fonction analytique non uniforme; il en résulte que la ligne $P\Sigma$, représentée par l'équation (1), et la ligne σp , représentée par l'équation (5), doivent être regardées comme deux branches d'une ligne analy-

(1) W. ALEXEJEW, *loc. cit.*

(2) SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, B.I. XXIII, p. 417; 1897.

(3) V. ROTHMUND, *loc. cit.*

tique unique; l'arc $p\omega P$ qui relie les deux branches a un sens algébrique, mais point de sens physique.

Dans certains cas, la ligne de solubilité $\sigma'\Sigma'$ du corps 2 dans le corps 1 est une ligne continue qui ne rencontre pas la ligne sSC ; celle-ci ne peut être observée qu'au moyen de mélanges sursaturés; ce cas a été rencontré par M. W. Alexejew en étudiant les dissolutions d'acide salicylique dans l'eau, et par M. H.-W. Bakhuis Roozboom ⁽¹⁾ en étudiant la solubilité dans l'eau du sel potassique de trinitro-(ortho)-phénylméthylmitramine.

§ 4. — *Mélanges liquides doubles formés de trois corps.*

Nous avons vu qu'il existait un grand nombre de systèmes liquides doubles formés par le mélange de deux corps. On en reconnaît un nombre encore plus grand, qui sont formés par le mélange de trois corps; ceux-ci sont même les premiers qui aient été découverts, puisque Raymond Lulle avait déjà observé qu'en ajoutant du carbonate de potassium à un mélange d'eau et d'alcool, on pouvait obtenir une séparation du mélange liquide en deux couches d'inégales concentrations.

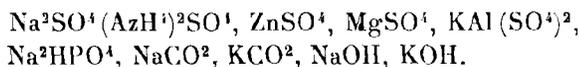
En 1876, dans un travail important, M. Duclaux ⁽²⁾ étudia les propriétés des systèmes doubles que forment les mélanges suivants :

Alcool amylique-alcool-eau,

Alcool-éther-eau,

Acide acétique-éther-eau.

L'expérience de Raymond Lulle, consistant à déterminer la séparation en deux couches du mélange d'alcool éthylique et d'eau, ne réussit pas seulement avec le carbonate de potassium (K^2CO^3); M. Brandes ⁽³⁾ et M. Schiff ⁽⁴⁾ ont trouvé que le sulfate de manganèse ($MnSO^4$) a la même propriété; MM. Traube et Neuberg ⁽⁵⁾ l'ont mise en évidence pour les corps suivants :



(1) H. W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, tome VIII, p. 2; 1889.

(2) DUCLAUX, *Journal de Physique*, 1^{re} série, t. V, p. 13; 1876.

(3) BRANDES, *Poggendorff's Annalen*, Bd. XX, p. 586; 1830.

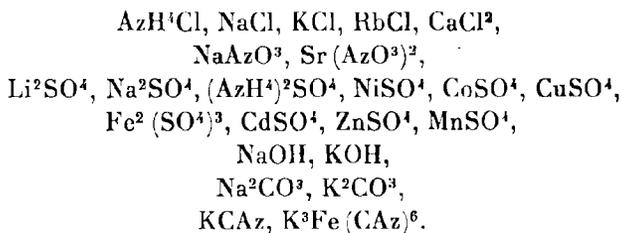
(4) SCHIFF, *Liebig's Annalen*, Bd. CXVIII, p. 370; 1861.

(5) TRAUBE ET NEUBERG, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. I, p. 509; 1887.

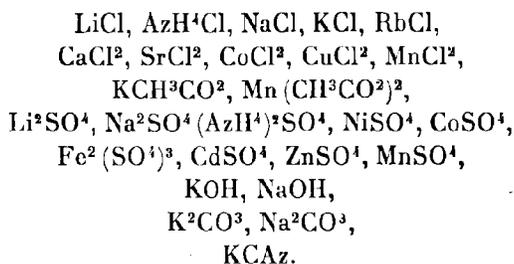
A cette liste, M. Linebarger⁽¹⁾ a ajouté le sel suivant :



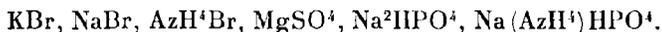
M. Linebarger n'a trouvé qu'un seul sel, le carbonate de potassium, capable de dédoubler en deux couches le mélange d'alcool méthylique et d'eau. En revanche, il a trouvé que le mélange d'alcool propylique et d'eau était dédoublé par addition de l'un des sels que voici :



M. Linebarger a trouvé également que le mélange d'acétone et d'eau était dédoublé par les sels suivants :



A cette liste, M. J.-F. Snell⁽²⁾ a ajouté les sels suivants :



Ces expériences, surtout qualitatives, sont extrêmement nombreuses ; par contre, les études quantitatives suivies sur les mélanges doubles formés de trois corps sont, jusqu'ici, peu nombreuses ; M. Schreinemakers a donné la monographie⁽³⁾ du système :

Eau, chlorure de sodium, nitrile succinique ;

(1) LINEBARGER, *American chemical Journal*, vol. XIV, p. 380 ; 1892.

(2) J.-F. SNELL, *Journal of Physical Chemistry*, vol. II, p. 457 ; 1898.

(3) F.-A.-H. SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIII, p. 417, 1897.

puis la monographie⁽¹⁾ du système :

Eau, acide benzoïque, nitrile succinique ;

enfin la monographie⁽²⁾ du système :

Eau, alcool, nitrile succinique.

D'autre part, M. J.-F. Snell⁽³⁾ a donné la monographie du système :

Eau, acétone, chlorure de potassium.

Désignons par les indices 0, 1, 2, les trois corps mélangés. Le système renferme des masses totales $\mathfrak{M}_0, \mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$, de ces trois corps ; désignons par

$$(6) \quad X_1 = \frac{\mathfrak{M}_1}{\mathfrak{M}_0}, \quad X_2 = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_0},$$

les *concentrations moyennes* du système par rapport au corps 0 pris comme dissolvant.

Le système est partagé en deux couches ; la couche *c* renferme des masses m_0, m_1, m_2 des corps 0, 1 et 2 ; la couche C renferme des masses M_0, M_1, M_2 des mêmes corps ; on a les identités

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_0 + M_0 = \mathfrak{M}_0, \\ m_1 + M_1 = \mathfrak{M}_1, \\ m_2 + M_2 = \mathfrak{M}_2. \end{array} \right.$$

Les concentrations de la couche *c* sont les rapports

$$(8) \quad s_1 = \frac{m_1}{m_0}, \quad s_2 = \frac{m_2}{m_0}.$$

Les concentrations de la couche C sont

$$(8 \text{ bis}) \quad S_1 = \frac{M_1}{M_0}, \quad S_2 = \frac{M_2}{M_0}.$$

(1) F.-A.-H. SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXVI, p. 237 ; 1898.

(2) F.-A.-H. SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXVII, p. 95 ; 1898.

(3) J.-F. SNELL, *loc. cit.*

Moyennant les égalités (6), (8), (8 bis), les égalités (7) deviennent

$$(9) \quad \begin{cases} m_0 + M_0 = \partial \mathcal{R}_0, \\ s_1 m_0 + S_1 M_0 = X_1 \partial \mathcal{R}_0, \\ s_2 m_0 + S_2 M_0 = X_2 \partial \mathcal{R}_0. \end{cases}$$

Ces égalités exigent que l'on ait

$$(10) \quad (s_1 - X_1) (S_2 - X_2) - (s_2 - X_2) (S_1 - X_1) = 0.$$

Les fonctions potentielles des corps 0, 1, 2 dans la couche c sont des fonctions homogènes et du premier degré des masses m_0, m_1, m_2 ; elles ne dépendent donc de ces masses que par les rapports s_1, s_2 ; on peut les représenter par les expressions

$$f_0(s_1, s_2, \Pi, T), \quad f_1(s_1, s_2, \Pi, T), \quad f_2(s_1, s_2, \Pi, T).$$

De même, les fonctions potentielles des corps 0, 1, 2, dans la couche C peuvent être représentées par les expressions

$$F_0(S_1, S_2, \Pi, T), \quad F_1(S_1, S_2, \Pi, T), \quad F_2(S_1, S_2, \Pi, T).$$

Les conditions d'équilibre du système partagé en deux couches sont alors

$$(11) \quad \begin{cases} f_0(s_1, s_2, \Pi, T) = F_0(S_1, S_2, \Pi, T), \\ f_1(s_1, s_2, \Pi, T) = F_1(S_1, S_2, \Pi, T), \\ f_2(s_1, s_2, \Pi, T) = F_2(S_1, S_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Les égalités (10) et (11) nous fournissent quatre relations entre les huit quantités

$$\begin{aligned} & X_1, X_2, \Pi, T, \\ & s_1, s_2, S_1, S_2. \end{aligned}$$

Si nous nous donnons, par exemple, les quatre premières, les quatre dernières seront déterminées sans ambiguïté.

Nous pouvons donc écrire les conditions d'équilibre, résolues, sous la forme

$$(12) \quad \begin{cases} s_1 = s_1(X_1, X_2, \Pi, T), \\ S_1 = S_1(X_1, X_2, \Pi, T), \end{cases}$$

$$(12 \text{ bis}) \quad \begin{cases} s_2 = s_2(X_1, X_2, \Pi, T), \\ S_2 = S_2(X_1, X_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Maintenons invariables les deux concentrations moyennes X_1, X_2 et la pression Π , et faisons varier la température T ; les deux équations (12) représenteront deux courbes tracées dans TOs_1 ; les deux équations (12 bis) représenteront deux courbes tracées dans le plan TOs_2 .

Laissons constantes la pression Π et les concentrations moyennes X_1, X_2 ; lorsque la température, en croissant, tend vers une certaine limite $\Theta(X_1, X_2, \Pi)$, les deux concentrations s_1, S_1 tendent toutes deux vers la limite commune X_1 , tandis que les deux concentrations s_2, S_2 tendent toutes deux vers la même limite X_2 ; d'ailleurs, lorsque la température tend vers $\Theta(X_1, X_2, \Pi)$, les deux couches c, C , ne tendent pas seulement vers une composition commune; leurs propriétés physiques tendent toutes à devenir identiques; $\Theta(X_1, X_2, \Pi)$ est, sous la pression Π , la *température critique* du mélange de concentrations moyennes X_1, X_2 .

Aux températures supérieures à $\Theta(X_1, X_2, \Pi)$, le mélange demeure homogène.

La découverte de cette température critique paraît due à M. Duclaux. Dans le travail que nous avons cité, M. Duclaux, en se fondant sur l'existence de cette température critique et sur ses variations avec X_1, X_2 est parvenu, au moyen d'une série de mélanges d'eau, d'alcool éthylique et d'alcool amylique, à réaliser un appareil propre à servir de thermomètres à minima.

L'existence de cette température critique peut servir à une série de considérations sur la continuité entre les deux états en lesquels se trouvent les couches c et C , considérations analogues à celles que nous avons développées dans le cas d'un mélange de deux fluides.

En particulier, on peut énoncer les propositions suivantes :

Les deux courbes s_1, S_1 , tracées dans le plan TOs_1 , sont deux branches d'une ligne analytique unique; elles se raccordent l'une à l'autre au point d'abscisse Θ et d'ordonnée X_1 , et leur tangente commune en ce point est parallèle à OT .

Les deux courbes s_2, S_2 , tracées dans le plan TOs_2 , sont deux branches d'une ligne analytique unique; elles se raccordent l'une à l'autre au point d'abscisse Θ et d'ordonnée X_2 , et leur tangente commune en ce point est parallèle à OT .

Si l'on prend trois axes de coordonnées rectangulaires OX_1, OX_2, OT , on pourra construire la surface

$$(13) \quad T = \Theta(X_1, X_2, \Pi),$$

qui sera, pour la pression Π , la surface critique des mélanges de trois corps étudiés.

La température critique d'un mélange dont les concentrations moyennes sont données doit varier avec la pression. Ce fait a été établi par M. de Kowalski (¹).

Un mélange donné d'eau, d'alcool éthylique et d'alcool isobutylique avait pour température critique, sous la pression atmosphérique, la température

$$\Theta = 273^{\circ} + 22^{\circ},7.$$

Sous une pression de 910 atmosphères, cette température était comprise entre

$$273^{\circ} + 19^{\circ} \quad \text{et} \quad 273^{\circ} + 19^{\circ},5.$$

Sous une pression de 1.400 atmosphères, elle était certainement encore plus basse, car à la température ($273^{\circ} + 19^{\circ}$) le liquide demeurait homogène.

§ 5. — Conditions dans lesquelles se trouble un mélange homogène de trois corps.

Les courbes tracées par M. Schreinemakers et par M. Snell, au cours des importants travaux que nous avons cités, ne sont pas les lignes représentées par les équations (12) et (12 bis); elles ont une signification un peu plus compliquée, que nous allons préciser.

Prenons un mélange liquide de trois corps 0, 1, 2, dans l'état homogène C; cherchons s'il y peut apparaître une masse infiniment petite de l'état homogène c .

Supposons que des masses δm_0 , δm_1 , δm_2 se séparent de la couche C pour former une couche c ; le potentiel thermodynamique du système subit une diminution

$$(F_0 - f_0) \delta m_0 + (F_1 - f_1) \delta m_1 + (F_2 - f_2) \delta m_2.$$

D'ailleurs, les concentrations de la couche c formée ont pour valeurs

$$s_1 = \frac{\delta m_1}{\delta m_0}, \quad s_2 = \frac{\delta m_2}{\delta m_0}.$$

(¹) DE KOWALSKI, *Comptes Rendus*, t. CXIX, p. 312; 1894.

Posons

$$(14) \Delta(S_1, S_2, s_1, s_2, \Pi, T) = f_0(s_1, s_2, \Pi, T) - F_0(S_1, S_2, \Pi, T) \\ + [f_1(s_1, s_2, \Pi, T) - F_1(S_1, S_2, \Pi, T)] s_1 \\ + [f_2(s_1, s_2, \Pi, T) - F_2(S_1, S_2, \Pi, T)] s_2.$$

Considérons une couche homogène C, de concentrations S_1, S_2 , sous la pression Π et à la température T ; s'il existe des valeurs de s_1, s_2 , pour lesquelles on ait l'égalité

$$\Delta(S_1, S_2, s_1, s_2, \Pi, T) < 0,$$

une couche c de masse infiniment petite se séparera du mélange homogène C; si, au contraire, on a, quels que soient s_1, s_2 , la condition

$$\Delta(S_1, S_2, s_1, s_2, \Pi, T) \geq 0,$$

le mélange C demeurera homogène.

Or il existe un système de valeurs de s_1, s_2 , pour lequel Δ est minimum.

Nous avons, en effet,

$$\frac{\partial \Delta}{\partial s_1} = \frac{\partial f_0}{\partial s_1} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_1} + f_1 - F_1, \\ \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} = \frac{\partial f_0}{\partial s_2} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2} + f_2 - F_2$$

ou bien, en vertu des égalités [Livre VII, Chapitre VII, égalités (6); Tome III, p. 306]

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial s_1} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_1} &= 0, \\ \frac{\partial f_0}{\partial s_2} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2} &= 0, \\ (15) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} &= f_1(s_1, s_2, \Pi, T) - F_1(S_1, S_2, \Pi, T), \\ \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} &= f_2(s_1, s_2, \Pi, T) - F_2(S_1, S_2, \Pi, T). \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

D'autre part, on a

$$\delta^2 \Delta = \frac{\partial^2 \Delta}{\partial s_1^2} (\delta s_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Delta}{\partial s_1 \partial s_2} \delta s_1 \delta s_2 + \frac{\partial^2 \Delta}{\partial s_2^2} (\delta s_2)^2$$

ou bien, en vertu des égalités (15),

$$\delta^2\Delta = \frac{\partial f_1}{\partial s_1} (\delta s_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) \delta s_1 \delta s_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} (\delta s_2)^2.$$

Mais on a [Livre VII, Chapitre vii, égalités (5); Tome III, p. 306]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s_1} &= m_0 \frac{\partial f_1}{\partial m_1}, & \frac{\partial f_1}{\partial s_2} &= m_0 \frac{\partial f_1}{\partial m_2}, \\ \frac{\partial f_2}{\partial s_1} &= m_0 \frac{\partial f_2}{\partial m_1}, & \frac{\partial f_2}{\partial s_2} &= m_0 \frac{\partial f_2}{\partial m_2}; \end{aligned}$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$\delta^2\Delta = m_0 \left[\frac{\partial f_1}{\partial m_1} (\delta s_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial m_2} + \frac{\partial f_2}{\partial m_1} \right) \delta s_1 \delta s_2 + \frac{\partial f_2}{\partial m_2} (\delta s_2)^2 \right].$$

Nous voyons alors [Livre VI, Chapitre I, égalités (17) et (18); Tome III, p. 10] que l'on a, en toutes circonstances

$$\delta^2\Delta > 0.$$

Δ est donc minimum pour les valeurs de s_1 , s_2 , qui vérifient les égalités

$$(16) \quad \begin{cases} f_1(s_1, s_2, \Pi, T) - F_1(S_1, S_2, \Pi, T) = 0, \\ f_2(s_1, s_2, \Pi, T) - F_2(S_1, S_2, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Réolvons ces égalités par rapport à s_1 , s_2 , sous la forme

$$(17) \quad \begin{cases} s_1 = \sigma_1(S_1, S_2, \Pi, T), \\ s_2 = \sigma_2(S_1, S_2, \Pi, T) \end{cases}$$

et posons

$$(18) \quad \Phi(S_1, S_2, \Pi, T) = f_0[\sigma_1(S_1, S_2, \Pi, T), \sigma_2(S_1, S_2, \Pi, T), \Pi, T] - F_0(S_1, S_2, \Pi, T).$$

Nous voyons que $\Phi(S_1, S_2, \Pi, T)$ sera la valeur minimum de $\Delta(S_1, S_2, s_1, s_2, \Pi, T)$. Dès lors, si l'on a

$$(19 \text{ bis}) \quad \Phi(S_1, S_2, \Pi, T) < 0,$$

la couche C, de concentrations S_1 , S_2 ne demeurera pas homogène sous la pression Π et à la température T ; une couche c se séparera de

la couche C; si, au contraire, on a

$$(19) \quad \Phi(S_1, S_2, \Pi, T) \leq 0,$$

la couche C demeurera homogène à la température T, sous la pression Π . Si donc, laissant invariables les concentrations et la pression d'une couche C primitivement homogène, on fait varier la température T jusqu'au moment où la couche C cesse d'être homogène et se trouble, on sera assuré que la température T vérifie à ce moment l'équation

$$(20) \quad \Phi(S_1, S_2, \Pi, T) = 0,$$

obtenue en éliminant s_1, s_2 entre les équations

$$(21) \quad \begin{cases} f_0(s_1, s_2, \Pi, T) - F_0(S_1, S_2, \Pi, T) = 0, \\ f_1(s_1, s_2, \Pi, T) - F_1(S_1, S_2, \Pi, T) = 0, \\ f_2(s_1, s_2, \Pi, T) - F_2(S_1, S_2, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Si nous cherchions de même la température T pour laquelle se trouble, sous la pression Π , une couche c, primitivement homogène, de concentrations s_1, s_2 , nous trouverions que cette température vérifie l'équation

$$(20 \text{ bis}) \quad \varphi(s_1, s_2, \Pi, T) = 0,$$

obtenue en éliminant S_1, S_2 , entre les équations (21).

L'étude de la continuité entre les deux formes C, c, des mélanges que nous étudions amène à considérer les fonctions f_0, f_1, f_2 comme n'étant pas analytiquement distinctes des fonctions F_0, F_1, F_2 . Il en résulte que les deux fonctions Φ, φ ne sont pas analytiquement distinctes; ce sont deux branches d'une fonction analytique, uniforme ou non, que nous désignerons par ψ , et l'équation

$$(22) \quad \psi(X_1, X_2, \Pi, T) = 0,$$

qui implique les équations (20) et (20 bis), représentera la *condition pour qu'un mélange homogène, de concentrations X_1, X_2 , soumis à la pression Π , commence à se troubler à la température T*.

Supposons la pression Π maintenue invariable et ne la faisons plus figurer dans nos formules; prenons trois axes de coordonnées rectangulaires OX_1, OX_2, OT ; l'équation

$$(23) \quad \psi(X_1, X_2, T) = 0$$

représentera, rapportée à ces axes, une certaine surface, que M. Snell nomme *surface dinérique*. C'est cette surface, ou plutôt ce sont un certain nombre de sections de cette surface par des plans perpendiculaires à OX_1 , qu'ont construites M. Schreinemakers et M. Snell.

L'intersection de cette surface avec la surface critique

$$(13 \text{ bis}) \quad T = \Theta(X_1, X_2)$$

détermine une ligne qui partage la surface dinérique en deux régions ; l'une de ces régions correspond à l'apparition du trouble dans un mélange homogène C, l'autre à l'apparition du trouble dans le mélange homogène c.

Il y a lieu, comme l'a déjà fait M. Schreinemakers⁽¹⁾, de prévenir certaines erreurs auxquelles on pourrait être conduit par une comparaison trop hâtive des systèmes doubles formés de trois corps avec les systèmes doubles formés de deux corps.

Traçons, dans le plan TOs , pour un mélange de deux corps, la ligne SCs , représentée en la figure 49. Comme nous l'avons vu aux §§ 1, 2 et 3, cette ligne possède les trois propriétés suivantes :

1° Les deux branches SC , sC se raccordent en un point C où leur tangente commune est parallèle à Os ; ce point est le point critique du mélange sous la pression constante considérée ;

2° Les deux couches qui demeurent en équilibre au contact l'une de l'autre, à une température donnée T, ont pour concentrations respectives les ordonnées des deux points de la courbe SCs qui ont la même abscisse T ;

3° La ligne $P\Sigma$, qui représente la solubilité du composant solide 2 dans le liquide 1 lorsque le mélange est à l'état de seconde couche, et la ligne $p\sigma$ qui représente cette solubilité lorsque le mélange est à l'état de première couche, rencontrent la ligne SCs en deux points P, p (fig. 51), qui correspondent à une température θ .

Ces trois propriétés s'étendent sans aucune peine aux courbes que définissent, pour chaque système de valeurs de X_1 , X_2 , Π , les équations (12) et (12 bis) ; malheureusement ces courbes n'ont été tracées jusqu'ici par aucun expérimentateur.

Il faudrait se garder, au contraire, de les étendre aux courbes qui ont été tracées jusqu'ici, courbes dont chacune est une intersection de la surface dinérique par un plan $X_1 = C^e$.

⁽¹⁾ SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, B1. XXVII, p. 99 et p. 106 ; 1898.

1° Sur chacune de ces courbes, se trouve, en général, un point critique; il n'y a aucune espèce de raison pour que l'on ait, en ce point, $\frac{\partial \psi}{\partial X_2} = 0$ et, partant, pour que la tangente, en ce point, à la courbe considérée soit parallèle à OT;

2° Une de ces courbes est rencontrée, par une droite parallèle à OX_2 , en deux points, dont les ordonnées respectives sont $X_2 = S_2$ et $X_2 = s_2$; ces deux points définissent l'un un mélange C de concentrations X_1, S_2 , l'autre un mélange c de concentrations X_1, s_2 ; en général, ces deux mélanges ne pourront être en équilibre l'un avec l'autre; en effet, les concentrations σ_1, σ_2 , du mélange qui peut demeurer en équilibre au contact du mélange C, de concentrations X_1, S_2 sont données par les égalités

$$\begin{aligned} F_0(X_1, S_2, T) - f_0(\sigma_1, \sigma_2, T) &= 0, \\ F_1(X_1, S_2, T) - f_1(\sigma_1, \sigma_2, T) &= 0, \\ F_2(X_1, S_2, T) - f_2(\sigma_1, \sigma_2, T) &= 0. \end{aligned}$$

Le point (X_1, S_2, T) étant un point de la surface dinérique, ces équations seront compatibles en σ_1, σ_2 et donneront pour σ_1, σ_2 un ensemble de valeurs bien déterminées; on n'aura pas, en général, $\sigma_1 = X_1$, ce qui démontre la proposition énoncée.

3° La condition d'équilibre entre le solide 2 et la couche C sera représentée par l'équation

$$(24) \quad F_2(S_1, S_2, T) - \Phi_2(T) = 0,$$

où $\Phi_2(T)$ est le potentiel thermodynamique sous la pression constante considérée du solide 2; la condition d'équilibre du solide 2 et de la couche c sera représentée par l'équation

$$(24 \text{ bis}) \quad f_2(s_1, s_2, T) - \Phi_2(T) = 0.$$

Les surfaces représentées par les équations (24) et (24 bis) ne sont pas, en réalité, deux surfaces analytiques distinctes; ce sont deux parties d'une même surface analytique; si l'on désigne par φ_2 la fonction analytique dont les fonctions F_2 et f_2 sont des branches, cette surface analytique est représentée par l'équation

$$(25) \quad \varphi_2(X_1, X_2, T) - \Phi_2(T) = 0.$$

Cette surface de solubilité rencontre la surface dinérique suivant une

certaine courbe gauche. M. Snell (*loc. cit.*, p. 483) a déterminé cette courbe dans le cas suivant :

Eau (0), acétone (1), chlorure de potassium (2).

Un plan perpendiculaire à OX_1 coupe cette courbe en deux points ; il n'y a aucune raison pour que ces deux points correspondent à une même température.

§ 6. — *Extension du théorème de Maxwell et de M. Blümcke.*

Un mélange de trois ou de plusieurs corps peut passer d'un état homogène c à un état homogène C , sans variation de la température T : 1° par une ISOTHERME RÉELLE, le long de laquelle il peut se partager en un nombre quelconque de mélanges homogènes ; 2° par une ISOTHERME THÉORIQUE ; v désignant, selon les circonstances, le volume spécifique ou le volume spécifique moyen du système, l'intégrale $\int \Pi dv$, prise soit le long de l'isotherme réelle, soit le long de l'isotherme théorique, a la même valeur (1).

En effet, si l'on désigne par \mathcal{F} le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du système, en tout état réel, homogène ou non, on a l'équation d'équilibre $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v} + \Pi = 0$, tandis qu'en tout état idéal de James Thomson, cette équation est la définition même de la pression Π ; les deux intégrales considérées ont donc la même valeur ($\mathcal{F}_c - \mathcal{F}_C$).

(1) Je dois cet énoncé général à M. Paul Saurel.

CHAPITRE VI

LES SOLUTIONS GAZEUSES

§ 1. — *Les mélanges doubles dont une couche est formée de gaz parfaits.*

Au Chapitre I, ainsi qu'aux Chapitres III et IV, nous avons considéré des mélanges doubles dont les deux couches avaient des propriétés quelconques ; les propositions établies dans ces deux Chapitres sont donc d'une grande généralité. Au Chapitre II, nous avons introduit une hypothèse qui particularise davantage le système étudié ; nous avons supposé que, l'une des couches étant liquide et l'autre gazeuse, le volume spécifique de la couche liquide était négligeable devant le volume spécifique de la couche gazeuse ; moins généraux que les théorèmes établis dans les trois autres Chapitres, les propositions démontrées dans ce Chapitre II offrent l'avantage de pénétrer d'une manière plus détaillée dans l'analyse des phénomènes. Nous allons maintenant introduire une hypothèse plus étroitement restrictive ; nous allons supposer que la couche gazeuse est assimilable à un mélange de gaz parfaits ; assurément, cette hypothèse ne pourra, dans un grand nombre de cas, être regardée comme une image suffisamment approchée de la réalité ; mais, toutes les fois qu'elle sera acceptable, elle nous fournira des formules qui serreront de très près le détail des phénomènes.

Les conditions d'équilibre d'un mélange double sont, en général [Chapitre I, égalités (4) et (4 bis)],

$$(1) \quad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

Si l'on suppose que la couche C soit liquide, que la couche c soit gazeuse, et que le volume spécifique de la couche liquide soit négligeable devant le volume spécifique de la couche gazeuse, les fonctions $F_1(S, \Pi, T)$, $F_2(S, \Pi, T)$ peuvent être regardées comme indépendantes de la pression Π , et les égalités (1) peuvent être mises sous la forme

$$(2) \quad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, T). \end{cases}$$

Enfin, si le mélange gazeux est assimilable à un mélange de gaz parfaits, on a [Livre VI, Chapitre I, égalités (11); Tome III, p. 6]

$$\begin{aligned} f_1(s, \Pi, T) &= \Phi_1(p_1, T), \\ f_2(s, \Pi, T) &= \Phi_2(p_2, T), \end{aligned}$$

p_1 étant la pression partielle du gaz 1 dans le mélange,
 $\Phi_1(p_1, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du gaz 1, sous la pression constante p_1 , à la température T,
 p_2 , $\Phi_2(p_2, T)$, ayant, pour le gaz 2, des significations analogues.
 On voit donc que les égalités (2) deviennent

$$(3) \quad \begin{cases} F_1(S, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(S, T) = \Phi_2(p_2, T). \end{cases}$$

Ces égalités nous montrent que, si l'on se donne la concentration S de la couche liquide et la température, les pressions partielles des corps 1 et 2 dans le mélange gazeux sont entièrement déterminées, en sorte que l'on peut poser :

$$(4) \quad \begin{cases} p_1 = p_1(S, T), \\ p_2 = p_2(S, T). \end{cases}$$

Différentions les égalités (3), en maintenant constante la température et en tenant compte des égalités (4) et des égalités

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1} = w_1(p_1, T), \\ \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_2} = w_2(p_2, T), \end{cases}$$

où w_1 , w_2 , sont les volumes spécifiques des deux gaz; nous trouvons les

égalités

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = w_1(p_1, T) \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S}, \\ \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = w_2(p_2, T) \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S}. \end{cases}$$

Nous savons, d'ailleurs, que l'on a les inégalités

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

Les égalités (6) entraînent donc les inégalités

$$(7) \quad \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} < 0, \quad \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S} > 0.$$

Lorsqu'on augmente la concentration du mélange liquide sans faire varier la température, on fait décroître, dans le mélange gazeux, la pression partielle du dissolvant 1 et l'on fait croître la pression partielle du corps dissous 2.

Soient :

α_1 , l'atomicité du gaz 1,

α_2 , l'atomicité du gaz 2,

ϖ_1 , le poids moléculaire du gaz 1,

ϖ_2 , le poids moléculaire du gaz 2,

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

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

On a

$$w_1(p_1, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} \frac{T}{p_1}, \quad w_2(p_2, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\varpi_2} \frac{T}{p_2}$$

et les égalités (6) deviennent

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} T \frac{\partial \log p_1(S, T)}{\partial S}, \\ \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\varpi_2} T \frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S}. \end{cases}$$

L'identité

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

appliquée, soit aux égalités (6), soit aux égalités (8), nous donne les égalités

$$(9) \quad w_1(p_1, T) \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} + S w_2(p_2, T) \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S} = 0,$$

$$(10) \quad \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial \log p_1(S, T)}{\partial S} + \frac{S}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S} = 0.$$

Les diverses égalités et inégalités que nous venons d'établir servent de fondement aux développements que renferment ce Chapitre et les deux suivants; dans le présent Chapitre, nous les appliquerons à l'étude des phénomènes qui accompagnent la dissolution des gaz parfaits.

§ 2. — Loi de Henry.

La concentration S a de petites valeurs, même pour les solutions formées par les gaz qui sont dits *très solubles*; nous allons étudier les lois limites que l'on obtient en supposant infiniment petite la concentration S .

L'étude des solutions infiniment diluées nous enseigne que l'on a [Livre VI, Chapitre III, égalité (36); Tome III, p. 54]

$$(11) \quad \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = -2R\sigma \frac{i_2^1}{\varpi_2} T,$$

i_2^1 étant le coefficient isotonique du corps 2 par rapport au dissolvant 1.

L'identité

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

donne alors

$$(12) \quad \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = -2R\sigma \frac{i_2^1}{\varpi_2} \frac{T}{S}.$$

En vertu des égalités (11) et (12), les égalités (8) deviennent

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \log p_1(S, T)}{\partial S} = -\frac{i_2^1 \alpha_1 \varpi_1}{2 \alpha_2 \varpi_2}, \\ \frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S} = \frac{i_2^1 \alpha_2}{2} \frac{1}{S}. \end{array} \right.$$

Ces deux relations s'intègrent aisément. Soit $P_1(T)$ la valeur de $p_1(0, T)$, c'est-à-dire la tension de vapeur saturée du dissolvant pur à la température T . La première égalité (13) nous donnera

$$p_1(S, T) = P_1(T) e^{-\frac{i_2^1 z_1 \sigma_1}{2\alpha_1 \sigma_2} S},$$

égalité qui peut encore s'écrire, puisque S est infiniment petit,

$$(14) \quad \frac{P_1(T) - p_1(S, T)}{P_1(T)} = \frac{i_2^1 z_1 \sigma_1}{2\alpha_1 \sigma_2} S.$$

Dans le mélange aëriiforme qui surmonte une dissolution gazeuse, la pression partielle du dissolvant suit les deux lois de von Babo et de Wüllner.

Si l'on désigne par $\varphi_2^1(T)$ une fonction de la température, la seconde égalité (13) donne

$$(15) \quad p_2(S, T) = \varphi_2^1(T) S^{\frac{i_2^1 \alpha_1}{2}}.$$

Cette relation peut se mettre sous deux autres formes.

La masse de gaz que renferme la dissolution est $M_2 = SM_1$.

À l'état gazeux, sous la pression p_2 , à la température T , elle occuperait un volume

$$(16) \quad W = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} M_1 T \frac{T}{p_2}.$$

Elle occupe le volume de la dissolution, donné par l'égalité

$$W' = (M_1 + M_2) V(S, T) = M_1(1 + S) V(S, T),$$

égalité que l'on peut remplacer, puisque S est infiniment petit, par l'égalité

$$(17) \quad W' = M_1 u_1(T),$$

où $u_1(T)$ est le volume spécifique du dissolvant pur, à la température T .

Les égalités (15), (16), (17) donnent

$$(18) \quad \frac{W}{W'} = C_2^1(T) S^{1 - \frac{i_2^1 \alpha_1}{2}},$$

avec

$$(19) \quad C_2^1(T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{T}{u_1(T) \varphi_2^1(T)}.$$

Si la masse $M_2 = SM_1$ du corps 2 était répandue, sous la forme gazeuse, à la température T , dans un volume égal au volume de la dissolution, elle y exercerait une pression

$$p_2 = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\sigma_2} \frac{T}{W'} SM_1,$$

que l'égalité (17) permet d'écrire sous la forme

$$(20) \quad p_2 = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\sigma_2} \frac{T}{u_1(T)} S.$$

Les égalités (15), (19) et (20) permettent d'écrire

$$(21) \quad \frac{p_2}{p_2(S, T)} = C_2^1(T) S \left(1 - \frac{i_2^1 \alpha_2}{2}\right).$$

Les égalités (15), (18) et (21) représentent trois formes équivalentes de la loi de solubilité d'un gaz parfait.

En général, les gaz parfaits se dissolvent conformément à la LOI DE HENRY, qui s'énonce de la manière suivante :

Entre le volume W qu'occuperait le corps dissous s'il se trouvait pris en l'état gazeux, à la température T , sous la pression partielle p_2 qu'il exerce dans le mélange gazeux, et le volume W' de la dissolution, existe un rapport $C_2^1(T)$ qui est fonction de la température seule. Ce rapport est le coefficient de solubilité du gaz à la température T .

Si l'on compare cet énoncé à la formule (18), on voit que, pour qu'une solution gazeuse suive la loi de Henry, il faut et il suffit que l'on ait l'égalité

$$(22) \quad i_2^1 = \frac{2}{\alpha_2}.$$

Les formules (15), (18), (12) prennent alors les formes

$$(15 \text{ bis}) \quad p_2(S, T) = \varphi_2^1(T) S,$$

$$(18 \text{ bis}) \quad \frac{W}{W'} = C_2^1(T),$$

$$(21 \text{ bis}) \quad \frac{p_2}{p_2(S, T)} = C_2^1(T),$$

qui sont autant de formes de la loi de Henry.

L'importance de la relation (22) se marquera mieux par les divers énoncés que l'on peut en déduire.

Nous avons vu que si, dans un mélange des deux gaz parfaits 1 et 2 renfermant une très petite quantité du gaz 2, nous regardions le gaz 1 comme un dissolvant et le gaz 2 comme un corps dissous, le coefficient isotonique de cette dissolution gazeuse infiniment diluée avait pour valeur $\frac{2}{\alpha_2}$ [Livre VI, Chapitre III, égalités (34); Tome III, p. 54].

L'égalité (22), équivalente à la loi de Henry, peut donc s'énoncer ainsi :
Lorsque le corps 2 est infiniment dilué dans le corps 1, le coefficient isotonique qui se rapporte à ce corps est le même, qu'il s'agisse d'un mélange liquide ou d'un mélange gazeux.

La pression osmotique de la solution gazeuse considérée, dont S est la concentration et T la température, a pour valeur [Livre VI, Chapitre IV, égalité (12); Tome III, p. 66]

$$(23) \quad P = \frac{2R\sigma_2^1}{\sigma_2} \frac{T}{u_1(T)} S.$$

En vertu des égalités (20) et (22), cette égalité devient

$$(24) \quad P = \Phi_2.$$

La pression osmotique d'une solution gazeuse qui suit la loi de Henry est égale à la pression qu'exercerait, à la même température, le corps dissous s'il occupait, en l'état gazeux, le volume de la dissolution.

Si le gaz considéré suit la loi d'Avogadro et d'Ampère, on a (Tome II, p. 239)

$$\alpha_2 = 2.$$

Cette égalité, jointe à l'égalité (23), donne l'égalité

$$(35) \quad i_2^1 = 1,$$

qui caractérise [Livre VI, Chapitre V, § 7; Tome III, p. 87] les corps de la série normale par rapport au dissolvant 1 :

Si un gaz diatomique se dissout dans un liquide suivant la loi de Henry, la dissolution formée appartient à la série normale de M. J.-H. van t'Hoff.

Cette conséquence prête à une vérification expérimentale : Considérons une solution formée, suivant la loi de Henry, par un gaz diatomique et, par l'un quelconque des procédés expérimentaux que nous avons

étudiés, déterminons-en le coefficient isotonique ; ce coefficient devra avoir une valeur très voisine de 1.

M. Raoult a déterminé l'abaissement qu'éprouve le point de congélation de l'eau par suite de la dissolution de l'hydrogène sulfuré, du gaz ammoniac et de l'anhydride sulfureux ; les dissolutions aqueuses ainsi formées ne suivent que très grossièrement la loi de Henry ; néanmoins les expériences de M. Raoult donnent, pour le coefficient isotonique, les valeurs suivantes :

H ² S.....	$i = 1,04,$
AzH ³	$i = 1,03,$
SO ²	$i = 1,03,$

qui s'accordent bien avec la proposition qui précède.

Les chimistes regardent, en général, la loi de Henry comme caractérisant l'absence de toute réaction chimique entre le dissolvant et le gaz dissous ; les gaz dont la solubilité a été étudiée étant tous diatomiques, on voit que l'hypothèse admise par les chimistes pourrait se formuler ainsi :

Si le gaz 2 se dissout dans le liquide 1 sans réagir chimiquement sur lui, on a l'égalité

$$(25) \quad i_2^1 = 1.$$

Ainsi formulée, l'hypothèse généralement admise par les chimistes touchant la loi de Henry apparaît comme un cas particulier de l'hypothèse de M. Svante Arrhenius (Tome III, p. 97).

L'importante remarque que les solutions de gaz diatomiques qui suivent la loi de Henry appartiennent à la série normale est due à M. J.-H. van t'Hoff (1).

§ 3. — Phénomènes thermiques relatifs aux solutions gazeuses.

En vertu de l'égalité (11), la fonction $\frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S}$ est proportionnelle à la température absolue T ; nous savons [Livre VII, Chapitre 1, égalité (29) ; Tome III, p. 133] que cette proposition entraîne cette autre :

(1) J.-H. VAN T'HOFF, *Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. Bd. XXI, n° 47, p. 29 ; 1886.

La chaleur de dilution d'une solution gazeuse est nulle.

Occupons-nous maintenant de la chaleur de dissolution.

Soit \mathcal{E} le potentiel thermodynamique du mélange double des corps 1 et 2, sous la pression constante Π , à la température constante T . Si une masse dM_2 de gaz se dissout, une quantité de chaleur

$$dQ = \lambda_2 dM_2$$

est dégagée; λ_2 est la *chaleur de dissolution* du gaz dans les conditions où le phénomène s'accomplit; on a d'ailleurs [Livre VII, Chapitre 1, égalité (20); Tome III, p. 131]

$$(26) \quad E\lambda_2 dM_2 = -d\left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi\right).$$

Les égalités [Livre VI, Chapitre 1, égalité (11); Tome III, p. 6]

$$\begin{aligned} f_1(s, \Pi, T) &= \Phi_1(p_1, T), \\ f_2(s, \Pi, T) &= \Phi_2(p_2, T), \end{aligned}$$

jointes aux définitions des fonctions f_1, f_2, F_1, F_2 , donnent

$$\begin{aligned} d\Phi &= [F_2(S, T) - \Phi_2(p_2, T)] dM_2, \\ d \frac{\partial \Phi}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} d\Phi = \left[\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial T} \right] dM_2, \end{aligned}$$

en sorte que l'égalité (26) devient

$$(27) \quad E\lambda_2 = -T \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_2(p_2, T) - F_2(S, T)] \\ + [\Phi_2(p_2, T) - F_2(S, T)].$$

Cette formule ne diffère de la formule générale qui donne la chaleur de dissolution d'un sel [Livre VII, Chapitre 1, égalité (25); Tome III, p. 133] que par la substitution de la pression partielle du gaz 2, dans le mélange aériforme, à la pression totale Π . Dès lors nous savons que l'égalité à 0 de la chaleur de dilution entraîne la conséquence suivante :

La chaleur de dissolution d'un gaz ne dépend pas de la concentration de la solution où se produit cette dissolution.

Pour déterminer cette quantité $\lambda_2(p_2, T)$, nous pouvons supposer que la concentration S de la dissolution est égale à la concentration $s(p_2, T)$ d'une dissolution saturée à la température T , sous la pression

partielle p_2 . L'identité

$$\Phi_2(p_2, T) - F_2[s(p_2, T), T] = 0$$

transformera alors l'égalité (27) en

$$(28) \quad E\lambda_2(p_2, T) = -T \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{\partial s(p_2, T)}{\partial T}.$$

L'égalité (12) transforme à son tour cette égalité (28) en

$$(29) \quad \lambda_2(p_2, T) = -2R\sigma \frac{i_2^1 T^2}{\omega_2 E} \frac{\partial \log s(p_2, T)}{\partial T}.$$

Cette formule est semblable à la formule que nous avons donnée [Livre VII, Chapitre I, égalité (43); Tome III, p. 143] pour la chaleur de dissolution des solutions salines qui suivent la loi de Gay-Lussac (Loi de van t'Hoff) jusqu'à la saturation.

Au lieu de la concentration $s(p_2, T)$, on peut introduire dans cette formule la fonction $C_2^1(T)$. L'égalité (15) donne, en effet,

$$[s(p_2, T)]^{i_2^1} = \frac{p_2}{\varphi_2^1(T)};$$

de cette relation et de l'égalité (19) on tire aisément

$$\frac{\partial \log s(p_2, T)}{\partial T} = \frac{2}{i_2^1 \alpha_2} \left[\frac{d \log C_2^1(T)}{dT} + \frac{d \log u_1(T)}{dT} - \frac{1}{T} \right].$$

La quantité

$$\frac{d \log u_1(T)}{dT} = \frac{1}{u_1(T)} \frac{du_1(T)}{dT}$$

est une quantité du même ordre de grandeur que le coefficient de dilatation du liquide 1 à la température T , c'est-à-dire une quantité très petite; si on la néglige, on peut écrire

$$\frac{\partial \log s(p_2, T)}{\partial T} = \frac{2}{i_2^1 \alpha_2} \left[\frac{d \log C_2^1(T)}{dT} - \frac{1}{T} \right]$$

et l'égalité (29) devient

$$(30) \quad \lambda_2(p_2, T) = \frac{4R\sigma T}{\alpha_2 \omega_2 E} \left[1 - T \frac{d \log C_2^1(T)}{dT} \right].$$

La chaleur de dissolution d'un gaz est indépendante de la pression partielle p_2 du gaz dans le mélange aériforme qui surmonte la solution ; c'est une fonction de la température seule.

L'expression (30) de cette chaleur de dissolution ne suppose pas l'exactitude de la loi de Henry ; elle suppose seulement que la solution gazeuse saturée a une faible concentration.

Cette formule (30) a été donnée par G. Kirchhoff⁽¹⁾ pour les gaz qui suivent la loi de Henry.

Bunsen⁽²⁾ a déterminé la loi suivant laquelle varie, avec la température, entre 0° C. et + 25° C., le coefficient de solubilité $C_2^1(T)$ de quelques gaz dans l'eau et dans l'alcool ; en désignant par $t = T - 273$ la température centigrade, les résultats qu'il a obtenus sont représentés par les formules suivantes :

COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ DANS L'EAU

Azote.....	$C_2^1 = 0,020346 - 0,00053887t + 0,000011156t^2,$
Hydrogène.....	$C_2^1 = 0,0193,$
Anhydride carbonique.	$C_2^1 = 1,7967 - 0,07761t + 0,0016424t^2,$
Oxyde azoteux.....	$C_2^1 = 1,30321 - 0,045362t + 0,0006843t^2.$

COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ DANS L'ALCOOL

Azote.....	$C_2^1 = 0,126338 - 0,000418t + 0,000006t^2,$
Hydrogène.....	$C_2^1 = 0,06925 - 0,0001487t + 0,000001t^2,$
Anhydride carbonique.	$C_2^1 = 4,32955 - 0,09395t + 0,00124t^2,$
Oxyde azoteux.....	$C_2^1 = 4,17805 - 0,069816t + 0,000609t^2.$

Dans les limites de température indiquées, tous ces coefficients sont des fonctions décroissantes de la température, à l'exception du coefficient de solubilité de l'hydrogène dans l'eau, qui est constant.

Il résulte alors de la formule (30) que la chaleur de dissolution des gaz considérés, dans l'eau ou dans l'alcool, est positive.

§ 4. — Solubilité d'un mélange gazeux.

Pour compléter cette étude de la solubilité des gaz, nous allons étudier une question qui, par sa nature, appartient à un problème plus

(1) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 463.

(2) BUNSEN, *Méthodes gazométriques*, trad. par Th. Schneider.

sorte que l'on peut écrire la première égalité (33) sous la forme

$$\Phi_0(p_0, T) = \varphi_0(T) - 2R\sigma T \left(\frac{i_1^0}{\omega_1} s_1 + \dots + \frac{i_n^0}{\omega_n} s_n \right),$$

$\varphi_0(T)$ étant, sous pression constante, à la température T , le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du liquide 0 pris à l'état de pureté.

Différentions cette égalité en laissant invariable la température T et en remarquant que

$$\frac{\partial \Phi_0(p_0, T)}{\partial p_0} = w_0(p_0, T) = \frac{4R\sigma T}{\alpha_0 \omega_0 p_0},$$

et nous aurons

$$d \log p_0 = - \frac{\alpha_0 \omega_0}{2} \left(\frac{i_1^0}{\omega_1} ds_1 + \dots + \frac{i_n^0}{\omega_n} ds_n \right).$$

Si nous observons que pour

$$s_1 = \dots = s_n = 0,$$

p_0 se réduit à la tension de vapeur saturée $P_0(T)$ du liquide 0 pris à l'état de pureté, cette relation s'intègre immédiatement et donne

$$p_0(s_1, \dots, s_n, T) = P_0(T) e^{-\frac{\alpha_0 \omega_0}{2} \left(\frac{i_1^0}{\omega_1} s_1 + \dots + \frac{i_n^0}{\omega_n} s_n \right)}$$

ou bien, s_1, \dots, s_n , étant des quantités très petites,

$$(34) \quad \frac{P_0(T) - p_0(s_1, \dots, s_n, T)}{P_0(T)} = \frac{\alpha_0 \omega_0}{2} \left(\frac{i_1^0}{\omega_1} s_1 + \dots + \frac{i_n^0}{\omega_n} s_n \right).$$

Cette formule, analogue aux lois de von Babo et de Wüllner, fait connaître la loi de vaporisation du liquide volatil.

La seconde égalité (33), différenciée en laissant T constant et en remarquant que

$$\frac{\partial \Phi_i(p_i, T)}{\partial p_i} = w_i(p_i, T) = \frac{4R\sigma T}{\alpha_i \omega_i p_i},$$

donne

$$(35) \quad \frac{4R\sigma T}{\alpha_i \omega_i} d \log p_i = \frac{\partial f_i}{\partial s_i} ds_i + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial s_n} ds_n.$$

Mais, d'autre part, la seconde identité (32) donne l'identité

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_0} dM_0 + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} dM_1 + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial M_n} dM_n = \frac{\partial f_1}{\partial s_1} ds_1 + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial s_n} ds_n,$$

que les égalités (31) transforment en

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_1}{\partial M_0} dM_0 + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} dM_1 + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial M_n} dM_n \\ &= \frac{\partial f_1}{\partial s_1} \frac{M_0 dM_1 - M_1 dM_0}{M_0^2} + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial s_n} \frac{M_0 dM_n - M_n dM_0}{M_0^2}. \end{aligned}$$

Cette identité donne les $(n + 1)$ égalités

$$(36) \quad M_0 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = - \left(s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + \dots + s_n \frac{\partial f_1}{\partial s_n} \right),$$

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_0 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} = \frac{\partial f_1}{\partial s_1}, \\ M_0 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = \frac{\partial f_1}{\partial s_2}, \\ \dots \\ M_0 \frac{\partial F_1}{\partial M_n} = \frac{\partial f_1}{\partial s_n}. \end{array} \right.$$

Les concentrations s_1, s_2, \dots, s_n étant fort petites, on peut faire usage des égalités (26) et (27) du Livre VI, Chapitre v (Tome III, p. 90-91), qui donnent aux égalités (37) la forme

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_1}{\partial s_1} = 2R\sigma T \frac{i_1^0}{\varpi_1} \frac{1}{s_1}, \\ \frac{\partial f_1}{\partial s_2} = -2R\sigma T \frac{i_1^0 i_2^1 \varpi_0}{i_2^0 \varpi_1 \varpi_2}, \\ \dots \\ \frac{\partial f_1}{\partial s_n} = -2R\sigma T \frac{i_1^0 i_n^1 \varpi_0}{i_n^0 \varpi_1 \varpi_n}, \end{array} \right.$$

et l'égalité (35) devient

$$d \log p_1 = \frac{i_1^0 \alpha_1}{2} d \log s_1 - \frac{i_1^0 \alpha_1 \varpi_0}{2i_1^0} \left(\frac{i_2^1}{\varpi_2} ds_2 + \dots + \frac{i_n^1}{\varpi_n} ds_n \right).$$

Si l'on réduit le second membre à son terme principal, cette égalité

devient

$$d \log p_i = \frac{i_1^0 \alpha_1}{2} d \log s_i.$$

Elle s'intègre et donne la première des égalités

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_i}{\frac{i_1^0 \alpha_1}{s_i^2}} = \varphi_i^0(T), \\ \frac{p_2}{\frac{i_2^0 \alpha_2}{s_2^2}} = \varphi_2^0(T), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{p_n}{\frac{i_n^0 \alpha_n}{s_n^2}} = \varphi_n^0(T). \end{array} \right.$$

Les autres s'établissent d'une manière analogue.

La loi qui relie la concentration partielle de chacun des corps dissous 1, 2, ..., n, dans le mélange liquide à sa pression partielle dans le mélange gazeux et à la température est la même que si ce corps était seul en présence du dissolvant liquide 0.

C'est la loi classique de la solubilité des mélanges gazeux.

CHAPITRE VII

LES MÉLANGES DE LIQUIDES VOLATILS

§ 1. — *Propriétés générales des vapeurs émises par un mélange de liquides volatils.*

Si $S = \frac{M_2}{M_1}$ est la concentration du mélange des deux liquides volatils 1 et 2, et si p_1, p_2 , sont les pressions partielles des deux gaz 1 et 2 dans le mélange aériforme, les conditions d'équilibre du système sont [Chapitre VI, égalités (3)]

$$(1) \quad \begin{cases} F_1(S, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(S, T) = \Phi_2(p_2, T). \end{cases}$$

Ces équations vont nous permettre de retrouver très simplement les propriétés des mélanges de liquides volatils, que nous avons déjà obtenues, au Chapitre II, en supposant seulement que le volume spécifique du mélange liquide était négligeable par rapport au volume spécifique du mélange gazeux ; elles nous permettront, en outre, d'établir quelques propositions nouvelles que nous allons démontrer.

Nous avons vu que les égalités (1) entraînaient les inégalités [Chapitre VI, inégalités (7)]

$$(2) \quad \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} < 0, \quad \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S} > 0.$$

Supposons tout d'abord que l'on puisse faire varier d'une manière continue la concentration S du mélange de 0 à $+\infty$.

La première inégalité (2) nous enseigne que l'on a constamment

$$(3) \quad p_1(S, T) < P_1(T),$$

$P_1(T)$ étant la valeur de $p_1(S, T)$ pour $S = 0$, c'est-à-dire la tension de vapeur saturée du liquide 1 à l'état de pureté.

La seconde inégalité (2) nous enseigne que l'on a constamment

$$(3 \text{ bis}) \quad p_2(S, T) < P_2(T),$$

$P_2(T)$ étant la valeur de $p_2(S, T)$ pour $S = +\infty$, c'est-à-dire la tension de la vapeur saturée du liquide 2 à l'état de pureté.

Si l'on désigne par

$$(4) \quad \Pi(S, T) = p_1(S, T) + p_2(S, T)$$

la tension totale de la vapeur mixte émise, à la température T , par le mélange liquide de concentration S , on voit que les inégalités (3) et (3 bis) donnent l'inégalité

$$(5) \quad \Pi(S, T) < P_1(T) + P_2(T).$$

La tension de la vapeur mixte émise, à une certaine température, par un mélange de liquides volatils, est toujours inférieure à la somme des tensions des vapeurs saturées qu'émettrait, à la même température, chacun des deux liquides pris isolément.

Ce théorème est conforme aux observations de Regnault et de tous les physiciens qui, après lui, ont étudié la vaporisation des mélanges liquides.

La démonstration qui précède suppose que l'on puisse faire croître S d'une manière continue de 0 à $+\infty$; elle devient illusoire lorsque cette condition n'est pas remplie. La généralisation du théorème précédent, son extension aux liquides qui ne se dissolvent que partiellement, nécessitent que l'on démontre, au préalable, un théorème important.

Imaginons que les liquides 1 et 2 ne se dissolvent que partiellement.

Prenons une masse fixe du liquide 1 et ajoutons-y une masse croissante du liquide 2. A une température invariable T , le mélange demeure d'abord homogène, et la concentration croît d'une manière continue de 0 à $s(T)$. Si l'on continue à faire croître la masse du liquide 2, le mélange se sépare en deux couches, l'une de concentration $s(T)$, l'autre de concentration plus forte $s'(T)$. Lorsque le rapport de la

masse du liquide 1 à la masse du liquide 2 atteint, puis dépasse $s'(T)$, le mélange redevient homogène, et la concentration croît d'une manière continue de $s'(T)$ à $+\infty$.

Conservant les notations $F_1(S, T)$, $F_2(S, T)$ pour désigner les fonctions potentielles des fluides 1 et 2 au sein du premier mélange homogène, nous désignerons par $F'_1(S, T)$, $F'_2(S, T)$ les fonctions potentielles des fluides 1 et 2 au sein du second mélange homogène.

Si ce second mélange est en équilibre avec une vapeur mixte où les fluides 1 et 2 ont pour pressions partielles p'_1 , p'_2 , on a les égalités

$$(1 \text{ bis}) \quad \begin{cases} F'_1(S, T) = \Phi_1(p'_1, T), \\ F'_2(S, T) = \Phi_2(p'_2, T). \end{cases}$$

D'autre part, les concentrations $s(T)$, $s'(T)$, des deux couches liquides qui peuvent demeurer en équilibre au contact l'une de l'autre, à la température T , sont données par les égalités

$$(6) \quad \begin{cases} F_1(s, T) = F'_1(s', T), \\ F_2(s, T) = F'_2(s', T). \end{cases}$$

Les égalités (4), (1 bis) et (6), donnent évidemment les égalités

$$(7) \quad \begin{cases} p_1 [s(T), T] = p'_1 [s'(T), T], \\ p_2 [s(T), T] = p'_2 [s'(T), T], \end{cases}$$

qui expriment le théorème suivant :

Séparons chacune des deux couches liquides qui peuvent, à la température T , subsister en équilibre au contact l'une de l'autre; chacun de ces deux mélanges émet une vapeur mixte; ces deux vapeurs mixtes ont, à la température T , même composition et même tension.

Ce théorème a été contrôlé par les expériences de M. D. Konovalow⁽¹⁾.

Ce théorème va nous permettre de généraliser celui qui précède.

Les égalités (4) entraînent les inégalités (2) pour toute valeur de S comprise entre 0 et $s(T)$; on en déduit, pour toute valeur de S comprise entre 0 et $s(T)$, les inégalités

$$(8) \quad \begin{cases} p_1(S, T) < P_1(T), \\ p_2(S, T) < p_2 [s(T), T]. \end{cases}$$

Les égalités (1 bis) entraînent, pour toute valeur de S comprise entre

(1) D. KONOVALOW, *Wiedemann's Annalen*, t. XIV, p. 219; 1881.

$s'(T)$ et $+\infty$, les inégalités

$$(2 \text{ bis}) \quad \frac{\partial p_1'(S, T)}{\partial S} < 0, \quad \frac{\partial p_2'(S, T)}{\partial S} > 0,$$

qui entraînent, pour toute valeur de S comprise entre $s'(T)$ et $+\infty$, les inégalités

$$(8 \text{ bis}) \quad \begin{cases} p_1'(S, T) < p_1'[s'(T), T], \\ p_2'(S, T) < P_2(T). \end{cases}$$

Les égalités (7), jointes aux inégalités (8) et (8 bis), donnent l'inégalité, vraie pour toute valeur de S comprise entre 0 et $s(T)$ ou entre $s'(T)$ et $+\infty$,

$$p_1(S, T) + p_2(S, T) < P_1(T) + P_2(T),$$

ce qui étend notre premier théorème aux liquides qui ne se mélangent pas en toute proportion.

Soient m_1, m_2 , les masses des corps 1 et 2 que renferme la vapeur mixte; le volume V de cette vapeur sera

$$V = m_1 w_1(p_1, T) = m_2 w_2(p_2, T);$$

ces égalités peuvent s'écrire, en désignant par $s = \frac{m_2}{m_1}$ la concentration de la vapeur mixte et par $\mathfrak{M} = m_1 + m_2$ la masse totale de cette vapeur,

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1} = (1 + s) \frac{V}{\mathfrak{M}}, \\ \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_2} = \frac{1 + s}{s} \frac{V}{\mathfrak{M}}. \end{cases}$$

Imaginons que, laissant la température invariable, nous fassions croître de dS la concentration S du liquide; en vertu des égalités (1) et de l'égalité (4), les pressions p_1, p_2, Π , éprouvent des accroissements $dp_1, dp_2, d\Pi$, et l'on a

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} dS = \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1} dp_1, \\ \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} dS = \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_2} dp_2, \end{cases}$$

$$(11) \quad d\Pi = dp_1 + dp_2.$$

Les égalités (9), (10), (11), jointes à l'identité

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

donnent

$$(12) \quad \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} (s - S) dS = (1 + s) \frac{V}{\partial \Pi} d\Pi.$$

Si l'on se souvient que $\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S}$ est essentiellement positif, on voit que $d\Pi$ a le signe de $(s - S) dS$.

D'autre part, nous avons

$$v_1(p_1, T) = \frac{4R\sigma_1 T}{\alpha_1 \varpi_1 p_1}, \quad v_2(p_2, T) = \frac{4R\sigma_2 T}{\alpha_2 \varpi_2 p_2},$$

ce qui donne

$$V = \frac{4R\sigma_1 T}{\alpha_1 \varpi_1 p_1} m_1 = \frac{4R\sigma_2 T}{\alpha_2 \varpi_2 p_2} m_2$$

ou

$$(13) \quad s = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\alpha_2 \varpi_2 p_2}{\alpha_1 \varpi_1 p_1}.$$

Cette égalité donne

$$(14) \quad ds = \frac{\alpha_2 \varpi_2 p_1 dp_2 - p_2 d\alpha_1 p_1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1^2}.$$

Comme $\frac{\partial F_1}{\partial S}$ est essentiellement négatif et $\frac{\partial F_2}{\partial S}$ essentiellement positif, les égalités (10) montrent que dp_1 est toujours de signe contraire à dS et que dp_2 a le signe de dS , ce qu'expriment, d'ailleurs, les inégalités (2); l'égalité (14) montre alors que, dans le cas qui nous occupe, ds est toujours du signe de dS .

Lorsqu'à température constante on fait croître la concentration du liquide mixte, on fait croître également la concentration de la vapeur émise par ce liquide mixte.

L'égalité (12) nous montre que si, à une température donnée, la tension de vapeur saturée d'un liquide mixte est maximum ou minimum pour une certaine concentration de ce liquide, le liquide qui présente cette concentration particulière émet une vapeur mixte de même composition.

Si le liquide et la vapeur n'ont pas même composition, on peut attri-

buer l'indice 2 au corps qui se trouve en plus forte proportion dans la vapeur que dans le liquide; s est alors supérieur à S et $d\Pi$ a le signe de dS :

Si, à une température donnée, on ajoute au liquide mixte une certaine quantité du corps que la vapeur contient en plus forte proportion que le liquide, on accroit la tension de vapeur saturée, et inversement.

Ces divers théorèmes avaient été démontrés d'une manière plus générale aux Chapitres I et II.

L'équation (4) nous donne

$$\frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} + \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S} = \frac{\partial \Pi(S, T)}{\partial S},$$

tandis que l'équation (4) du Chapitre précédent nous donne

$$\frac{1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(S, T)} \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} + \frac{S}{\alpha_2 \varpi_2 p_2(S, T)} \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S} = 0.$$

On trouve ainsi l'équation différentielle

$$\left\{ \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(S, T)} - \frac{S}{\alpha_2 \varpi_2 [\Pi(S, T) - p_1(S, T)]} \right\} \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} + \frac{S}{\alpha_2 \varpi_2 [\Pi(S, T) - p_1(S, T)]} \frac{\partial \Pi(S, T)}{\partial S} = 0,$$

qui, jointe à la condition

$$p_1(0, T) = P_0(T) = \Pi(0, T),$$

détermine, pour toute valeur de S et de T , la fonction $p_1(S, T)$, lorsqu'on connaît, pour toute valeur de S et de T , la valeur de $\Pi(S, T)$. Si l'on y joint l'équation (4), on voit que l'on peut énoncer le théorème suivant:

Lorsqu'on a déterminé expérimentalement, à une température donnée, la loi suivant laquelle la tension de la vapeur mixte saturée émise par un mélange de liquides volatils varie avec la concentration du mélange liquide, la détermination, à cette même température, de la loi suivant laquelle varient, avec la concentration du liquide, les tensions partielles des deux vapeurs composantes et, partant, la composition de la vapeur mixte, est ramenée à un problème d'analyse.

En se servant des valeurs de $\Pi(S, T)$ déterminées par M. Konovalow, M. Max Margules (1) a résolu ce problème d'analyse pour les mélanges d'eau et d'alcool éthylique, d'eau et d'alcool méthylique.

(1) MAX MARGULES, *Wiener Sitzungsberichte*, Bd. CIV, Abth. II; 1895.

Pour pousser plus loin, nous invoquerons deux lois expérimentales. Considérons, en présence l'un de l'autre, sous la pression Π et à la température T , un liquide mixte et une vapeur mixte en équilibre; imaginons qu'une masse δM_1 du corps 1 passe du sein de la vapeur au sein du liquide; ce phénomène *réversible* dégage une quantité de chaleur $\lambda_1 \delta M_1$, et l'on a

$$(15) \quad \lambda_1 = \frac{T}{E} \left[\frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial T} \right].$$

Imaginons, de même, qu'une masse δM_2 du corps 2 passe du sein de la vapeur au sein du liquide; ce phénomène *réversible* dégage une quantité de chaleur $\lambda_2 \delta M_2$ et l'on a

$$(15 \text{ bis}) \quad \lambda_2 = \frac{T}{E} \left[\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(p, T)}{\partial T} \right].$$

Tous les faits étudiés jusqu'ici nous autorisent à énoncer la LOI EXPÉRIMENTALE suivante : *Les deux quantités λ_1, λ_2 sont positives*

$$(16) \quad \lambda_1 > 0, \quad \lambda_2 < 0.$$

Imaginons que, maintenant constante la pression Π , on fasse croître de dS la concentration S du mélange liquide; en vertu des égalités (4) et (4), p_1, p_2, T devront subir des variations dp_1, dp_2, dT , liées par les égalités

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1}{\partial S} dS + \frac{\partial F_1}{\partial T} dT = \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} dT, \\ \frac{\partial F_2}{\partial S} dS + \frac{\partial F_2}{\partial T} dT = \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2} dp_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} dT, \end{array} \right.$$

$$(18) \quad dp_1 + dp_2 = 0.$$

En vertu des égalités (9), (15) et (15 bis), et de l'identité

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

on déduit sans peine de ces égalités la relation

$$(19) \quad (s - S) \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} dS = - \frac{E}{T} (\lambda_2 + s\lambda_2) dT.$$

La quantité $\frac{\partial F_2}{\partial S}$ étant essentiellement positive, cette égalité, jointe aux inégalités (16), conduit sans peine au théorème suivant :

Si, sous une pression donnée, le point d'ébullition d'un liquide mixte passe par un maximum ou par un minimum pour une composition donnée du liquide, la vapeur émise par le liquide qui présente cette composition présente la même composition.

Hors ce cas, si, sans changer la pression, on ajoute au liquide mixte une certaine quantité du corps que le liquide renferme en moins forte proportion que la vapeur, on abaisse le point d'ébullition.

Les égalités (9), (15), 15 bis), (17) et (19) donnent :

$$(20) \quad dp_2 = - dp_1 = \frac{s}{1+s} \frac{\partial \kappa}{\partial V} \frac{\lambda_1 + S\lambda_2}{\lambda_1 + s\lambda_2} \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} dS.$$

La quantité $\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S}$ étant essentiellement positive, les égalités (20) nous donnent la proposition suivante :

Lorsque, sous pression constante, on augmente la concentration du liquide mixte, on accroit, dans la vapeur mixte, la pression partielle du corps 2 et on diminue la pression partielle du corps 1.

L'égalité (14) enseigne alors que, dans ces conditions, la concentration de la vapeur mixte augmente.

Certains des théorèmes que nous venons de démontrer avaient été établis d'une manière plus générale aux Chapitres I et II.

Supposons, en dernier lieu, que nous maintenions invariable la concentration S du liquide mixte; les quantités T, Π , p_1 , p_2 , liées à S par les égalités (1) et (4), éprouveront des variations dT , $d\Pi$, dp_1 , dp_2 , liées entre elles par les relations

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial T} dT &= \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} dT, \\ \frac{\partial F_2}{\partial T} dT &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2} dp_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} dT, \end{aligned}$$

que les égalités (9), (15) et (15 bis) permettent d'écrire

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} dp_1 &= \frac{E\lambda_1}{T} \frac{1}{1+s} \frac{\partial \kappa}{\partial V} dT, \\ dp_2 &= \frac{E\lambda_2}{T} \frac{s}{1+s} \frac{\partial \kappa}{\partial V} dT, \end{aligned} \right.$$

et par l'égalité

$$d\Pi = dp_1 + dp_2,$$

que les égalités (21) permettent d'écrire

$$(22) \quad d\Pi = \frac{E}{T} \frac{\lambda_1 + s\lambda_2}{1+s} \frac{\partial \mathcal{K}}{V} dT.$$

Les égalités (21) et (22), jointes aux inégalités (16), donnent les propositions suivantes :

Lorsque, sans changer la composition du liquide, on élève la température, on accroît les pressions partielles des deux corps 1 et 2 dans la vapeur mixte et, partant, la tension totale de cette vapeur.

Proposons-nous, par analogie avec la formule (22), de déterminer l'accroissement $d\Pi$ que subit la tension de vapeur saturée lorsqu'on élève la température de dT , en maintenant invariable la concentration s de la vapeur, condition qui s'exprime, en vertu de l'égalité (14), par l'égalité

$$(23) \quad \frac{dp_1}{p_1} = \frac{dp_2}{p_2}.$$

Les égalités (1) donnent, dans ce cas,

$$\begin{cases} \frac{\partial F_1}{\partial S} dS + \frac{\partial F_1}{\partial T} dT = \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} dT, \\ \frac{\partial F_2}{\partial S} dS + \frac{\partial F_2}{\partial T} dT = \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2} dp_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} dT, \end{cases}$$

égalités qui peuvent s'écrire, en vertu des égalités (13) et (13 bis) et de l'identité

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

sous la forme

$$(24) \quad \begin{cases} -S \frac{\partial F_2}{\partial S} dS + \frac{E\lambda_1}{T} dT = w_1(p_1, T) dp_1, \\ \frac{\partial F_2}{\partial S} dS + \frac{E\lambda_2}{T} dT = w_2(p_2, T) dp_2. \end{cases}$$

Si l'on remarque que l'on a

$$w_1(p_1, T) = \frac{4R\sigma T}{\alpha_1 \sigma_1 p_1}, \quad w_2(p_2, T) = \frac{4R\sigma T}{\alpha_2 \sigma_2 p_2}$$

et si l'on tient compte de la condition (23), on déduit des égalités (24) l'égalité

$$(25) \quad (\alpha_1 \varpi_1 S + \alpha_2 \varpi_2) \frac{\partial F_2}{\partial S} dS = \frac{E (\alpha_1 \varpi_1 \lambda_1 - \alpha_2 \varpi_2 \lambda_2)}{T} dT.$$

En vertu de cette égalité et des égalités (9), les égalités (24) peuvent s'écrire

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} dp_1 &= \frac{E \varpi \alpha_2 \varpi_2 (\lambda_2 + S \lambda_2)}{VT(1+s) (\alpha_1 \varpi_1 S + \alpha_2 \varpi_2)} dT, \\ dp_2 &= \frac{E \varpi s \alpha_1 \varpi_1 (\lambda_1 + S \lambda_1)}{VT(1+s) (\alpha_1 \varpi_1 S + \alpha_2 \varpi_2)} dT. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (26), jointes à l'égalité (4), donnent

$$(27) \quad d\Pi = \frac{E}{T} \frac{\alpha_1 \varpi_1 s + \alpha_2 \varpi_2}{\alpha_1 \varpi_1 S + \alpha_2 \varpi_2} \frac{\lambda_1 + S \lambda_2}{1+s} \frac{\partial \varpi}{\partial V} dT,$$

formule analogue à l'égalité (22); des égalités (26) et (27) l'on déduit la proposition suivante :

Lorsqu'on élève la température et que l'on fait, en même temps, varier la concentration du liquide de manière à garder à la vapeur une composition invariable, on accroît la pression partielle de chacun des corps 1 et 2 dans la vapeur mixte et, partant, la tension totale de cette vapeur.

On reconnaît sans peine que la quantité $\frac{d\Pi}{dT}$ déduite de l'égalité (27) est, à la température T, le coefficient angulaire de la tangente à la *ligne de rosée* du mélange de concentration s; on reconnaît de même que la quantité $\frac{d\Pi}{dS}$ déduite de l'égalité (22) est, à la température T, le coefficient angulaire de la tangente à la *ligne d'ébullition* du mélange de concentration S.

La quantité $\frac{V}{\partial \Pi}$ qui y figure est le volume spécifique de la vapeur mixte saturée à laquelle se rapporte chacune de ces formules; c'est donc, dans la formule (27), le volume spécifique, sous la pression Π , et à la température T, de la vapeur mixte de concentration donnée s; et, dans la formule (22), le volume spécifique de la vapeur mixte saturée émise, à la température T, par un mélange liquide de concentration donnée S.

Les deux quantités

$$\lambda_1 + s \lambda_2, \quad \lambda_1 + S \lambda_2$$

qui y figurent, ont également des significations simples. Si des masses δM_1 , δM_2 , des corps 1 et 2, passent du sein de la vapeur mixte au sein du liquide mixte, le phénomène dégage une quantité de chaleur

$$dQ = \lambda_1 \delta M_1 + \lambda_2 \delta M_2.$$

Si l'on veut que cette condensation n'altère pas la concentration S du liquide, il faut que l'on ait $\delta M_2 = S \delta M_1$, et l'égalité précédente devient

$$dQ = (\lambda_1 + S \lambda_2) \delta M_1.$$

Si l'on veut, au contraire, que cette condensation n'altère pas la concentration s de la vapeur, il faut que l'on ait $\delta M_2 = s \delta M_1$ et, partant,

$$dQ = (\lambda_1 + s \lambda_2) \delta M_1.$$

L'analogie des formules (22) et (27) avec l'égalité de Clapeyron et de Clausius, qui a trait à la vaporisation d'un fluide unique, est en évidence.

§ 2. — Une observation de Regnault.

A de l'éther, d'abord anhydre, ajoutons des quantités croissantes d'eau; le mélange, d'abord homogène, ne tarde pas à se séparer en deux couches dont chacune, à une température déterminée, a une composition déterminée et, par conséquent, émet une vapeur mixte de tension déterminée; de plus, les tensions de vapeurs de ces deux couches sont égales entre elles. Aussi, tant que ces deux couches subsistent en présence l'une de l'autre, la tension de vapeur saturée du mélange d'éther et d'eau demeure-t-elle indépendante des masses relatives de l'éther et de l'eau qui composent ce mélange; elle ne dépend que de la température.

Toutes ces propriétés sont théoriquement nécessaires; Regnault⁽¹⁾ y a joint une observation inattendue: Si l'on prend un mélange à volumes égaux d'éther et d'eau, mélange qui est séparé en deux couches, et si l'on détermine la tension de la vapeur saturée émise par ce mélange, on trouve que *cette tension est, à toute température, égale à la tension de vapeur saturée de l'éther anhydre.*

(1) REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 724.

Voici, en effet, les résultats des mesures de Regnault :

TEMPÉRATURES	FORCES ÉLASTIQUES		
	DU MÉLANGE	DE L'ÉTHER PUR	DE L'EAU PURE
+ 15°,56C.	362 ^{mm} ,95	361 ^{mm} ,4	13 ^{mm} ,16
20 ,40	440 ,32	440 ,0	17 ,83
26 ,73	562 ,79	563 ,6	26 ,09
33 ,08	710 ,02	711 ,6	25 ,58 ⁽¹⁾
27 ,99	589 ,38	590 ,0	28 ,08
24 ,21	510 ,08	510 ,0	25 ,30

« On voit ici, ajoute Regnault, que le mélange, bien loin de donner une vapeur qui ait pour tension la somme des forces élastiques individuelles des substances isolées, présente à peu près celle de l'éther seul. Il est certain néanmoins que la vapeur n'est pas formée par l'éther seul et que la vapeur d'eau s'y trouve mêlée. »

Attribuons l'indice 1 à l'éther et l'indice 2 à l'eau. A la température T, les deux couches qui peuvent subsister en présence l'une de l'autre ont pour concentrations respectives $s(T)$ et $s'(T)$, $s(T)$ se rapportant à la couche la plus riche en éther et, par conséquent, étant inférieure à $s'(T)$.

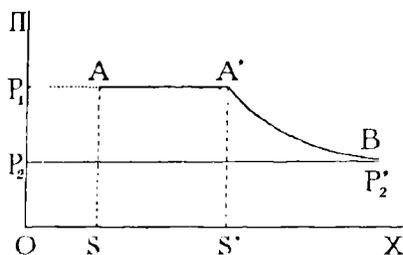


FIG. 52.

Prenons une masse fixe \mathcal{M}_1 d'éther anhydre et ajoutons-y une masse \mathcal{M}_2 d'eau, graduellement croissante. A une température donnée T, étudions comment la tension Π de la vapeur mixte saturée varie avec la concentration $X = \frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}$.

(1) Cette valeur de la tension de la vapeur d'eau est évidemment erronée.

Lorsque X part de zéro, II part de la tension $P_1(T)$ de l'éther pur ; la ligne représentative (fig. 52) part du point P_1 .

Lorsque X varie de $s(T)$ à $s'(T)$, II garde une valeur invariable qui, d'après l'observation de Regnault, est égale à la tension de vapeur saturée de l'éther pur ; la ligne représentative est une droite, AA' , parallèle à OX, et dont le prolongement passe au point P_1 .

Lorsque X passe de $s'(T)$ à $+\infty$, II diminue de $P_1(T)$ à $P_2(T)$, tension de vapeur saturée de l'eau pure ; la ligne représentative décrit un arc A'B, asymptote à la ligne $P_2P'_2$, d'ordonnée constante et égale à $P_2(T)$.

Quelle est la marche de la ligne représentative lorsque X varie de 0 à $S(T)$? Il est naturel de supposer que cette ligne est une droite et que cette droite est le prolongement P_1A de la ligne AA' ; que, par conséquent, lorsqu'on ajoute à de l'éther une quantité d'eau assez petite pour que le mélange demeure homogène, la tension de la vapeur mixte émise par le mélange demeure, à toute température, égale à la tension de vapeur saturée de l'éther pur.

Cette hypothèse a été expérimentalement vérifiée par M. L. Marchis⁽¹⁾, en déterminant les points d'ébullition des mélanges d'éther et d'eau sous la pression atmosphérique. Voici les résultats obtenus par M. L. Marchis ; la pression extérieure était de 768^{mm},57 :

	Volume d'eau ajouté à 100 ^{cc} d'éther anhydre (Volumés mesurés à 14 ^o ,5)	Point d'ébullition	
	0 ^{cc} (éther anhydre).....	+ 35 ^o C.	
Le mélange est homogène.	}	1	35
		1,5	35
		2	35
		2,5	35
	3,5		
Le mélange est séparé en deux couches.	}	4	} Le point d'ébullition varie entre + 34 ^o ,9 et + 35 ^o .
		5	
		10	
		100	
	200		

Toutefois, on doit regarder comme très vraisemblable que la tension II ne peut rester *rigoureusement* constante, lorsque la concentration du mélange liquide croît de 0 à $S(T)$; aussi certains expérimentateurs ont-ils cru pouvoir constater un léger abaissement du point d'ébullition, par suite du mélange à l'éther anhydre d'une quantité d'eau assez petite pour que le mélange demeure homogène.

⁽¹⁾ L. MARCHIS, *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 388 ; 1893.

D'après M. Beckmann⁽¹⁾ et M. Linebarger⁽²⁾, cet abaissement atteindrait 0°,327 au moment où le mélange se sépare en deux couches; ces observations, où les points d'ébullition des mélanges d'éther et d'eau sont donnés *au millième de degré près*, ne sauraient inspirer une confiance absolue à qui connaît les difficultés qui entourent la détermination de la température d'un liquide en ébullition.

L'observation curieuse faite par Regnault au sujet des mélanges d'éther et d'eau n'est pas entièrement isolée. L'éther amyvalérianique forme, avec l'eau, un mélange susceptible de se séparer en deux couches; le point d'ébullition du mélange ainsi séparé en deux couches est, d'après les expériences d'Isidore Pierre et Puchot⁽³⁾, égal à 100°, point d'ébullition du plus volatil des deux corps mélangés, qui est l'eau; il est extrêmement vraisemblable qu'en ajoutant à de l'eau assez peu d'éther amyvalérianique pour que la séparation en deux couches ne se produise pas, on obtiendrait un mélange dont la vapeur mixte aurait, à toute température, une tension sensiblement égale à la tension de vapeur saturée de l'eau pure.

Il n'est pas douteux que l'étude de la vaporisation des mélanges susceptibles de se séparer en deux couches fournirait d'autres exemples de la particularité signalée par Regnault.

Cette loi : *la tension de la vapeur mixte émise par le mélange que forme le liquide 2, en se dissolvant dans le liquide 1, est sensiblement égale, à toute température, à la tension de vapeur saturée du liquide 1*, sera désormais désignée sous le nom de *Loi de Regnault*; nous allons voir qu'elle nous renseigne très complètement sur les propriétés des mélanges qui y sont soumis.

En effet, à une température donnée, la pression de la vapeur mixte, constamment égale à $P_1(T)$, doit être indépendante de la concentration S du mélange liquide. L'égalité (12) exige alors que l'on ait constamment

$$(28) \quad s - S = 0,$$

Si un mélange liquide homogène fournit une vapeur mixte qui suit la loi de Regnault, la vapeur a constamment la même concentration que le liquide.

Nous avons supposé, pour démontrer ce théorème, que le liquide mixte avait un volume spécifique négligeable et que la vapeur mixte

(1) BECKMANN, ap. NERNST, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd VIII, p. 134; 1891.

(2) LINEBARGER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd XVII, p. 500; 1895.

(3) ISIDORE PIERRE et PUCHOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXVI, p. 145; 1872.

était assimilable à un mélange de gaz parfaits ; mais on pourrait également l'établir sans invoquer ces restrictions ; il suffirait de faire usage de la seconde des égalités (42) du Chapitre I, en observant que l'on peut y remplacer $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ par $\frac{1}{\frac{\partial \Pi(S, T)}{\partial S}}$; cette égalité, ainsi modifiée,

montre en effet, que si la tension totale Π , qui assure l'équilibre d'un double mélange dont on donne la température T et la concentration S de la couche C , est indépendante de cette concentration S , c'est que les deux couches C et c qui peuvent demeurer en équilibre, au contact l'une de l'autre, sous la pression Π et à la température T , ont des concentrations S, s , qui sont égales entre elles.

Prenons une masse fixe \mathfrak{M}_1 du corps 1 ; ajoutons-y une masse \mathfrak{M}_2 du corps 2 et faisons croître cette masse jusqu'au moment où elle atteint la valeur $\mathfrak{M}_1 s(T)$, moment où le mélange se sépare en deux couches ; supposons que, jusqu'à ce moment, la vapeur émise par la dissolution du corps 2 dans le corps 1 obéisse à la loi de Regnault ; la vapeur mixte, ayant constamment la même concentration que le liquide, aura la concentration $s(T)$ au moment où se produira la séparation du mélange liquide en deux couches ; mais, à partir de ce moment, et tant que le mélange liquide demeure séparé en deux couches, la vapeur garde une tension et une concentration invariables ; cette concentration invariable n'est autre que $s(T)$.

Prenons donc une dissolution du liquide 2 dans le liquide 1 et supposons que la vapeur mixte émise par cette dissolution suive la loi de Regnault jusqu'au moment où la masse de liquide 2 introduite dans le système est assez grande pour que le mélange se partage en deux couches ; le mélange liquide séparé en deux couches émettra une vapeur mixte dont la tension sera égale à la tension de vapeur saturée du liquide 1 et dont la concentration sera égale à la concentration de la couche liquide qui renferme la plus forte proportion du fluide 1.

Par exemple, un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches donnera une vapeur dont la composition sera constamment identique à la composition de la couche la plus riche en éther, c'est-à-dire de la couche supérieure. Si l'on soumet un pareil mélange à la distillation, ce sera cette couche supérieure seule qui passera tout d'abord à la distillation, avec un point d'ébullition invariable et sensiblement égal au point d'ébullition de l'éther pur ; la masse de la couche inférieure, la plus riche en eau, demeurera constante ; mais, à partir de l'instant où la couche supérieure aura disparu, comme une pellicule qui se déchire, la couche inférieure

commencera à passer à la distillation, et le point d'ébullition s'élèvera rapidement. Ces faits ont été observés par M. L. Marchis (1).

Lorsque la vapeur mixte émise par un mélange liquide homogène suit la loi de Regnault, on peut aisément déterminer, pour ce mélange liquide, la forme des fonctions $\frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S}$, $\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S}$.

L'égalité (13), vraie en général, jointe à l'égalité (28), qui caractérise les mélanges pour lesquels la loi de Regnault est exacte, donne l'égalité

$$\frac{\alpha_2 \sigma_2 p_2}{\alpha_1 \sigma_1 p_1} - S = 0$$

ou, en prenant la dérivée logarithmique,

$$\frac{\partial \log p_1}{\partial S} - \frac{\partial \log p_2}{\partial S} + \frac{1}{S} = 0.$$

Cette égalité, jointe aux égalités (8) du Chapitre précédent, devient

$$\alpha_1 \sigma_1 \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} - \alpha_2 \sigma_2 \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} + \frac{4R\sigma T}{S} = 0.$$

A cette égalité joignons l'identité

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

et nous trouvons que, pour un mélange liquide dont la vaporisation est soumise à la loi de Regnault, on a les égalités

$$(29) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = -\frac{4R\sigma T}{\alpha_1 \sigma_1 S + \alpha_2 \sigma_2}, \\ \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = \frac{4R\sigma T}{(\alpha_1 \sigma_1 S + \alpha_2 \sigma_2) S}. \end{cases}$$

La première égalité (29) s'intègre et donne

$$(30) \quad F_1(S, T) = \varphi_1(T) - \frac{4R\sigma T}{\alpha_1 \sigma_1} \log \left(\frac{\alpha_1 \sigma_1}{\alpha_2 \sigma_2} S + 1 \right),$$

$\varphi_1(T)$ étant la valeur de $F_1(S, T)$ pour $S = 0$, c'est-à-dire le poten-

(1) L. MARCHIS, *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 388; 1893.

tiel thermodynamique sous pression constante et à la température T de l'unité de masse du liquide 1, pris à l'état de pureté.

Au cours de ce Chapitre, nous ferons usage de ces égalités (29) et (30); dès maintenant, elles appellent quelques remarques.

Supposons la concentration S infiniment petite; l'égalité (30) devient

$$(31) \quad F_1(S, T) = \varphi_1(T) - \frac{4R\sigma T}{\alpha_2\sigma_2} S.$$

Comparons cette égalité à l'égalité [Livre VI, Chapitre III, égalité (35); Tome III, p. 54]

$$F_1(S, T) = \varphi_1(T) - \frac{2R\sigma i_2^1 T}{\sigma_2} S,$$

qui donne la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant 1 au sein d'une solution infiniment étendue du corps 2, et nous obtenons l'égalité

$$(32) \quad i_2^1 = \frac{2}{\alpha_2}.$$

Si les vapeurs émises par la dissolution du liquide 2 dans le liquide 1 suivent la loi de Regnault, le coefficient isotonique de cette dissolution est le double de l'inverse de l'atomicité du gaz 2. Si le gaz 2 est diatomique, la dissolution appartient à la série normale de M. J.-H. van t'Hoff.

L'égalité (32) n'est autre que l'égalité (22) du Chapitre précédent; on peut donc énoncer la proposition précédente sous la forme que voici :

Si la dissolution du liquide 2 dans le liquide 1 émet une vapeur mixte soumise à la loi de Regnault, la vapeur du corps 2 se dissout dans le liquide 1 suivant la loi de Henry.

La réciproque de cette proposition n'est pas toujours exacte.

Supposons, en effet, que la vapeur du corps 2 se dissolve dans le liquide 1 suivant la loi de Henry; les égalités (14) et (15 bis) du Chapitre précédent donneront

$$P_1(T) - p_1(S, T) = \frac{\alpha_1\sigma_1}{\alpha_2^2\sigma_2} P_1(T) S,$$

$$p_2(S, T) = \varphi_2(T) S.$$

Si l'on veut que la vapeur émise par la dissolution infiniment diluée du corps 2 dans le corps 1 suive la loi de Regnault, il faut et il suffit que l'on ait

$$p_1(S, T) + p_2(S, T) = P_1(T)$$

ou bien, en vertu des égalités précédentes,

$$(33) \quad \varphi_2^1(T) = \frac{\alpha_1 \sigma_1}{\alpha_2 \sigma_2} P_1(T).$$

L'égalité (19) du Chapitre précédent donne

$$C_2^1(T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{T}{u_1(T) \varphi_2^1(T)}.$$

Cette relation permet d'écrire l'égalité (33) sous la forme

$$(34) \quad C_2^1(T) = \frac{4R\sigma\alpha_2}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{T}{u_1(T) P_1(T)}.$$

On peut remarquer que

$$U_1(T) = \frac{4R\sigma T}{\alpha_1 \sigma_1 P_1(T)}$$

est le volume spécifique de la vapeur saturée du corps 1, pris à l'état de pureté; l'introduction de cette quantité donne à l'égalité (34) la forme très simple

$$(35) \quad C_2^1(T) = \alpha_2 \frac{U_1(T)}{u_1(T)}.$$

Pour qu'une dissolution infiniment diluée du liquide 2 dans le liquide 1 émette une vapeur mixte soumise à la loi de Regnault, il faut et il suffit :

1° *Que la vapeur du corps 2 se dissolve dans le liquide 1 suivant la loi de Henry ;*

2° *Que le coefficient de solubilité soit donné par l'égalité (35).*

Cette dernière condition montre à quel point doivent être exceptionnels les mélanges qui suivent la loi de Regnault.

§ 3. — Phénomènes calorifiques qui accompagnent le mélange de deux liquides volatils.

PREMIER PROBLÈME. — Prenons deux liquides 1 et 2, que nous supposons tout d'abord miscibles en toute proportion. Formons-en, à la température T, un mélange de concentration S. Si nous ajoutons à ce

mélange une quantité δM_1 du liquide 1, une quantité de chaleur $L_1 \delta M_1$ sera dégagée ; si nous ajoutons une masse δM_2 du liquide 2, une quantité de chaleur $L_2 \delta M_2$ sera dégagée. Proposons-nous de calculer les quantités L_1 et L_2 .

D'après la formule générale donnée au Livre VII, Chapitre 1, sous le n° 20 (Tome III, p. 131), on a visiblement

$$EL_1 = T \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - F_1(S, T) - T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} + \varphi_1(T),$$

$$EL_2 = T \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - F_2(S, T) - T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} + \varphi_2(T),$$

$\varphi_1(T)$, $\varphi_2(T)$ étant, à la température T , les potentiels thermodynamiques de l'unité de masse des liquides 1 et 2 à l'état de pureté. Les identités

$$F_1(0, T) = \varphi_1(T),$$

$$F_2(+\infty, T) = \varphi_2(T),$$

permettent d'écrire les égalités précédentes sous la forme

$$EL_1 = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} \right] dS,$$

$$EL_2 = - \int_s^{+\infty} \left[T \frac{\partial^2 F_2(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} \right] dS$$

ou bien, en vertu des égalités (8) du Chapitre précédent, sous la forme

$$L_1 = \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \omega_1} \frac{T^2}{E} \int_0^s \frac{\partial^2 \log p_1(S, T)}{\partial S \partial T} dS,$$

$$L_2 = - \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \omega_2} \frac{T^2}{E} \int_s^{+\infty} \frac{\partial^2 \log p_2(S, T)}{\partial S \partial T} dS.$$

Les identités

$$p_1(0, T) = P_1(T),$$

$$p_2(+\infty, T) = P_2(T)$$

donnent enfin

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_1 = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(S, T)}{P_1(T)}, \\ L_2 = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\varpi_2} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(S, T)}{P_2(T)}. \end{array} \right.$$

Ces formules déterminent les deux chaleurs de dilution d'un mélange de liquides volatils, entièrement miscibles, lorsque l'on connaît complètement les lois de la vaporisation de ce mélange.

Les considérations précédentes ne s'appliquent plus sans modification lorsqu'il s'agit d'un mélange susceptible de se séparer en deux couches.

Soient $s(T)$ et $s'(T)$ les concentrations des deux couches en équilibre à la température T , $s'(T)$ étant supérieur à $s(T)$. Soient $L_1(T)$, $L_2(T)$, les chaleurs de dilution d'un mélange dont la concentration est comprise entre 0 et $s(T)$; soient, de même, $L'_1(T)$, $L'_2(T)$, les chaleurs de dilution d'un mélange dont la concentration est comprise entre $s'(T)$ et $+\infty$.

Nous aurons encore

$$EL_1 = T \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - F_1(S, T) - T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} + \varphi_1(T),$$

$$EL_2 = T \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - F_2(S, T) - T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} + \varphi_2(T).$$

L'identité

$$F_1(0, T) = \varphi_1(T)$$

permet encore d'écrire

$$EL_1 = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} \right] dS$$

ou bien, en vertu de l'une des égalités (8) du Chapitre précédent et de l'identité

$$(37) \quad \begin{array}{l} p_1(0, T) = P_1(T), \\ L_1 = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(S, T)}{P_1(T)}, \end{array}$$

égalité de même forme que la première égalité (36). Mais l'expression de L_2 ne s'obtiendra plus aussi simplement. Les égalités qui expriment l'équilibre des deux couches de concentrations s et s' sont

$$\begin{array}{l} F_1(s, T) = F'_1(s', T), \\ F_2(s, T) = F'_2(s', T). \end{array}$$

En différentiant la seconde de ces égalités, nous trouvons

$$\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} = \frac{\partial F'_2(s', T)}{\partial T} + \frac{\partial F'_2(s', T)}{\partial s'} \frac{ds'(T)}{dT}.$$

Enfin on a

$$F'_2(+\infty, T) = \varphi(T_2).$$

Ces diverses égalités permettent d'écrire

$$(38) \quad EL_2 = - \int_s^{s(T)} \left[T \frac{\partial^2 F_2(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} \right] dS \\ - \int_s^{+\infty} \left[T \frac{\partial^2 F'_2(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F'_2(S, T)}{\partial S} \right] dS \\ - T \left[\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} - \frac{\partial F'_2(s', T)}{\partial s'} \frac{ds'(T)}{dT} \right].$$

D'autre part, les égalités (8) du Chapitre précédent nous permettent d'écrire

$$\int_s^{s(T)} \left[\frac{\partial^2 F_2(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} \right] dS \\ = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \int_s^{s(T)} \frac{\partial^2 \log p_2(T, T)}{\partial S \partial T} dS \\ = - \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(s, T)}{p_2[s(T), T]} - \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \frac{\partial \log p_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT}, \\ \int_{s'(T)}^{+\infty} \left[T \frac{\partial^2 F'_2(S, T)}{\partial S \partial T} - \frac{\partial F'_2(S, T)}{\partial S} \right] dS \\ = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \int_{s'(T)}^{+\infty} \frac{\partial^2 \log p_2(S, T)}{\partial S \partial T} dS \\ = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p_2[s'(T), T]}{P_2(T)} + \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \frac{\partial \log p_2(s', T)}{\partial s'} \frac{ds'(T)}{dT}, \\ \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} - \frac{\partial F'_2(s', T)}{\partial s'} \frac{ds'(T)}{dT} \\ = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} T^2 \left[\frac{\partial \log p_2(s, T)}{\partial s} \frac{ds(T)}{dT} - \frac{\partial \log p_2(s', T)}{\partial s'} \frac{ds'(T)}{dT} \right].$$

En vertu de ces égalités, l'égalité (38) devient

$$L_2 = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\tau_2} \frac{T_2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \log \frac{p_2(S, T)}{p_2[S(T), T]} - \log \frac{p_2[S'(T), T]}{P_2(T)} \right\}.$$

Enfin, si nous tenons compte de la seconde égalité (7), nous trouvons l'égalité

$$(39) \quad L_2 = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\tau_2} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(S, (T))}{P_2(T)},$$

qui est identique à la deuxième égalité (36).

Ainsi, lorsqu'un mélange est susceptible de se séparer en deux couches, les deux chaleurs de dilution L_1, L_2 , de la première couche sont encore données par les égalités (36). On démontrerait de même que ces formules s'appliquent également aux deux chaleurs de dilution L'_1, L'_2 , de la seconde couche.

DEUXIÈME PROBLÈME. — Prenons une masse M_1 du fluide 1 et une masse $M_2 = SM_1$ du fluide 2; supposons que ces deux masses, en se mélangeant à la température T , puissent donner un fluide homogène; le mélange de ces deux masses dégage une quantité de chaleur

$$Q(S, T)(M_1 + M_2);$$

proposons-nous de déterminer $Q(S, T)$.

Nous aurons évidemment

$$\begin{aligned} & E(M_1 + M_2) Q(S, T) \\ &= M_1 \left[T \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - F_1(S, T) - T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} + \varphi_1(T) \right] \\ &+ M_2 \left[T \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - F_2(S, T) - T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} + \varphi_2(T) \right] \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} & E(1 + S) Q(S, T) \\ &= \left[T \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - F_1(S, T) - T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} + \varphi_1(T) \right] \\ &+ S \left[T \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - F_2(S, T) - T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} + \varphi_2(T) \right] \end{aligned}$$

ou enfin, d'après les formules données au début du premier problème,

$$(1 + S) Q(S, T) = L_1 + SL_2.$$

Les égalités (36), dont la généralité a été établie, donnent alors

$$(40) \quad Q(S, T) = \frac{4R\sigma T^2}{E(1+S)} \left[\frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(S, T)}{P_1(T)} + \frac{S}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(S, T)}{P_2(T)} \right].$$

M. Max Margules⁽¹⁾, en se servant des mesures de tensions de vapeur saturée de Regnault, a déduit de l'égalité (40) les éléments d'une formule susceptible de représenter $Q(S, T)$ pour les mélanges d'eau et d'alcool (aux températures $T = 273^\circ$ et $T = 273^\circ + 30^\circ$), d'eau et d'alcool méthylique (à la température $T = 273^\circ + 18^\circ$), d'eau et de sulfure de carbone (à la température $T = 273^\circ$).

La formule obtenue représente, à quelques centièmes près, les résultats des mesures de Winkelmann⁽²⁾ pour la chaleur dégagée par le mélange de l'eau et de l'alcool, de l'eau et du sulfure de carbone; la concordance est moins satisfaisante avec les mesures de Dupré⁽³⁾, pour les mélanges d'eau et d'alcool méthylique, ce qui peut tenir à ce que les mesures de Dupré ont été faites à des températures variant de 16° à 20° .

TROISIÈME PROBLÈME. — A la température T , un mélange est divisé en deux couches, l'une de concentration $s(T)$; l'autre de concentration $s'(T)$; à ce mélange on ajoute des masses $\delta \pi_1$, $\delta \pi_2$, des liquides 1 et 2; chacune des deux couches garde une concentration invariable, mais sa masse varie; une quantité de chaleur

$$dQ = \mathcal{L}_1 \delta \pi_1 + \mathcal{L}_2 \delta \pi_2$$

est dégagée; on se propose de calculer \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 .

Soient M_1 , M_2 , les masses des fluides 1 et 2 qui composent la couche de concentration s ; soient M'_1 , M'_2 , les masses des fluides 1 et 2 qui composent la couche de concentration s' ; ces masses croissent de δM_1 , δM_2 , $\delta M'_1$, $\delta M'_2$, et l'on a

$$\begin{aligned} M_1 + \delta M_1 &= \delta \pi_1, \\ \delta M_2 + \delta M'_2 &= \delta \pi_2, \\ s \delta M_1 - \delta M_2 &= 0, \\ s' \delta M'_1 - \delta M'_2 &= 0, \end{aligned}$$

(1) MAX MARGULES, *Wiener Sitzungsberichte*, Bd. CIV, Abth. II, 1895.

(2) WINKELMANN, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CL, p. 592; 1873.

(3) DUPRÉ, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CXLVIII, p. 236; 1873.

ce qui donne les égalités

$$(41) \quad \begin{cases} (s' - s) \delta M_1 = \frac{s' - s}{s} \delta M_2 = s' \delta \pi_1 - \delta \pi_2, \\ (s' - s) \delta M'_1 = \frac{s' - s}{s'} \delta M'_2 = \delta \pi_2 - s \delta \pi_1. \end{cases}$$

D'ailleurs, on a évidemment

$$dQ = L_1(s, T) \delta M_1 + L_2(s, T) \delta M_2 + L'_1(s', T) \delta M'_1 + L'_2(s', T) \delta M'_2$$

ou, en vertu des égalités (41),

$$(s' - s) dQ = \{ s' [L_1(s, T) + sL_2(s, T)] - s [L'_1(s', T) + s'L'_2(s', T)] \} \delta \pi_1 - [L_1(s, T) + sL_2(s, T) - L'_1(s', T) - s'L'_2(s', T)] \delta \pi_2.$$

On a donc

$$(42) \quad \begin{cases} (s' - s) \varrho_1(T) = s' [L_1(s, T) + sL_2(s, T)] - s [L'_1(s', T) + s'L'_2(s', T)], \\ (s' - s) \varrho_2(T) = L'_1(s', T) + s'L'_2(s', T) - L_1(s, T) - sL_2(s, T). \end{cases}$$

Les égalités (36) nous donnent

$$\begin{aligned} & L_1(s, T) + sL_2(s, T) \\ &= \frac{4R\sigma T^2}{E} \left\{ \frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{d}{dT} \log \frac{p_1[s(T), T]}{P_1(T)} + \frac{s(T)}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{d}{dT} \log \frac{p_2[s(T), T]}{P_2(T)} \right\} \\ & \quad - \frac{4R\sigma T^2}{E} \left[\frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{\partial \log p_1(s, T)}{\partial s} + \frac{s(T)}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{\partial \log p_2(s, T)}{\partial s} \right] \frac{ds(T)}{dT}, \\ & L'_1(s', T) + s'L'_2(s', T) \\ &= \frac{4R\sigma T^2}{E} \left\{ \frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{d}{dT} \log \frac{p'_1[s'(T), T]}{P_1(T)} + \frac{s'(T)}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{d}{dT} \log \frac{p'_2[s'(T), T]}{P_2(T)} \right\} \\ & \quad - \frac{4R\sigma T^2}{E} \left[\frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{\partial \log p'_1(s', T)}{\partial s'} + \frac{s'(T)}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{\partial \log p'_2(s', T)}{\partial s'} \right] \frac{ds'(T)}{dT}. \end{aligned}$$

L'égalité (40) du Chapitre précédent, qui a lieu quel que soit S, donne alors

$$(43) \quad \begin{cases} L_1(s, T) + sL_2(s, T) \\ = \frac{4R\sigma T^2}{E} \left\{ \frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{d}{dT} \log \frac{p_1[s(T), T]}{P_1(T)} + \frac{s(T)}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{d}{dT} \log \frac{p_2[s(T), T]}{P_2(T)} \right\}, \\ L'_1(s', T) + s'L'_2(s', T) \\ = \frac{4R\sigma T^2}{E} \left\{ \frac{1}{\alpha_1 \sigma_1} \frac{d}{dT} \log \frac{p'_1[s'(T), T]}{P_1(T)} + \frac{s'(T)}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{d}{dT} \log \frac{p'_2[s'(T), T]}{P_2(T)} \right\} \end{cases}$$

Si l'on observe que l'on a, quel que soit T,

$$(7) \quad \begin{cases} p_1 [S(T), T] = p_1 [S'(T), T], \\ p_2 [S(T), T] = p_2 [S'(T), T], \end{cases}$$

on voit que les égalités (42) et (43) donnent

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{L}_1(T) &= \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_1 v_1 E} \frac{d}{dT} \log \frac{p_1 [S(T), T]}{P_1(T)} \\ &= \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_1 v_1 E} \frac{d}{dT} \log \frac{p_1 [S'(T), T]}{P_1(T)}, \\ \mathcal{L}_2(T) &= \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2 v_2 E} \frac{d}{dT} \log \frac{p_2 [S(T), T]}{P_2(T)} \\ &= \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2 v_2 E} \frac{d}{dT} \log \frac{p_2 [S'(T), T]}{P_2(T)}. \end{aligned} \right.$$

Les diverses formules établies dans ce paragraphe rappellent les formules données par G. Kirchhoff au sujet de la chaleur de dissolution des sels et de la chaleur de dilution des solutions salines. La comparaison de ces problèmes à ceux que nous venons de traiter donne lieu à une remarque : Dans le cas où le mélange étudié se composait d'un corps volatil et d'un corps fixe, nous avons pu donner, pour représenter les divers phénomènes thermiques engendrés par la formation du mélange, deux catégories de formules ; les unes supposaient seulement les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et de la dissolution négligeables devant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant ; pour les expliciter entièrement, il serait nécessaire de connaître les lois de compressibilité et de dilatation de cette vapeur ; les autres, complètement explicites, supposaient la vapeur du dissolvant assimilable à un gaz parfait.

Ici, au contraire, nous ne trouvons qu'une seule catégorie de formules, correspondant à un seul degré d'approximation, celui où l'on suppose les vapeurs assimilables à des gaz parfaits ; c'est, en effet, seulement dans ces conditions que nous pouvons soumettre la vapeur mixte à notre analyse, en vertu de la définition, donnée par M. J. Willard-Gibbs, d'un mélange de gaz parfaits.

§ 4. — *Application des formules précédentes aux mélanges qui suivent la loi de Regnault.*

Considérons un mélange liquide qui suit la loi de Regnault tant que la concentration S est inférieure à la concentration $s(T)$, au-delà de laquelle le mélange cesse d'être homogène. Telle est la dissolution de l'eau (liquide 2) dans l'éther (liquide 1).

L'hypothèse dont nous partons est celle-ci :

Pour toute valeur de S , inférieure ou égale à $s(T)$, on a

$$p_1(S, T) + p_2(S, T) = P_1(T).$$

Nous avons vu que, dans ce cas, on avait, en vertu du théorème de Gibbs et de Konovalow,

$$\frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1(S, T)}{\alpha_2 \varpi_2 p_2(S, T)} = \frac{1}{S}.$$

Ces deux égalités nous donnent

$$(45) \quad \begin{cases} p_1(S, T) = \frac{\alpha_2 \varpi_2}{\alpha_1 \varpi_1 S + \alpha_2 \varpi_2} P_1(T), \\ p_2(S, T) = \frac{\alpha_1 \varpi_1 S}{\alpha_1 \varpi_1 S + \alpha_2 \varpi_2} P_1(T). \end{cases}$$

Dans la première égalité (36), reportons l'expression de $p_1(S, T)$ donnée par la première égalité (45); nous trouvons

$$(46) \quad L_1 = 0.$$

L'addition d'une petite quantité d'éther à une dissolution d'eau dans l'éther, assez diluée pour demeurer homogène, ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

Reportons dans la seconde égalité (36) l'expression de $p_2(S, T)$, donnée par la seconde égalité (45); nous trouvons

$$(47) \quad L_2 = \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2 \varpi_2 E} \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}.$$

Lorsqu'à une dissolution d'eau dans l'éther, assez riche en éther pour

être homogène, on ajoute une quantité d'eau assez petite pour que l'homogénéité ne soit pas troublée, il se dégage une quantité de chaleur indépendante de la composition initiale du mélange; au moyen des tables de tensions de vapeur saturée de l'éther pur et de l'eau pure, on peut calculer cette quantité de chaleur.

Mélangeons une masse M_1 d'éther et une masse $M_2 = SM_1$ d'eau, S étant inférieur à $s(T)$; il se dégage une quantité de chaleur

$$(M_1 + M_2) Q(S, T);$$

d'après les égalités (40) et (45), on a

$$(48) \quad Q(S, T) = \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2\sigma_2 E} \frac{S}{1+S} \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}.$$

En vertu des égalités (45), les égalités (44) deviennent

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1(T) &= \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2\sigma_2 E} \frac{d}{dT} \log \frac{\alpha_1\sigma_2}{\alpha_1\sigma_1 s(T) + \alpha_2\sigma_2}, \\ \mathcal{L}_2(T) &= \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2\sigma_2 E} \frac{d}{dT} \log \left[\frac{\alpha_1\sigma_1 s(T)}{\alpha_1\sigma_1 s(T) + \alpha_2\sigma_2} \frac{P_1(T)}{P_2(T)} \right] \end{aligned}$$

ou bien

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{L}_1(T) &= -\frac{4R\sigma T^2}{E} \frac{1}{\alpha_1\sigma_1 s(T) + \alpha_2\sigma_2} \frac{ds(T)}{dT}, \\ \mathcal{L}_2(T) &= \frac{4R\sigma T^2}{E} \frac{1}{\alpha_1\sigma_1 s(T) + \alpha_2\sigma_2} \frac{ds(T)}{dT} \\ &\quad + \frac{4R\sigma T^2}{\alpha_2\sigma_2 E} \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}. \end{aligned} \right.$$

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'éther à un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches, il se dégage une certaine quantité de chaleur; pour calculer cette quantité de chaleur, il suffit de savoir comment la concentration de la couche la plus riche en éther varie avec la température.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'eau à un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches, il se dégage une certaine quantité de chaleur; pour calculer cette quantité de chaleur, il suffit de savoir comment varient, avec la température,

- 1° La concentration de la couche la plus riche en éther;
- 2° La tension de vapeur saturée de l'éther;
- 3° La tension de vapeur saturée de l'eau.

§ 5. — Vaporisation d'un mélange séparé en deux couches.
Le palladium hydrogéné. — Les zéolites.

Considérons un mélange liquide séparé en deux couches, l'une de concentration $s(T)$, l'autre de concentration $s'(T)$. Les pressions partielles des corps 1 et 2 dans la vapeur mixte qui surmonte ce mélange ont pour valeurs respectives

$$(7) \quad \begin{cases} p_1[s(T), T] = p'_1[s'(T), T], \\ p_2[s(T), T] = p'_2[s'(T), T]. \end{cases}$$

Chacune de ces pressions est une fonction de la température seule, et il en est de même de la pression totale de la vapeur, qui est leur somme.

Imaginons que, du sein de la vapeur, des masses $\delta\mathcal{M}_1, \delta\mathcal{M}_2$, des corps 1 et 2, passent au sein du mélange liquide; une quantité de chaleur

$$(30) \quad dQ = \Lambda\delta\mathcal{M}_1 + \Lambda_2\delta\mathcal{M}_2$$

est dégagée; en même temps les masses M_1, M_2, M'_1, M'_2 des liquides qui se trouvent partagés entre les deux couches croissent de $\delta M_1, \delta M_2, \delta M'_1, \delta M'_2$, et l'on a, comme nous l'avons vu,

$$(41) \quad \begin{cases} (s' - s) \delta M_1 = \frac{s' - s}{s} \delta M_2 = s' \delta\mathcal{M}_1 - \delta\mathcal{M}_2, \\ (s' - s) \delta M'_1 = \frac{s' - s}{s'} \delta M'_2 = \delta\mathcal{M}_2 - s \delta\mathcal{M}_1. \end{cases}$$

D'autre part, il est clair que la quantité de chaleur dégagée dQ peut s'écrire

$$dQ = \lambda_1(s, T) \delta M_1 + \lambda_2(s, T) \delta M_2 + \lambda'_1(s', T) \delta M'_1 + \lambda'_2(s', T) \delta M'_2,$$

λ_1, λ_2 étant définis par les égalités (15) et (15 bis); λ'_1, λ'_2 , ayant des significations analogues.

En vertu des égalités (41), cette égalité devient

$$(s' - s) dQ = \{s'[\lambda_1(s, T) + s\lambda_2(s, T)] - s[\lambda'_1(s', T) + s'\lambda'_2(s', T)]\} \delta\mathcal{M}_1 - [\lambda_1(s, T) + s\lambda_2(s, T) - \lambda'_1(s', T) - s'\lambda'_2(s', T)] \delta\mathcal{M}_2.$$

La comparaison de cette égalité et de l'égalité (50) donne

$$(51) \begin{cases} (s' - s) \Lambda_1(T) = s' [\lambda_1(s, T) + s \lambda_2(s, T)] - s [\lambda_1'(s', T) + s' \lambda_2'(s', T)], \\ (s' - s) \Lambda_2(T) = - [\lambda_1(s, T) + s \lambda_2(s, T) - \lambda_1'(s', T) - s' \lambda_2'(s', T)]. \end{cases}$$

Les égalités (21), vraies quel que soit S, donnent

$$(52) \begin{cases} \frac{\partial p_1(s, T)}{\partial T} = \frac{E}{T} \frac{1}{1+s} \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial V} \lambda_1(s, T), \\ \frac{\partial p_2(s, T)}{\partial T} = \frac{E}{T} \frac{s}{1+s} \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial V} \lambda_2(s, T), \end{cases}$$

s étant la concentration de la vapeur mixte, $\partial \mathcal{K}$ sa masse, et V le volume qu'elle occupe. On a, d'ailleurs,

$$s = \frac{\alpha_2 \varpi_2 p_2}{\alpha_1 \varpi_1 p_1},$$

en sorte que les égalités (52) peuvent s'écrire

$$(53) \begin{cases} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial}{\partial T} \log p_1(s, T) = \frac{E}{T} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T) + \alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)} \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial V} \lambda_1(s, T), \\ \frac{1}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{\partial}{\partial T} \log p_2(s, T) = \frac{E}{T} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T) + \alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)} \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial V} \lambda_2(s, T). \end{cases}$$

Mais on a

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial}{\partial T} \log p_1(s, T) + \frac{s}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{\partial}{\partial T} \log p_2(s, T) \\ &= \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{d}{dT} \log p_1[s(T), T] + \frac{s}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{d}{dT} \log p_2[s(T), T] \\ & - \left[\frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial}{\partial s} \log p_1(s, T) + \frac{s}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{\partial}{\partial s} \log p_2(s, T) \right] \frac{ds(T)}{dT}. \end{aligned}$$

L'égalité (7) du Chapitre précédent, qui est vraie quel que soit S, fait disparaître, au second membre de cette égalité, le terme en $\frac{ds(T)}{dT}$; les égalités (53) donnent donc

$$(54) \begin{aligned} & \frac{E}{T} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T) + \alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)} \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial V} [\lambda_1(s, T) + s \lambda_2(s, T)] \\ &= \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{d}{dT} \log p_1[s(T), T] + \frac{s}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{d}{dT} \log p_2[s(T), T]. \end{aligned}$$

On a, de même,

$$(54 \text{ bis}) \quad \frac{E}{T} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1 p_1'(s', T) + \alpha_2 \varpi_2 p_2'(s', T)} \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial V} [\lambda_1'(s', T) + s' \lambda_2'(s', T)] \\ = \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{d}{dT} \log p_1'[s'(T), T] + \frac{s'}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{d}{dT} \log p_2'[s'(T), T].$$

$\frac{V}{\partial \mathcal{K}}$ est le volume spécifique de la vapeur mixte saturée qui surmonte, à la température T , le mélange liquide séparé en deux couches; c'est une fonction de la seule température T ; posons $\frac{V}{\partial \mathcal{K}} = u(T)$.

Si nous tenons compte des égalités (7), vraies quel que soit T , nous voyons que les égalités (51), (54), (54 bis) donnent

$$(55) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_1(T) = \frac{T}{E} \frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T) + \alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T)} u(T) \frac{dp_1[s(T), T]}{dT}, \\ \Lambda_2(T) = \frac{T}{E} \frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T) + \alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)}{\alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)} u(T) \frac{dp_2[s(T), T]}{dT}. \end{array} \right.$$

Si l'on désigne par $s(T)$ la concentration de la vapeur saturée qui surmonte, à la température T , le mélange liquide séparé en deux couches, on a

$$\frac{\alpha_2 \varpi_2 p_2(s, T)}{\alpha_1 \varpi_1 p_1(s, T)} = s(T),$$

en sorte que les égalités (55) peuvent encore s'écrire

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_1(T) = \frac{T}{E} [1 + s(T)] u(T) \frac{dp_1[s(T), T]}{dT}, \\ \Lambda_2(T) = \frac{T}{E} \frac{1 + s(T)}{s(T)} u(T) \frac{dp_2[s(T), T]}{dT}. \end{array} \right.$$

Ces formules rappellent l'égalité de Clapeyron et de Clausius relative à la chaleur de vaporisation d'un liquide unique.

L'analogie devient encore plus complète dans le cas où l'un des deux corps mélangés, le corps 1, est fixe. On a alors, sans cesse,

$$s(T) = 0, \\ p_1(S, T) = 0$$

et la seconde égalité (55), qui garde seule un sens, devient

$$\Lambda_2(T) = \frac{T}{E} u(T) \frac{dp_2[s(T), T]}{dT}.$$

On a d'ailleurs, dans ce cas,

$$u(T) = w_2(p_2, T).$$

On a donc

$$(57) \quad \Lambda_2(T) = \frac{T}{E} w_2(p_2, T) \frac{dp_2[s(T), T]}{dT}.$$

Cette forme est celle que donnerait la formule de Clapeyron et Clausius pour la vaporisation d'un corps de constitution donnée, ou pour la dissociation d'un composé défini, si l'on négligeait les volumes spécifiques des corps non gazeux contenus dans le système.

Imaginons que, dans un espace donné, nous placions une masse fixe \mathfrak{N}_1 du corps non volatil 1 et que nous y refoulions une masse $\mathfrak{N}_2 = x\mathfrak{N}_1$ de vapeurs du corps 2; supposons que le volume livré à la vapeur soit comparable au volume occupé par le corps non gazeux; la fraction de la masse \mathfrak{N}_2 qui demeurera à l'état de vapeur sera très petite par rapport à la fraction de la même masse qui sera absorbée par le corps 1.

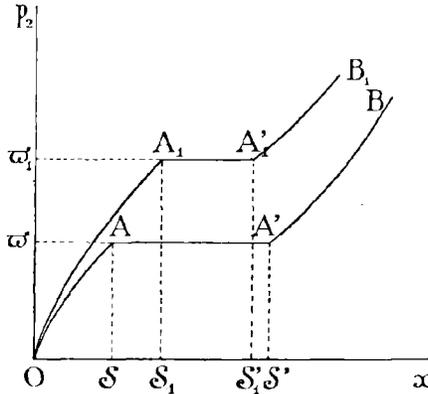


FIG. 53.

La température ayant une valeur T , lorsque nous ferons croître x de 0 à $s(T)$, la pression p_2 croîtra de 0 à $w(T) = p_2[s(T), T]$; dans le plan xOp_2 (fig. 53), le point figuratif décrira une branche de courbe ascendante OA .

Lorsque x atteindra, puis dépassera, la valeur $s(T)$, le mélange se partagera en deux couches, l'une de concentration $s(T)$, l'autre de concentration $s'(T)$; la pression p_2 gardera la valeur fixe $w(T)$; dans le plan xOp_2 , le point figuratif décrira une parallèle AA' à l'axe des x .

Lorsqu'enfin x atteindra, puis dépassera, la valeur $s'(T)$, la pression p_2 commencera de nouveau à croître ; le point figuratif décrira la courbe ascendante A'B.

Tandis que x est compris entre $s(T)$ et $s'(T)$, tout accroissement $\delta\mathcal{K}_2$ de la masse \mathcal{K}_2 est accompagné d'un dégagement de chaleur

$$(58) \quad dQ = \Lambda_2(T) \delta\mathcal{K}_2 = \frac{T}{E} w_2(\sigma, T) \frac{d\sigma(T)}{dT} \delta\mathcal{K}_2.$$

Si l'on répète la même expérience à une température différente T_1 , on retrouve des faits analogues ; mais les extrémités A_1, A'_1 de la partie rectiligne de la courbe des pressions auront des abscisses $s(T_1), s'(T_1)$, respectivement différentes des abscisses $s(T), s'(T)$ des points A, A'.

Comparons ces faits à ceux que l'on observerait si le gaz 2 contractait, avec un solide 1, une combinaison définie, mais dissociable. Les premiers auraient avec les seconds une très grande analogie ; deux différences, cependant, seraient à signaler :

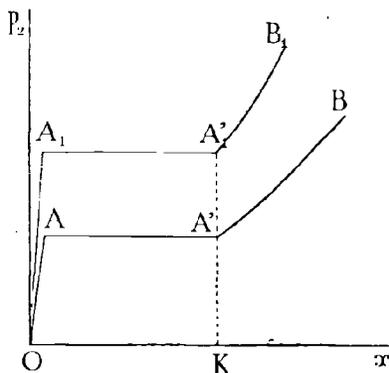


FIG. 54.

1° Les points A, A₁, ... (fig. 54) auraient tous une abscisse très petite ; cette abscisse serait rigoureusement nulle, si la masse du corps 2 qui existe dans le système à l'état de vapeur était rigoureusement négligeable.

2° Les points A', A'₁, ..., auraient tous sensiblement même abscisse ; cette abscisse serait $OK = \frac{n_2\sigma_2}{n_1\sigma_1}$, si le composé défini est formé par l'union de n_2 molécules du corps 2 à n_1 molécules du corps 1.

Les considérations précédentes paraissent trouver une intéressante application dans l'étude du palladium hydrogéné.

Si, à une température donnée et dans un volume donné, on refoule, en présence d'une masse fixe de palladium, une masse croissante d'hydrogène, on constate que la pression prend une valeur constante lorsque la masse d'hydrogène atteint une certaine valeur et la garde jusqu'au moment où la masse d'hydrogène atteint une seconde valeur, plus élevée que la première; MM. Troost et Hautefeuille⁽¹⁾, qui ont les premiers constaté ce fait, l'avaient interprété en admettant que l'hydrogène formait avec le palladium un alliage Pd^2H , susceptible d'absorber ensuite de nouvelles quantités d'hydrogène; nous avons relaté cette interprétation à la page 83 de notre Tome II.

M. Bakhuis Roozboom et M. Hoitsema⁽²⁾ ont critiqué cette opinion; ils ont montré que les courbes qui représentent, à chaque température, la marche de la pression en fonction de la masse d'hydrogène refoulée dans l'appareil ne présentaient pas les particularités qui se rencontrent en la figure 54; ils ont montré, en particulier, que les extrémités A, A' de la portion rectiligne de chacune de ces courbes avaient des abscisses *variables avec la température*.

L'allure des courbes observées par M. Bakhuis Roozboom et par M. Hoitsema se rapproche de l'allure des courbes représentées en la figure 53, bien que la portion rectiligne de ces courbes ne soit pas exactement horizontale et que les parties curvilignes se raccordent d'une manière continue avec la partie rectiligne, au lieu de former avec elle un point anguleux. Aussi, se fondant sur l'analogie, reconnu depuis longtemps par les expérimentateurs, entre l'absorption de certains gaz par certains corps solides et la dissolution des gaz dans les liquides, M. Roozboom et M. Hoitsema interprètent-ils de la manière suivante les faits qu'ils ont observés:

L'hydrogène est absorbé par le palladium de manière à former une *solution solide* qui demeure homogène tant que le rapport de la masse d'hydrogène à la masse de palladium est inférieur à une certaine limite $s(T)$, fonction de la température.

Quand ce rapport surpasse $s(T)$, le palladium hydrogéné devient hétérogène; certaines parties sont une solution solide de concentration $s(T)$; certaines autres, une autre solution solide de concentration $s'(T)$; au fur et à mesure que la masse d'hydrogène occlus augmente, les pre-

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. II, p. 279; 1874.

(2) HOITSEMA, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXX, p. 44; 1895. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XVII, p. 1; 1895.

nières parties deviennent plus rares, et les secondes plus abondantes.

Enfin, lorsque le rapport de la masse d'hydrogène occlus à la masse de palladium atteint, puis dépasse, $s'(T)$, la solution solide redevient de nouveau homogène.

En adoptant l'interprétation de MM. Troost et Hautefeuille et en faisant usage de la formule de Clapeyron et de Clausius, Moutier avait pu calculer la chaleur de formation du palladium hydrogéné; le nombre trouvé présentait, comme nous l'avons vu (Tome II, p. 85), un accord très satisfaisant avec le nombre déterminé expérimentalement par Favre; cette concordance a été récemment vérifiée par MM. Ludwig Mond, William Ramsay et John Shields⁽¹⁾. D'après ce que nous venons de voir, l'interprétation que M. Roozboom et M. Hoitsema proposent de substituer à celle de MM. Troost et Hautefeuille ne porte aucune atteinte à la légitimité du calcul de Moutier.

MM. Troost et Hautefeuille ont reconnu que l'absorption de l'hydrogène par le potassium et le sodium, à des températures où ces métaux sont liquides, donnait lieu à des phénomènes analogues à ceux que présente l'absorption de l'hydrogène par le palladium. Il est à présumer que l'on a affaire, dans ces deux nouveaux cas comme dans le cas du palladium hydrogéné, non pas à un composé défini, mais à une dissolution séparée en deux couches inégalement concentrées.

L'étude de la dissociation du palladium hydrogéné semble donc montrer que l'on n'a pas affaire à un système complètement hétérogène où un composé solide (l'hydrure de palladium) se dissocie en un solide (le palladium) et un gaz (l'hydrogène), mais à un système où un gaz (l'hydrogène) se dissout dans un solide.

L'étude de la déshydratation des silicates hydratés auxquels on a donné le nom de *zéolites* conduit à une remarque analogue.

L'*analcime*, par exemple, se déshydrate sans aucune altération brusque de forme ou de propriétés des cristaux; la tension de la vapeur d'eau qui assure l'équilibre dépend non seulement de la température, mais encore de la teneur en eau des cristaux; ou, si l'on préfère, la teneur en eau des cristaux en équilibre avec une atmosphère de vapeur d'eau dépend de la pression de cette atmosphère et de la température, loi analogue à celle qui régit la composition d'une dissolution gazeuse. M. Georges Friedel⁽²⁾, qui a découvert ce fait, a tracé une courbe qui représente,

(1) LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY et JOHN SHIELDS, *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. LXII, p. 291; 1898. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXVI, p. 109; 1898.

(2) GEORGES FRIEDEL, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XIX, p. 363; 1896. — T. XXI, p. 5; 1898.

en fonction de la température, le degré d'hydratation des cristaux d'analcime, sous une tension de dissociation constante et mesurée par 11^{mm},9 de mercure. M. Tammann (1) a obtenu des résultats analogues avec trois autres zéolites : la *chabasie*, la *heulandite*, la *stilbite* (ou *desmine*) (2) et aussi avec le platinocyanure de magnésium hydraté : $\text{MgPtCy}^4 + \text{Aq}$.

M. Tammann a étudié les cristaux de ce sel hydraté en présence d'une solution saturée de ce sel dans l'eau ; nous avons là un mélange double, mais où l'une des deux couches est solide, tandis que l'autre est liquide ; selon M. Tammann, à 19°, la composition de la couche formée de cristaux est sensiblement représentée par la formule



tandis que la composition de la couche liquide est représentée par la formule



M. Tammann a constaté que la vapeur d'eau émise par ces deux corps avait, à la température de 19°, la n ème tension, mesurée par 14^{mm},40 de mercure. C'est là un cas particulier de la loi qu'expriment les équations (7).

(1) TAMMANN, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, Bd. LXXIII, p. 16; 1897.

(2) Dans un travail ultérieur (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXVII, p. 323; 1898), M. Tammann a montré qu'un grand nombre de minéraux hydratés devaient être regardés non comme des hydrates définis, mais comme des solutions solides.

CHAPITRE VIII

QUELQUES CAS DE DISSOCIATION

§ 1. — *Énoncé des problèmes qui seront étudiés dans ce Chapitre.*
— *Généralités sur ces problèmes.*

Imaginons un corps solide 3 formé par la combinaison de deux corps 1 et 2; les corps 1 et 2 peuvent se présenter soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide.

Si le corps solide 3 se trouve seulement en présence des corps 1 et 2 à l'état gazeux et si ces gaz peuvent être assimilés à des gaz parfaits, la formation et la dissociation du corps 3 sont soumises à des lois que nous avons déjà étudiées (Livre V, Chapitre VI; Tome II, p. 327). Ces lois cessent d'être applicables aussitôt que le système renferme, outre le mélange gazeux, un mélange liquide contenant les corps 1 et 2, soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison.

Or les études des expérimentateurs nous fournissent un certain nombre de cas de ce genre. Nous citerons, en premier lieu, les études si remarquables d'Isambert sur les sels ammoniacaux; si, par exemple, on étudie la formation ou la dissociation du cyanhydrate d'ammoniaque aux dépens du gaz ammoniac et de l'acide cyanhydrique et en présence d'un excès de ce dernier corps, le système renferme non seulement du cyanhydrate solide et un mélange de gaz cyanhydrique et de gaz ammoniac, mais encore un liquide mixte renfermant les mêmes corps à l'état libre ou combiné.

Les hydrates de gaz, dont la dissociation a fait l'objet des recherches d'Isambert, de M. H. Le Chatelier, de M. P. Villard et surtout de M. Bakhuis Roozboom, nous fournissent de nombreux exemples de systèmes qui renferment un composé solide (l'hydrate), un liquide mixte (solution

aqueuse du gaz étudié), enfin un mélange gazeux (vapeur d'eau et gaz). Dans un grand nombre de cas, la proportion de vapeur d'eau dans ce mélange est assez faible pour qu'on puisse la négliger et développer la théorie que nous avons exposée au Livre VII, Chapitre VI; mais cette hypothèse simplificatrice est, dans bien des cas, inacceptable et, dans les circonstances les plus favorables, elle n'est qu'une approximation.

L'étude, donnée par M. Stortebeker, de la formation et de la dissociation des chlorures d'iode, nous fournit encore des exemples de systèmes qui renferment un corps solide (l'un ou l'autre des chlorures d'iode), un mélange liquide et un mélange gazeux.

Deux cas doivent être distingués selon que le corps 3 est, en entier, à l'état de dissolution, ou bien, au contraire, qu'un excès du corps 3 subsiste à l'état solide; l'examen de ces deux cas constitue deux problèmes que nous allons mettre en équations et discuter.

Supposons, d'abord, que le système ne renferme pas d'excès du corps 3 à l'état solide; le mélange gazeux renferme une masse m_1 du corps 1 et une masse m_2 du corps 2; le mélange liquide renferme une masse M_1 du corps 1 et une masse M_2 du corps 2; ces masses peuvent être libres ou partiellement combinées; mais, d'après ce qui a été établi au Livre VI, Chapitre II, il nous est inutile de nous préoccuper de la constitution attribuée par les chimistes à ce liquide mixte. II est la pression extérieure, et T la température absolue du système.

Soient $f_1(s, \Pi, T)$, $f_2(s, \Pi, T)$, les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein du mélange gazeux; soient $F_1(S, \Pi, T)$, $F_2(S, \Pi, T)$, les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein du mélange liquide; $s = \frac{m_2}{m_1}$, $S = \frac{M_2}{M_1}$, sont, à l'ordinaire, les concentrations de ces deux mélanges; les conditions d'équilibre du système sont

$$(1) \quad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

Ce sont les conditions générales de l'équilibre d'un mélange double; sans nouvelle hypothèse, on peut énoncer de notre système toutes les propositions démontrées au Chapitre I; si l'on néglige le volume spécifique du mélange liquide devant le volume spécifique du mélange gazeux, on peut lui appliquer les lois établies au Chapitre II; enfin, si l'on assimile la vapeur mixte à un mélange de gaz parfaits, ce système se trouve parmi ceux qui ont été étudiés au Chapitre VII.

Supposons, au contraire, que le système renferme un excès du corps

solide 3, dont l'unité de masse a pour potentiel thermodynamique $\Phi_3(\Pi, T)$; nous devons alors joindre aux équations (1) l'une des deux équations, équivalentes en vertu de ces équations (1),

$$\begin{aligned} (2) \quad & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Phi_3(\Pi, T) - n_1\varpi_1F_1(S, \Pi, T) - n_2\varpi_2F_2(S, \Pi, T) = 0, \\ (3) \quad & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Phi_3(\Pi, T) - n_1\varpi_1f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2f_2(s, \Pi, T) = 0. \end{aligned}$$

Dans ces équations, ϖ_1, ϖ_2 , sont les poids moléculaires des corps 1 et 2; n_1, n_2 , sont les nombres de molécules de ces corps qui contribuent à former une molécule du corps 3.

Les équations (1) et (2) — ou, ce qui revient au même, les équations (1) et (3) — déterminent S, s, Π , si l'on se donne la température T . *Lorsque l'équilibre est établi dans un système qui renferme à la fois le liquide mixte, la vapeur mixte et le composé solide, la concentration du liquide mixte, la concentration de la vapeur mixte et la tension totale sont des fonctions de la seule température.*

La relation qui lie la pression totale à la température est aisément accessible à l'expérience; aussi a-t-elle été l'objet de nombreuses observations de la part de M. Isambert, de M. H. Le Chatelier, de M. Bakhuis Roozboom, de M. P. Villard et de M. Stortenbeker.

Ce que nous venons de dire est général.

Supposons maintenant que les volumes spécifiques du composé solide et du liquide mixte soient négligeables devant le volume spécifique de la vapeur; nous pourrions regarder les fonctions F_1, F_2, Φ_3 , comme indépendantes de la variable Π , et ne plus faire figurer cette variable que dans les fonctions f_1, f_2 . Nos équations d'équilibre (1) et (2) deviennent alors

$$\begin{aligned} (1 \text{ bis}) \quad & \left. \begin{aligned} f_1(s, \Pi, T) &= F_1(S, T), \\ f_2(s, \Pi, T) &= F_2(S, T), \end{aligned} \right\} \\ (2 \text{ bis}) \quad & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Phi_3(T) - n_1\varpi_1F_1(S, T) - n_2\varpi_2F_2(S, T) = 0. \end{aligned}$$

Le problème se trouve, dès lors, décomposé en deux autres; l'équation (2 bis) détermine, en fonction de la température T , la concentration S du liquide mixte; celle-ci connue, les équations (1 bis) déterminent la composition et la tension de la vapeur mixte.

Or les deux problèmes auxquels nous sommes ainsi ramenés sont deux problèmes que nous avons discutés complètement. Le premier est le problème de la solubilité d'un composé solide en présence du mélange liquide de ses éléments; nous l'avons examiné en détail au Livre VII, Chapitre v. Le second est le problème que nous avons étudié au

Livre VIII, Chapitre II et, dans le cas où la vapeur mixte est assimilable à un mélange de gaz parfaits, au Chapitre précédent.

L'équation (2 bis), différenciée, donne

$$\left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial \Phi_3}{\partial T} - n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial T} \right] dT = \left(n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial S} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial S} \right) dS,$$

relation qui se met aisément sous la forme [Livre VII, Chapitre V, égalité (18 bis)]

$$(4) \quad n_1\varpi_1 (S - x) \frac{\partial F_2}{\partial S} dS = - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{E}{T} \Lambda(T) dT,$$

où $x = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$ est la concentration du composé 3, et $\Lambda(T)$ la chaleur de dissolution du corps 3 en solution saturée.

D'autre part, les égalités (1 bis), différenciées, donnent

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} ds - \frac{\partial F_1}{\partial S} dS + \left(\frac{\partial f_1}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} \right) dT + \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} d\Pi &= 0, \\ \frac{\partial f_2}{\partial s} ds - \frac{\partial F_2}{\partial S} dS + \left(\frac{\partial f_2}{\partial T} - \frac{\partial F_2}{\partial T} \right) dT + \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} d\Pi &= 0. \end{aligned}$$

En tenant compte des identités

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} + s \frac{\partial f_2}{\partial s} &= 0, \\ \frac{\partial F_1}{\partial S} + S \frac{\partial F_2}{\partial S} &= 0, \end{aligned}$$

ces égalités donnent sans peine la relation

$$(5) \quad (S - s) \frac{\partial F_2}{\partial S} dS + \left(\frac{\partial f_1}{\partial T} + s \frac{\partial f_2}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} - s \frac{\partial F_2}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial f_1}{\partial \Pi} + s \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} \right) d\Pi = 0.$$

Les équations (4) et (5) donnent

$$(6) \quad \left(\frac{\partial f_1}{\partial \Pi} + s \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} \right) \frac{d\Pi}{dT} = \frac{\partial F_1}{\partial T} + s \frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} - s \frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)(S - s) E \Lambda(T)}{n_1\varpi_1 (S - x) T}.$$

Cette relation (6) montre que, lorsque la concentration du liquide

mixte est égale à la concentration du solide ($S = x$), la courbe des tensions de dissociation est tangente à une parallèle à l'axe $O\Pi$, à moins que la concentration de la vapeur mixte ne soit en même temps égale à la concentration du liquide mixte ($S = s$).

On connaît les vérifications apportées à ce théorème par les recherches de M. Bakhuis Roozboom (Tome III, p. 279).

Revenons à la forme générale de nos conditions d'équilibre. De ce que l'égalité (3) figure au nombre des conditions d'équilibre, découle sans peine la conséquence suivante :

Si l'on supprimait le mélange liquide que le système renferme, le mélange gazeux qu'il contient demeurerait en équilibre en présence du composé solide.

Cette proposition ne serait plus applicable à la vapeur mixte qui surmonte le mélange liquide, si le système ne renfermait pas un excès du corps solide.

La proposition que nous venons d'énoncer entraîne une conséquence importante dans le cas particulier où la vapeur mixte peut être assimilée à un mélange de gaz parfaits. Nous avons vu, en effet (Tome II, p. 332), que, si l'on désignait par p_1, p_2 , les pressions partielles des corps 1 et 2 dans une vapeur mixte susceptible de demeurer en équilibre au contact du solide 3, on pouvait énoncer la loi suivante, découverte par M. Naumann : *Le produit*

$$p_1^{n_1\sigma_1} p_2^{n_2\sigma_2}$$

a une valeur positive qui dépend de la température seule.

D'après ce que nous venons de dire, cette loi demeure vraie lorsque le système renferme un liquide composé des corps 1 et 2, pourvu qu'il existe, en présence de ce liquide, un excès du solide 3.

Cette conséquence de la théorie précédente a été vérifiée expérimentalement par Isambert.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est un corps solide qui se dissocie en gaz ammoniac et en acide cyanhydrique gazeux. Si l'on introduit dans le système un excès d'acide cyanhydrique, celui-ci ne tarde pas à se condenser en partie à l'état liquide et à dissoudre de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque, de manière à former un liquide mixte qui renferme, en proportion variable, les deux composants du système.

Prenons d'abord un système renfermant seulement du cyanhydrate d'ammoniaque solide et un mélange gazeux d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque. Soient p_1, p_2 , les pressions partielles des deux gaz.

Comme on a, dans ce cas,

$$n_1 \sigma_1 \sigma_1 = n_2 \sigma_2 \sigma_2,$$

le produit $p_1 p_2$ sera une fonction de la température seule.

Il est aisé de voir quelle est la signification de cette fonction.

Si nous supposons que le cyanhydrate d'ammoniaque se dissocie, à la température T, dans une enceinte préalablement vide, le mélange gazeux atteindra une tension $P_3(T)$; d'ailleurs, on aura, dans ce cas,

$$p_1 = \frac{P_3(T)}{2}, \quad p_2 = \frac{P_3(T)}{2}.$$

La fonction de la température à laquelle est constamment égal le produit $p_1 p_2$ est donc $\frac{P_3^2(T)}{4}$.

Les expériences d'Isambert montrent, comme nous l'avons vu (Tom II, p. 337) que cette loi est vérifiée toutes les fois que le mélange gazeux se trouve seulement en présence de cyanhydrate d'ammoniaque solide.

D'après la théorie précédente, elle doit encore être vérifiée si le système renferme un mélange liquide, *pourvu qu'il renferme également un excès de cyanhydrate d'ammoniaque solide*. Pour vérifier cette proposition, Isambert⁽¹⁾ a aspiré une partie du mélange gazeux qui surmontait le cyanhydrate solide et le liquide mixte et l'a analysé.

Il a trouvé

$$\begin{aligned} p_1 &= 29^{\text{mm}},5, \\ p_2 &= 384^{\text{mm}},5, \end{aligned}$$

l'indice 1 se rapportant à l'ammoniaque, et l'indice 2 à l'acide cyanhydrique. D'autre part, l'expérience directe donne, à la même température,

$$P_3(T) = 235 \text{ millimètres.}$$

Si l'on forme le quotient $\frac{P_3^2(T)}{4p_2}$, on doit, d'après l'égalité (16), obtenir p_1 , c'est-à-dire 29^{mm},5; on trouve 35 millimètres. Cette concordance peut être regardée comme suffisante dans des recherches qui offrent d'aussi graves causes d'erreur.

(1) ISAMBERT, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXVII, p. 332; 1883.

§ 2. — *L'observation de MM. Moitessier et Engel.*

L'étude de la dissociation présente des faits analogues à ceux qui ont été observés par Regnault dans l'étude de la vaporisation des mélanges d'éther et d'eau ; le premier fait de ce genre a été signalé par MM. Moitessier et Engel⁽¹⁾ au cours de leurs travaux sur la dissociation de l'hydrate de chloral.

A 60°, l'hydrate de chloral se dissocie en eau et chloral anhydre ; il émet des vapeurs qui sont un mélange de ces deux corps. Lorsque l'hydrate de chloral liquide est exempt de tout mélange et qu'il se vaporise dans une enceinte préalablement vide, les vapeurs qu'il émet ont une tension de 146 millimètres. A la même température, le chloral anhydre a une tension de vapeur de 212 millimètres.

Cela posé, voici en quoi consiste l'observation de MM. Moitessier et Engel, telle qu'ils la rapportent eux-mêmes :

« Nous avons introduit, disent-ils, de la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate. Pour cela, nous avons opéré à la température de 60°, comme il a été dit plus haut. Dans notre expérience, la tension du chloral anhydre était de 200 millimètres. Dans ces conditions, l'hydrate de chloral ne se décompose ni ne se volatilise. *Le niveau du mercure ne change pas, quelle que soit la quantité d'hydrate introduite.* »

MM. Moitessier et Engel ont indiqué quelques autres expériences de vérification qu'ils ont interprétée comme la précédente, en admettant que, dans la vapeur de chloral anhydre à une tension suffisante, l'hydrate de chloral ne pouvait ni se vaporiser ni se dissocier. Assurément cette explication n'est point exacte, et la véritable interprétation des faits observés par MM. Moitessier et Engel doit être demandée à des considérations analogues à celles que nous allons développer au sujet d'autres faits.

Isambert, en effet, a retrouvé des faits du même genre dans l'étude de la dissociation du cyanhydrate d'ammoniaque⁽²⁾.

Le cyanhydrate d'ammoniaque, placé dans une enceinte vide, émet des vapeurs que l'on est conduit à envisager comme un mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac. En présence d'un excès de

(1) MOITESSIER et ENGEL, *Comptes Rendus*, t. LXXXVIII, p. 861 ; 1879.

(2) ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 958 ; 1832. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXVIII, p. 332 ; 1833.

gaz ammoniac, la tension de ces vapeurs varie conformément à la loi de M. Naumann (Tome II, p. 336).

Lorsqu'on met du cyanhydrate d'ammoniaque en présence d'un excès d'acide cyanhydrique gazeux, ce gaz peut se condenser en partie, et alors, comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, se forme un liquide mixte contenant de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Les choses étant dans cet état, on observe que la pression totale exercée par le mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac est indépendante de la quantité plus ou moins grande d'acide cyanhydrique et de cyanhydrate d'ammoniaque formés, pourvu qu'il y ait assez de matière pour saturer l'espace ; de plus, cette pression totale est, dans tous les cas et à toute température, égale à la tension de vapeur saturée de l'acide cyanhydrique pur.

Voici, par exemple, quelques nombres cités par Isambert :

TEMPÉRATURES	TENSIONS		
	de AzH^1CAz seul	de $HCAz$ seul	du mélange $AzH^1CAz + HCAz$
7°,4	176 ^{mm} ,7	363 ^{mm} ,7	363 ^{mm} ,7
9 ,2	196 ,0	394 ,7	394 ,7
9 ,4	204 ,9	408 ,5	410 ,0
10 ,2	214 ,0	426 ,6	428 ,2
11 ,4	235 ,5	443 ,2	443 ,2
15 ,7	300 ,5	525 ,5	526 ,1

Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les vapeurs d'une part, par l'analyse directe de ces vapeurs d'autre part, Isambert a démontré que ces vapeurs, bien qu'ayant exactement la même tension que les vapeurs d'acide cyanhydrique pur, sont formées par un mélange de vapeurs cyanhydriques et de gaz ammoniac ; le phénomène en question est donc entièrement semblable au phénomène que présente la vaporisation d'un mélange d'éther et d'eau.

Les observations d'Isambert n'ont établi l'égalité entre la tension de vapeur saturée de l'acide cyanhydrique pur et la tension de la vapeur mixte cyanhydrique et ammoniacale que dans le cas où cette dernière vapeur est émise par un système renfermant du cyanhydrate d'ammoniaque solide ; cette loi demeure-t-elle exacte ou approchée, lorsque le système est assez riche en acide cyanhydrique pour que le liquide

mixte ne laisse pas déposer de cyanhydrate solide? Isambert ne nous a fourni aucun renseignement expérimental relatif à ce cas; mais on peut présumer que, dans ce cas encore, la tension de la vapeur mixte demeure égale à la tension de l'acide cyanhydrique pur; c'est une hypothèse qu'il serait intéressant de vérifier par l'expérience, de même que M. Marchis a vérifié l'hypothèse analogue relative aux mélanges d'éther et d'eau.

De cette hypothèse nous déduirons la proposition suivante :

Si la tension de la vapeur mixte qui surmonte un mélange liquide d'acide cyanhydrique et de cyanhydrate d'ammoniaque demeure indépendante de la composition du mélange, le rapport du poids d'ammoniaque au poids d'acide cyanhydrique dans la vapeur mixte est égal au rapport du poids d'ammoniaque, tant libre que combinée, au poids d'acide cyanhydrique, tant libre que combiné, dans le mélange liquide.

Cette loi demeure vraie tant que le poids de cyanhydrate d'ammoniaque présent dans le système est assez faible pour pouvoir se dissoudre en entier dans l'acide cyanhydrique liquide. Si nous augmentons progressivement la quantité de sel que renferme le système, il arrivera un moment où l'acide cyanhydrique sera saturé et où le cyanhydrate d'ammoniaque se séparera à l'état solide.

A partir de ce moment, l'état d'équilibre du système sera déterminé par les lois rappelées au paragraphe précédent; à une température donnée, le liquide aura une composition invariable; les pressions partielles p_1 , p_2 auront des valeurs invariables, soumises, comme nous l'avons vu, à la loi de Naumann.

Isambert a observé des faits du même genre en étudiant le sulfhydrate de diéthylamine⁽¹⁾; ici, une particularité se présente, sur laquelle il est nécessaire d'appeler l'attention :

« J'ai préparé, dit Isambert, le sulfhydrate de diéthylamine par la combinaison directe, dans des tubes barométriques, de l'acide et de la base; la combinaison donne immédiatement, même en présence d'un excès de diéthylamine, le sulfhydrate blanc, cristallisé. La tension maximum de ce composé est 130 millimètres vers 10° et va en croissant, à la manière ordinaire, avec la température. Dans les mêmes conditions, la diéthylamine possède une tension de 120 millimètres, et le sulfhydrate solide, en présence d'un excès de diéthylamine, donne la même tension de 120 millimètres. Cette égalité a persisté invariablement à toute température entre 6° et 22°, quelles que fussent les quantités relatives de sulfhydrate solide et de base liquide. La loi est

(1) ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. XCVI, p. 708; 1883.

donc la même que pour le cyanhydrate d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique. »

Or, d'après la loi de Naumann, entre les pressions p_1 , p_2 , on a la relation

$$p_1^{n_1\sigma_1} p_2^{n_2\sigma_2} = \varphi(T),$$

$\varphi(T)$ étant une fonction de la température seule; on en déduit sans peine qu'à une température donnée la tension totale de la vapeur mixte

$$H = p_1 + p_2$$

est minimum au moment où l'on a l'égalité

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1\sigma_1}{n_2\sigma_2},$$

c'est-à-dire lorsque le solide se dissocie dans une enceinte préalablement vide.

Donc, dans quelques conditions que l'on place le sulfhydrate de diéthylamine solide, la tension du mélange gazeux qui le surmonte ne peut être inférieure à sa tension de dissociation dans une enceinte préalablement vide. Les expériences d'Isambert, qui sont en contradiction avec cette loi, doivent présenter quelque complication demeurée inaperçue.

§ 3. — Étude thermique des phénomènes précédents.

Supposons qu'au mélange liquide on ajoute soit une masse δM_1 du corps 1 à l'état liquide, soit une masse δM_2 du corps 2 à l'état liquide et que le mélange ne soit accompagné ni d'une précipitation, ni d'une dissolution du corps solide 3. Ces phénomènes dégagent respectivement des quantités de chaleur

$$dQ_1 = L_1 \delta M_1, \quad dQ_2 = L_2 \delta M_2$$

et l'on a [Chapitre VII, égalités (36)]

$$(7) \quad \begin{cases} L_1 = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\sigma_1} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(S, T)}{P_1(T)}, \\ L_2 = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\sigma_2} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(S, T)}{P_2(T)}. \end{cases}$$

Supposons qu'une masse δM_3 du solide 3 se précipite hors du mélange liquide; le phénomène *dégage* une quantité de chaleur

$$dQ_3 = L_3 \delta M_3,$$

L_3 étant, dans les conditions de l'expérience, la *chaleur de dissolution* du solide 3. Proposons-nous de déterminer L_3 .

Lors de la précipitation considérée, les masses M_1 , M_2 des corps 1 et 2 qui forment le mélange liquide subissent des accroissements

$$\begin{aligned} \delta M_1 &= - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta M_3, \\ \delta M_2 &= - \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta M_3. \end{aligned}$$

D'après la formule générale donnée du Livre VII, Chapitre 1, sous le n° 20 (Tome III, p. 131), on a

$$\begin{aligned} (8) \quad E(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) L_3 &= (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \left[T \frac{d\Phi_3(T)}{dT} - \Phi_3(T) \right] \\ &\quad - n_1 \varpi_1 \left[T \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - F_1(S, T) \right] \\ &\quad - n_2 \varpi_2 \left[T \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - F_2(S, T) \right]. \end{aligned}$$

Mais on a, en désignant par $s(T)$ la concentration de la dissolution saturée du solide 3, à la température T ,

$$\begin{aligned} (9) \quad \left\{ \begin{aligned} T \frac{\partial F_1(S, T)}{\partial T} - F_1(S, T) &= \int_s^{s(T)} \left[\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} - T \frac{\partial^2 F_1(x, T)}{\partial x \partial T} \right] dx \\ &\quad - T \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial T} + F_1(s, T), \\ T \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - F_2(S, T) &= \int_s^{s(T)} \left[\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} - T \frac{\partial^2 F_2(x, T)}{\partial x \partial T} \right] dx \\ &\quad - T \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} + F_2(s, T), \end{aligned} \right. \\ (10) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Phi_3(T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, T) &= 0. \end{aligned}$$

L'égalité (10), différentiée, donne

$$(11) \quad (n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) \frac{d\Phi_3(T)}{dT} - n_1\sigma_1 \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial T} - n_2\sigma_2 \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} \\ = \left[n_1\sigma_1 \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} + n_2\sigma_2 \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} \right] \frac{ds(T)}{dT}.$$

En vertu des égalités (9), (10) et (11), l'égalité (8) devient

$$(12) \quad E(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2) L_3 = n_1\sigma_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \int_s^{s(T)} \frac{1}{T} \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} dx \\ + n_2\sigma_2 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \int_s^{s(T)} \frac{1}{T} \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} dx.$$

Mais on a [Chapitre VI, égalités (8)]

$$\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\sigma_1} T \frac{\partial \log p_1(x, T)}{\partial x}, \\ \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = \frac{4R\sigma}{\alpha_2\sigma_2} T \frac{\partial \log p_2(x, T)}{\partial x}.$$

Si l'on pose

$$p_1[s(T), T] = \Phi_1(T), \\ p_2[s(T), T] = \Phi_2(T),$$

on voit que l'égalité (11) devient

$$(13) \quad L_3 = - \frac{n_1\sigma_1}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} \frac{4R\sigma}{\alpha_1\sigma_1} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(S, T)}{\Phi_1(T)} \\ - \frac{n_2\sigma_2}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} \frac{4R\sigma}{\alpha_2\sigma_2} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(S, T)}{\Phi_2(T)}.$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme. Si l'on désigne par

$$\sigma_1 = \frac{h\sigma}{\alpha_1\sigma_1}, \quad \sigma_2 = \frac{h\sigma}{\alpha_2\sigma_2}$$

les volumes spécifiques des vapeurs 1 et 2, dans les conditions normales de température et de pression, on peut écrire

$$(14) \quad L_3 = - \frac{R}{n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{[p_1(S, T)]^{n_1\sigma_1\sigma_1} [p_2(S, T)]^{n_2\sigma_2\sigma_2}}{[\Phi_1(T)]^{n_1\sigma_1\sigma_1} [\Phi_2(T)]^{n_2\sigma_2\sigma_2}}.$$

Soit $P_3(T)$ la tension totale de dissociation du solide 3, dans une enceinte vide au préalable ; soient $\Pi_1(T)$, $\Pi_2(T)$, les tensions partielles des vapeurs 1 et 2. Ce que nous avons dit au § 1 nous montre que l'on a

$$(15) \quad P_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} P_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2} = \Pi_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} \Pi_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}.$$

D'autre part, on a

$$\begin{aligned} \Pi_1 &= \frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} P_3, \\ \Pi_2 &= \frac{n_2 \varpi_2 \sigma_2}{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2} P_3 \end{aligned}$$

et, partant,

$$(16) \quad \Pi_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} \Pi_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2} = \frac{n_1 \varpi_1 \sigma_1^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} n_2 \varpi_2 \sigma_2^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}}{(n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2)^{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}} P_3^{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}.$$

En vertu des égalités (15) et (16), l'égalité (14) devient

$$(17) \quad L_3 = - \frac{R}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \frac{T^2}{E} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{[p_1(S, T)]^{n_1 \varpi_1 \sigma_1} [p_2(S, T)]^{n_2 \varpi_2 \sigma_2}}{[P_3(T)]^{n_1 \varpi_1 \sigma_1 + n_2 \varpi_2 \sigma_2}}.$$

Imaginons qu'un mélange liquide saturé soit en contact avec le solide 3. On ajoute une masse δM_1 du liquide 1. Une partie du solide 3 se dissout, en sorte que sa masse augmente de la quantité négative δM_3 . La concentration doit demeurer égale à $s(T)$, en sorte que l'on a

$$\frac{- \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta M_3}{\delta M_1 - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta M_3} = s(T)$$

ou bien

$$(18) \quad \delta M_3 = - \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) s(T)}{n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 s(T)} \delta M_1.$$

Le phénomène dégage une quantité de chaleur $\mathcal{L}_1(T) \delta M_1$, en posant

$$(19) \quad \mathcal{L}_1(T) = L_1[s(T), T] - \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) s(T)}{n_2 \varpi_2 - n_1 \varpi_1 s(T)} L_3[s(T), T].$$

Si l'on tient compte des égalités (7) et (13) et si l'on observe que

$$\begin{aligned} p_1[s(T), T] &= \mathcal{P}_1(T), \\ p_2[s(T), T] &= \mathcal{P}_2(T), \end{aligned}$$

on trouve

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1(T) &= \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{\mathcal{P}_1(T)}{P_1(T)} \\ &\quad - \frac{4R\sigma T^2}{E} \frac{1}{n_2\omega_2 - n_1\omega_1 s(T)} \left[\frac{1}{\alpha_1\omega_1} \frac{\partial \log p_1(s, T)}{\partial s} \right. \\ &\quad \left. + \frac{s}{\alpha_2\omega_2} \frac{\partial \log p_2(s, T)}{\partial s} \right] \frac{ds(T)}{dT}. \end{aligned}$$

L'égalité (10) du Chapitre VI transforme ce résultat et donne la première des égalités

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{L}_1(T) &= \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{\mathcal{P}_1(T)}{P_1(T)}, \\ \mathcal{L}_2(T) &= \frac{4R\sigma}{\alpha_2\omega_2} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{\mathcal{P}_2(T)}{P_2(T)}. \end{aligned} \right.$$

La seconde a une signification analogue.

Il n'y a pas lieu de chercher quelle est la quantité de chaleur mise en jeu lorsqu'on ajoute du solide 3 à un mélange liquide saturé de ce solide ; le solide traverse le liquide sans s'y dissoudre.

Appliquons les formules précédentes aux mélanges qui suivent la loi de MM. Moitessier et Engel ou de Regnault :

$$p_1(S, T) + p_2(S, T) = P_1(T).$$

On a dans ce cas, pour toute valeur de S comprise entre 0 et s(T), [Chapitre VII, égalités (45)],

$$\begin{aligned} p_1(S, T) &= \frac{\alpha_2\omega_2 S}{\alpha_1\omega_1 S + \alpha_2\omega_2} P_1(T), \\ p_2(S, T) &= \frac{\alpha_1\omega_1}{\alpha_1\omega_1 S + \alpha_2\omega_2} P_1(T) \end{aligned}$$

et, en particulier,

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(T) &= \frac{\alpha_2\omega_2}{\alpha_1\omega_1 s(T) + \alpha_2\omega_2} P_1(T), \\ \mathcal{P}_2(T) &= \frac{\alpha_1\omega_1 s(T)}{\alpha_1\omega_1 s(T) + \alpha_2\omega_2} P_1(T). \end{aligned}$$

Les égalités (7), (14) et (20) deviennent

$$(21) \left\{ \begin{aligned}
 L_1 &= 0, \\
 L_2 &= \frac{4R\sigma}{\alpha_2\omega_2} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}, \\
 L_3 &= - \frac{R}{n_1\omega_1 + n_2\omega_2} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{[\alpha_1\omega_1 s(T) + \alpha_2\omega_2]^{(n_1\omega_1\sigma_1 + n_2\omega_2\sigma_2)}}{s(T)^{n_2\omega_2\sigma_2}}, \\
 \mathcal{L}_1 &= - \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log [\alpha_1\omega_1 s(T) + \alpha_2\omega_2], \\
 \mathcal{L}_2 &= - \frac{4R\sigma}{\alpha_2\omega_2} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{\alpha_1\omega_1 s(T) + \alpha_2\omega_2}{s(T)} \\
 &\quad + \frac{4R\sigma}{\alpha_2\omega_2} \frac{T^2}{E} \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}.
 \end{aligned} \right.$$

CHAPITRE IX

LES MÉLANGES ISOMORPHES

§ 1. — *De l'existence et des propriétés des mélanges isomorphes.*

Supposons que l'on mette, en présence d'une certaine quantité d'eau, deux sels 1 et 2, qui s'y peuvent dissoudre, mais qui ne peuvent, par réaction chimique, donner naissance à un autre sel; si le poids des sels solides employés est assez considérable, la dissolution ne sera que partielle; les deux sels laisseront un résidu solide.

Cherchons les lois de l'équilibre qui s'établit dans ces conditions.

M_0 est la masse du dissolvant; M_1 , M_2 , sont les masses des corps dissous;

$$\begin{aligned} & M_0 F_0(M_0, M_1, M_2, II, T) \\ & + M_1 F_1(M_0, M_1, M_2, II, T) \\ & + M_2 F_2(M_0, M_1, M_2, II, T) \end{aligned}$$

est le potentiel thermodynamique de la dissolution. Si $G_1(II, T)$, $G_2(II, T)$, sont les potentiels thermodynamiques de l'unité de masse des corps 1 et 2 à l'état solide, les conditions d'équilibre du système sont, on le voit sans peine,

$$(1) \quad \begin{cases} F_1(M_0, M_1, M_2, II, T) = G_1(II, T), \\ F_2(M_0, M_1, M_2, II, T) = G_2(II, T). \end{cases}$$

Donnons-nous la masse M_0 du dissolvant, la pression II et la température T et demandons-nous si le système peut présenter deux états d'équilibre distincts; supposons qu'il en soit ainsi; dans le premier état d'équilibre, la dissolution renferme des masses M_1 , M_2 des corps 1 et 2; dans le second, elle en renferme des masses M'_1 , M'_2 ; nous aurions

donc, d'une part, les équations (1), d'autre part, les équations

$$(1 \text{ bis}) \quad \begin{cases} F_1(M_0, M'_1, M'_2, \Pi, T) = G_1(\Pi, T), \\ F_2(M_0, M'_1, M'_2, \Pi, T) = G_2(\Pi, T). \end{cases}$$

Posons

$$(2) \quad \begin{cases} \mu_1(x) = M_1 + (M'_1 - M_1)x, \\ \mu_2(x) = M_2 + (M'_2 - M_2)x. \end{cases}$$

Lorsque x varie de 0 à 1, μ_1 varie, toujours dans le même sens, de M_1 à M'_1 , et μ_2 varie, toujours dans le même sens, de M_2 à M'_2 . Considérons la fonction de x :

$$(3) \quad H(x) = (M'_1 - M_1) \{ F_1[M_0, \mu_1(x), \mu_2(x), \Pi, T] - G_1(\Pi, T) \} \\ + (M'_2 - M_2) \{ F_2[M_0, \mu_1(x), \mu_2(x), \Pi, T] - G_2(\Pi, T) \}.$$

D'après les équations (1), on a

$$H(0) = 0$$

et d'après les équations (2), on a

$$H(1) = 0,$$

en sorte qu'il doit exister une valeur ξ de x , comprise entre 0 et 1, telle que l'on ait

$$\frac{dH(\xi)}{d\xi} = 0.$$

D'après les égalités (2) et (3), cette égalité devient

$$(4) \quad (M'_1 - M_1)^2 \frac{\partial F_1}{\partial \mu_1} + (M'_2 - M_2)^2 \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2} \\ + (M'_1 - M_1)(M'_2 - M_2) \left(\frac{\partial F_1}{\partial \mu_2} + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_1} \right) = 0.$$

Mais nous savons [Livre VI, Chapitre 1, égalité (17) et inégalité (18); Tome III, p. 10] que l'expression

$$X_0^2 \frac{\partial F_0}{\partial M_0} + X_1^2 \frac{\partial F_1}{\partial \mu_1} + X_2^2 \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2} + X_1 X_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial \mu_2} + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_1} \right) \\ + X_0 X_1 \left(\frac{\partial F_0}{\partial \mu_1} + \frac{\partial F_1}{\partial M_0} \right) + X_0 X_2 \left(\frac{\partial F_0}{\partial \mu_2} + \frac{\partial F_2}{\partial M_0} \right)$$

ne peut être égale à 0 que si l'on a

$$\frac{X_0}{M_0} = \frac{X_1}{\mu_1} = \frac{X_2}{\mu_2};$$

hors ce cas, elle est essentiellement positive. L'égalité (4) exige donc que l'on ait

$$\frac{0}{M_0} = \frac{M'_1 - M_1}{\mu_1(\xi)} = \frac{M'_2 - M_2}{\mu_2(\xi)}$$

ou bien

$$\begin{aligned} M'_1 &= M_1, \\ M'_2 &= M_2. \end{aligned}$$

Un seul état d'équilibre est donc possible, lorsqu'on se donne la pression H , la température T et la masse M_0 du dissolvant; si, d'ailleurs, on fait varier cette dernière, comme les fonctions F_1 , F_2 , sont des fonctions homogènes et du degré 0 de M_0 , M_1 , M_2 , il est clair que les valeurs des rapports $\frac{M_1}{M_0}$, $\frac{M_2}{M_0}$, qui vérifient les équations (1), demeurent invariables. On peut donc énoncer la proposition suivante :

On met, en présence d'une quantité d'eau insuffisante à dissoudre en totalité ni l'un ni l'autre d'entre eux, deux sels qui ne peuvent, par action chimique, fournir un nouveau sel solide; à une température donnée et sous une pression donnée, la composition de la dissolution, une fois l'équilibre atteint, est déterminée sans ambiguïté.

M. Rüdorff⁽¹⁾, qui a fait, sur la solubilité des mélanges de sels, des recherches du plus haut intérêt, a montré que cette loi se vérifiait par l'expérience pour les treize mélanges suivants :

- I. — Chlorure d'ammonium et nitrate d'ammonium ;
- II. — Iodure de potassium et chlorure de potassium ;
- III. — Chlorure de potassium et chlorure d'ammonium ;
- IV. — Chlorure de potassium et chlorure de sodium ;
- V. — Chlorure de sodium et chlorure d'ammonium ;
- VI. — Nitrate d'ammonium et nitrate de sodium ;
- VII. — Nitrate de potassium et chlorure de potassium ;
- VIII. — Nitrate de sodium et chlorure de sodium ;
- IX. — Sulfate d'ammonium et chlorure d'ammonium ;
- X. — Nitrate de potassium et nitrate de plomb ;
- XI. — Chlorure d'ammonium et chlorure de baryum ;

(1) FR. RÜDORFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CXLVIII, p. 436 ; 1873.

XII. — Sulfate de sodium et sulfate de cuivre ;

XIII. — Chlorure de sodium et chlorure cuivreux.

Mais M. Rüdorff a montré qu'il existait des couples de sels qui possèdent une propriété étrange : Si l'on met deux sels d'un tel couple en présence d'une quantité d'eau incapable de les dissoudre intégralement, la dissolution saturée n'a pas, à une température déterminée, une composition déterminée ; la composition de la dissolution dépend des valeurs relatives des masses de sels et d'eau qui sont mises en présence.

Cette propriété singulière appartient aux cinq couples suivants :

XIV. — Sulfate de potassium et sulfate d'ammonium ;

XV. — Nitrate de potassium et nitrate d'ammonium ;

XVI. — Nitrate de baryum et nitrate de plomb ;

XVII. — Sulfate de magnésium et sulfate de zinc ;

XVIII. — Sulfate de cuivre et sulfate de fer.

On remarque que les quatre premiers couples sont formés par deux sels isomorphes entre eux ; quant au sulfate de fer et au sulfate de cuivre, qui ne sont pas isomorphes sous la forme habituelle qu'ils affectent à l'état de pureté, on sait que, mélangés, ils fournissent des cristaux mixtes à la façon des sels isomorphes. Il est donc naturel de chercher à relier les faits exceptionnels signalés par M. Rüdorff aux propriétés des mélanges isomorphes.

M. Bakhuis Roozboom a montré⁽¹⁾, en effet, que l'apparente contradiction entre les règles de la thermodynamique et les faits observés par M. Rüdorff pouvait être levée si l'on acceptait, touchant les cristaux mixtes que forment deux sels isomorphes, la manière de voir déjà émise à leur endroit par Retgers⁽²⁾ et par M. van t'Hoff⁽³⁾.

Voici en quoi consiste cette manière de voir :

Imaginons que deux sels 1 et 2, isomorphes entre eux, soient capables de cristalliser ensemble en toute proportion, comme l'alun de chrome et l'alun de potassium ; ou, tout au moins, de fournir des cristaux mixtes dont la composition puisse présenter tous les degrés entre deux limites

(1) BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 437 ; 1891. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. VIII, p. 504 ; 1891.

(2) RETGERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. III, p. 299, et Bd. IV, p. 189 ; 1889. — Retgers a publié ultérieurement, sous le titre : *Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus*, une série d'articles d'une importance capitale pour l'étude de l'isomorphisme (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. IV, p. 593 ; 1889 ; — Bd. V, p. 436 ; 1890 ; — Bd. VI, p. 193 ; 1890 ; — Bd. VIII, p. 6 ; 1891 ; — Bd. IX, p. 266 et p. 385 ; 1892 ; — Bd. X, p. 329 ; 1892 ; — Bd. XII, p. 583 ; 1893 ; — Bd. XIV, p. 1 ; 1894 ; — Bd. XV, p. 529 ; 1894).

(3) J.-H. VAN T'HOFF, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. V, p. 322 ; 1890.

données. Considérons un semblable cristal, et supposons-le homogène. Il est formé par une masse m_1 du corps 1 et par une masse m_2 du corps 2. Nous admettrons que l'état de ce cristal est entièrement défini par les variables normales suivantes :

- 1° La température T ;
- 2° Les masses m_1, m_2 ;
- 3° Le volume spécifique v .

Si nous désignons par $h(m_1, m_2, \Pi, T)$, le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π de ce solide mixte, nous pourrions répéter, au sujet de cette fonction, tout ce que nous avons dit, au Livre VI, Chapitre I, § 2 (Tome III, p. 2), du potentiel thermodynamique sous pression constante d'un mélange fluide.

La fonction $h(m_1, m_2, \Pi, T)$ est une fonction homogène et du premier degré des variables m_1, m_2 . Posons

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial m_1} h(m_1, m_2, \Pi, T) = g_1(m_1, m_2, \Pi, T), \\ \frac{\partial}{\partial m_2} h(m_1, m_2, \Pi, T) = g_2(m_1, m_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Les fonctions g_1, g_2 , seront des fonctions homogènes et du degré 0 des masses m_1, m_2 , et nous pourrions écrire

$$(6) \quad h = m_1 g_1 + m_2 g_2,$$

$$(7) \quad \begin{cases} 0 = m_1 \frac{\partial g_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial g_1}{\partial m_2}, \\ 0 = m_1 \frac{\partial g_2}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial g_2}{\partial m_2}. \end{cases}$$

Pouvons-nous énoncer ici que la forme quadratique en x_1, x_2 ,

$$\frac{\partial g_1}{\partial m_1} x_1^2 + \left(\frac{\partial g_1}{\partial m_2} + \frac{\partial g_2}{\partial m_1} \right) x_1 x_2 + \frac{\partial g_2}{\partial m_2} x_2^2$$

est une forme définie positive, sauf dans le cas particulier où l'on a

$$\frac{x_1}{m_1} = \frac{x_2}{m_2},$$

cas auquel cette forme serait égale à 0?

Au Livre VI, Chapitre I, § 6 (Tome III, p. 7), nous avons établi, pour

les mélanges fluides, une proposition analogue ; nous l'avons déduite de ce postulat : L'état homogène est, pour un mélange fluide, un état stable par rapport aux modifications qui tendraient à en troubler l'homogénéité ; si l'homogénéité du mélange a été troublée, la diffusion tend à la rétablir.

La question posée est alors ramenée à celle-ci : Peut-on étendre aux solides mixtes la proposition, relative aux fluides mixtes, dont nous venons de rappeler l'énoncé ?

Au premier abord, il semble qu'une telle extension soit impossible, parce qu'un solide mixte ne présente aucun phénomène analogue à la diffusion ; il semble qu'un état, si hétérogène soit-il, de ce corps est toujours un état d'équilibre indifférent ; mais, si l'on y regarde de près, on s'aperçoit que, dans bien des cas, les solides mixtes présentent des phénomènes de diffusion, fort lents à la vérité, mais incontestables ; tels sont, par exemple, les effets de *liquation* que présentent les alliages et une foule d'autres effets que M. van t'Hoff a réunis dans le mémoire cité ci-dessus.

Pour ces solides mixtes qui présentent des phénomènes de diffusion, il n'y a nulle difficulté à admettre que l'homogénéité est une condition d'équilibre du système et que la diffusion tend toujours à rétablir cette homogénéité, lorsqu'une cause quelconque l'a troublée ; dès lors, à ces solides mixtes, on pourra appliquer la proposition algébrique dont, tout à l'heure, nous rappellerions l'énoncé.

Quant aux solides mixtes qui demeurent en équilibre, alors même que leur composition varie d'un point à l'autre, il semble naturel d'admettre que ces états hétérogènes d'équilibre sont des états de *faux équilibre* ; que le solide mixte, à l'état de *véritable équilibre*, serait encore homogène, et que la proposition en question lui est encore applicable.

Dès lors, nous admettrons que l'on peut appliquer à un solide mixte toutes les égalités et inégalités thermodynamiques qui sont applicables à un mélange fluide.

Selon le mot de M. J.-H. van t'Hoff, nous regarderons un solide mixte comme une *solution solide*.

A quelles conditions un cristal mixte, renfermant des masses m_1 , m_2 , des sels 1 et 2, sera-t-il en équilibre avec une dissolution renfermant des masses M_1 , M_2 , des sels 1 et 2, dans une masse M_0 du dissolvant ? Il est clair que les conditions d'équilibre seront données par les égalités

$$(8) \quad \begin{cases} F_1(M_0, M_1, M_2, \Pi, T) = g_1(m_1, m_2, \Pi, T), \\ F_2(M_0, M_1, M_2, \Pi, T) = g_2(m_1, m_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Outre les variables Π et T , trois autres variables figurent dans ces équations, savoir : les variables

$$S_1 = \frac{M_1}{M_0}, \quad S_2 = \frac{M_2}{M_0}$$

dont dépendent les fonctions F_1, F_2 , homogènes et du degré 0 en M_0, M_1, M_2 ; et la variable

$$s = \frac{m_2}{m_1}$$

dont dépendent les fonctions g_1, g_2 , homogènes et du degré 0 en m_1, m_2 . Les équations (8) ne suffisent pas, lorsqu'on se donne la pression Π et la température T , à déterminer les trois quantités S_1, S_2, s ; à chaque valeur de s , on pourra, en général, faire correspondre un système de valeurs de S_1, S_2 , vérifiant les équations (8).

A une température donnée et sous une pression donnée, une dissolution saturée de deux sels susceptibles de former des cristaux mixtes n'a pas, en général, une composition déterminée; cette composition n'est déterminée que si l'on se donne la composition des cristaux mixtes qui subsistent en équilibre au contact de la dissolution.

Soient :

Σ_1 , le rapport de la masse totale ($M_1 + m_1$) de sel 1 que renferme le système à la masse M_0 du dissolvant ;

Σ_2 , le rapport de la masse totale ($M_2 + m_2$) de sel 2 que renferme le système à la masse M_0 du dissolvant ;

x , le rapport $\frac{m_1 + m_2}{M_0 + M_1 + M_2}$ de la masse du sel solide à la masse de la dissolution.

On trouve sans peine qu'entre les variables

$$(9) \quad S_1, \quad S_2, \quad s, \quad x, \quad \Sigma_1, \quad \Sigma_2$$

existent les relations

$$(10) \quad \begin{cases} (1 + s)(S_1 - \Sigma_1) - (1 + S_1 + S_2)x = 0, \\ (1 + s)(S_2 - \Sigma_2) - (1 + S_1 + S_2)xs = 0. \end{cases}$$

Ainsi, entre les six variables (9), la pression Π et la température T , existent quatre relations (8) et (10).

Si donc on se donne la pression Π , la température T , et les rapports

Σ_1, Σ_2 des masses totales de chacun des deux sels à la masse du dissolvant, on voit que la composition de la dissolution, la composition du sel mixte et le rapport de la masse du sel mixte à la masse de la dissolution auront, en général, dans l'état d'équilibre, des valeurs déterminées.

Cette loi s'accorde sans peine avec les observations de M. Rüdorff; l'assimilation des cristaux mixtes formés par les corps isomorphes à des solutions solides lève donc la contradiction qui semblait exister entre ces observations et les lois de la thermodynamique.

Mais on peut se proposer de vérifier d'une manière plus positive la théorie précédente; elle entraîne deux conséquences susceptibles d'être soumises au contrôle de l'expérience.

Les deux équations (8) sont, en réalité, des équations entre les cinq variables Π, T, S_1, S_2, s . Si, entre ces équations, nous éliminons la fonction s , nous obtenons une équation :

$$(11) \quad \varphi(S_1, S_2, \Pi, T) = 0.$$

A une température déterminée et sous une pression déterminée, il existe une relation fixe entre les deux concentrations d'une solution saturée des deux sels isomorphes; à chaque valeur de l'une des concentrations correspond une valeur déterminée de l'autre, et cette dernière varie d'une manière continue lorsque la première varie d'une manière continue.

Entre les équations (8) on peut éliminer une des deux quantités S_1, S_2 , la quantité S_2 par exemple; on obtient une équation

$$(12) \quad \psi(s, S_1, \Pi, T) = 0.$$

A une température déterminée et sous une pression déterminée, la connaissance de l'une des deux concentrations de la dissolution saturée de deux corps isomorphes fait connaître la composition des cristaux mixtes; lorsque la première varie d'une manière continue, la seconde varie d'une manière continue.

Ces deux lois ont été vérifiées par M. Bakhuis Roozboom, d'abord ⁽¹⁾ pour les mélanges isomorphes de chlorate de potassium (KClO_3) et de chlorate de thallium (TlClO_3), puis ⁽²⁾ pour les cristaux mixtes que le chlorure ferrique forme avec le chlorure d'ammonium.

⁽¹⁾ BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 171; 1891. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. VIII, p. 531; 1891.

⁽²⁾ BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. XXVII, p. 1; 1892. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. X, p. 145; 1892.

§ 2. — *Des conditions d'équilibre entre une dissolution et un cristal mixte.*

L'assimilation des cristaux mixtes formés par des corps isomorphes à des solutions solides ayant été introduite en ce qui précède et ayant reçu, par les recherches de M. Roozboom, une première confirmation expérimentale, proposons-nous de discuter de plus près les conditions d'équilibre d'un semblable cristal mixte en présence de la dissolution qui l'engendre.

Cette dissolution renferme, dans une masse M_0 du dissolvant, d'eau par exemple, des masses M_1 , M_2 , des sels 1 et 2; nous continuerons à poser

$$(13) \quad S_1 = \frac{M_1}{M_0}, \quad S_2 = \frac{M_2}{M_0}.$$

Les fonctions F_0 , F_1 , F_2 étant homogènes et du degré 0 en M_0 , M_1 , M_2 , nous pourrions poser

$$(14) \quad \begin{cases} F_0(M_0, M_1, M_2, \Pi, T) = f_0(S_1, S_2, \Pi, T), \\ F_1(M_0, M_1, M_2, \Pi, T) = f_1(S_1, S_2, \Pi, T), \\ F_2(M_0, M_1, M_2, \Pi, T) = f_2(S_1, S_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Nous supposerons les cristaux mixtes formés par deux hydrates des corps 1 et 2; une molécule du premier hydrate renferme n_1 molécules du corps 1, dont le poids moléculaire est ϖ_1 , et ν_1 molécules d'eau, dont le poids moléculaire est ϖ_0 ; une molécule du second hydrate renferme n_2 molécules du corps 2, dont le poids moléculaire est ϖ_2 , et ν_2 molécules d'eau.

Si les deux sels sont isomorphes, les deux hydrates ont même constitution chimique, et l'on a

$$n_1 = n_2, \quad \nu_1 = \nu_2.$$

Mais M. Lehmann a signalé la formation de cristaux mixtes par des corps doués de constitutions chimiques très différentes, et les cristaux mixtes de chlorure ferrique et de chlorure d'ammonium, étudiés par M. Bakhuis Roozboom, nous ont fourni un exemple de ce phénomène; afin que notre théorie puisse s'appliquer à de semblables cristaux mixtes, nous ne supposerons aucune relation entre les nombres n_1 , n_2 , ν_1 , ν_2 .

Le cristal mixte, supposé homogène, que nous considérons, renferme

une masse m_1 du premier hydrate et une masse m_2 du second; nous poserons encore

$$(15) \quad s = \frac{m_2}{m_1}.$$

Les fonctions g_1, g_2 étant des fonctions homogènes et du degré 0 de m_1, m_2 , nous pouvons écrire

$$(16) \quad \begin{cases} g_1(m_1, m_2, \Pi, T) = \gamma_1(s, \Pi, T), \\ g_2(m_1, m_2, \Pi, T) = \gamma_2(s, \Pi, T). \end{cases}$$

Les variations virtuelles $dM_0, dM_1, dM_2, dm_1, dm_2$, des masses M_0, M_1, M_2, m_1, m_2 sont liées par les relations

$$(17) \quad \begin{cases} dM_1 = -\frac{n_1 v_1}{n_1 v_1 + v_1 v_0} dm_1, \\ dM_2 = -\frac{n_2 v_2}{n_2 v_2 + v_2 v_0} dm_2, \\ dM_0 = -\frac{v_1 v_0}{n_1 v_1 + v_1 v_0} dm_1 - \frac{v_2 v_0}{n_2 v_2 + v_2 v_0} dm_2. \end{cases}$$

En vertu de ces relations, la variation qu'éprouve, en une modification virtuelle quelconque, accomplie à température constante et sous pression constante, le potentiel thermodynamique du système peut s'écrire

$$(18) \quad d\Pi = \frac{(n_1 v_1 + v_1 v_0) \gamma_1 - v_1 v_0 f_0 - n_1 v_1 f_1}{n_1 v_1 + v_1 v_0} dm_1 + \frac{(n_2 v_2 + v_2 v_0) \gamma_2 - v_2 v_0 f_0 - n_2 v_2 f_2}{n_2 v_2 + v_2 v_0} dm_2.$$

Pour qu'il y ait équilibre en un système renfermant à la fois de la dissolution et un solide mixte, où, par conséquent, des valeurs arbitraires données à dm_1, dm_2 , correspondent à une modification virtuelle renversable, il faut et il suffit que $d\Pi$ soit égale à 0, quels que soient dm_1, dm_2 , ce qui donne les conditions

$$(19) \quad \begin{cases} (n_1 v_1 + v_1 v_0) \gamma_1(s) - v_1 v_0 f_0(S_1, S_2) - n_1 v_1 f_1(S_1, S_2) = 0, \\ (n_2 v_2 + v_2 v_0) \gamma_2(s) - v_2 v_0 f_0(S_1, S_2) - n_2 v_2 f_2(S_1, S_2) = 0. \end{cases}$$

Nous avons sous-entendu *les variables* Π, T , qui, dans ce qui va suivre, *seront supposées données*.

Considérons la seconde des équations (19). A chaque couple de valeurs

de S_1 , S_2 , elle fait correspondre une valeur de s déterminée sans ambiguïté :

$$(20) \quad s = \sigma(S_1, S_2).$$

On le reconnaît sans peine, si l'on remarque que l'assimilation du cristal mixte à une solution solide donne l'inégalité [Livre VI, Chapitre 1, inégalité (21) ; Tome III, p. 10]

$$(21) \quad \frac{d\gamma_2(s)}{ds} > 0.$$

D'après la définition de la fonction $\sigma(S_1, S_2)$, l'égalité

$$(22) \quad (n_2\varpi_2 + \nu_2\varpi_0)\gamma_2[\sigma(S_1, S_2)] - \nu_1\varpi_0f_0(S_1, S_2) - n_2\varpi_2f_2(S_1, S_2) = 0$$

est une identité.

Posons

$$(23) \quad \varphi(S_1, S_2) = (n_1\varpi_1 + \nu_1\varpi_0)\gamma_1[\sigma(S_1, S_2)] - \nu_1\varpi_1f_0(S_1, S_2) - n_1\varpi_1f_1(S_1, S_2).$$

Il est clair que les conditions d'équilibre (19) pourront être remplacées par les conditions

$$(20) \quad s = \sigma(S_1, S_2),$$

$$(24) \quad \varphi(S_1, S_2) = 0.$$

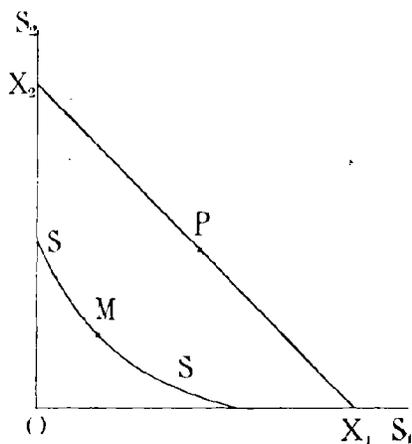


FIG. 55.

Ces conditions sont susceptibles d'une interprétation qui nous sera commode.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires, OS_1, OS_2 (fig. 55). L'équation (24) représentera, rapportée à ces axes, une certaine courbe SS .

Un cristal mixte donné renferme, des corps anhydres 1 et 2 et de l'eau 0, des masses

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = \frac{n_1 \sigma_1}{n_1 \sigma_1 + \nu_1 \sigma_0} m_1, \\ \mu_2 = \frac{n_2 \sigma_2 s}{n_2 \sigma_2 + \nu_2 \sigma_0} m_1, \\ \mu_0 = \left(\frac{\nu_1 \sigma_0}{n_1 \sigma_1 + \nu_1 \sigma_0} + \frac{\nu_2 \sigma_0 s}{n_2 \sigma_2 + \nu_2 \sigma_0} \right) m_1. \end{array} \right.$$

Soient

$$(26) \quad x_1 = \frac{\mu_1}{\mu_0}, \quad x_2 = \frac{\mu_2}{\mu_0},$$

les deux concentrations de ce sel mixte.

Nous aurons

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_1 = \frac{\frac{n_1 \sigma_1}{n_1 \sigma_1 + \nu_1 \sigma_0}}{\frac{\nu_1 \sigma_0}{n_1 \sigma_1 + \nu_1 \sigma_0} + \frac{\nu_2 \sigma_0 s}{n_2 \sigma_2 + \nu_2 \sigma_0}}, \\ x_2 = \frac{\frac{n_2 \sigma_2 s}{n_2 \sigma_2 + \nu_2 \sigma_0}}{\frac{\nu_1 \sigma_0}{n_1 \sigma_1 + \nu_1 \sigma_0} + \frac{\nu_2 \sigma_0 s}{n_2 \sigma_2 + \nu_2 \sigma_0}}. \end{array} \right.$$

Il résulte de ces équations que, lorsque s varie de 0 à $+\infty$, le point (x_1, x_2) se déplace, toujours dans le même sens, sur une ligne droite $X_1 X_2$, partant, pour $s = 0$, du point X_1 , situé sur l'axe OS_1 , dont les coordonnées sont

$$(28) \quad x_1 = X_1 = \frac{n_1 \sigma_1}{\nu_1 \sigma_0}, \quad x_2 = 0,$$

et arrivant, pour $s = +\infty$, au point X_2 , situé sur l'axe OS_2 , dont les coordonnées sont

$$(28 \text{ bis}) \quad x_1 = 0, \quad x_2 = X_2 = \frac{n_2 \sigma_2}{\nu_2 \sigma_0}.$$

Si les deux sels qui forment le cristal mixte sont anhydres, on a $\nu_1 = 0, \nu_2 = 0$; la droite $X_1 X_2$ est rejetée à l'infini; mais, à chaque

valeur de s , les équations (27) font correspondre un point (x_1, x_2) rejeté à l'infini dans une direction bien déterminée.

A chaque point M de la courbe SS, l'équation (20) et les équations (27) font correspondre un point bien déterminé P de la droite X_1X_2 ; nous dirons que le point P est *conjugué* du point M.

Dès lors les conditions d'équilibre (20) et (24) pourront s'énoncer de la manière suivante :

Pour qu'il y ait équilibre entre une dissolution aqueuse de deux sels 1 et 2 et un cristal mixte formé par des hydrates de ces deux sels, il faut et il suffit :

1° Que la dissolution ait une composition représentée par un point M de la courbe SS ;

2° Que le cristal mixte ait la composition représentée par le point P, conjugué du point M.

Imaginons que, d'une dissolution de concentrations S_1, S_2 , se précipite une masse $d\mathcal{M}$ de sel mixte, dont la composition correspond à une certaine valeur de s . Cherchons quelles sont les variations subies par les quantités S_1, S_2 .

Les équations (13) nous donnent

$$(29) \quad \begin{cases} dS_1 = \frac{M_0 dM_1 - M_1 dM_0}{M_0^2} = \frac{1}{M_0} (dM_1 - S_1 dM_0), \\ dS_2 = \frac{M_0 dM_2 - M_2 dM_0}{M_0^2} = \frac{1}{M_0} (dM_2 - S_2 dM_0). \end{cases}$$

D'autre part, dM_0, dM_1, dM_2 , s'obtiennent en faisant, dans les équations (17),

$$(30) \quad dm_1 = \frac{1}{1+s} d\mathcal{M}, \quad dm_2 = \frac{s}{1+s} d\mathcal{M},$$

en sorte que l'on a

$$(31) \quad \begin{cases} dS_1 = \left(\frac{\nu_1 \varpi_0 S_1}{n_1 \varpi_1 + \nu_1 \varpi_0} + \frac{\nu_2 \varpi_0 S_1 s}{n_2 \varpi_2 + \nu_2 \varpi_0} - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + \nu_1 \varpi_0} \right) \frac{d\mathcal{M}}{(1+s) M_0}, \\ dS_2 = \left(\frac{\nu_1 \varpi_0 S_2}{n_1 \varpi_1 + \nu_1 \varpi_0} + \frac{\nu_2 \varpi_0 S_2 s}{n_2 \varpi_2 + \nu_2 \varpi_0} - \frac{n_2 \varpi_2 s}{n_2 \varpi_2 + \nu_2 \varpi_0} \right) \frac{d\mathcal{M}}{(1+s) M_0}. \end{cases}$$

En comparant ces égalités aux égalités (27), on voit qu'elles peuvent s'écrire

$$(32) \quad \begin{cases} dS_1 = \lambda (S_1 - x_1) d\mathcal{M}, \\ dS_2 = \lambda (S_2 - x_2) d\mathcal{M}, \end{cases}$$

λ désignant le facteur positif suivant :

$$(33) \quad \lambda = \frac{1}{\left(\frac{\nu_1 \bar{\nu}_0}{n_1 \bar{\nu}_1 + \nu_1 \bar{\nu}_0} + \frac{\nu_2 \bar{\nu}_0 s}{n_2 \bar{\nu}_2 + \nu_2 \bar{\nu}_0} \right) (1 + s) M_0}$$

Ces égalités (32) et (33) conduisent à la proposition suivante :

Lorsqu'une dissolution dont M(S₁, S₂) est le point figuratif abandonne une masse infiniment petite d'un cristal mixte dont P(x₁, x₂) est le point figuratif, le point figuratif de la dissolution subit un déplacement infiniment petit sur la ligne PM, dans le sens qui l'éloigne du point P.

Supposons, en particulier, que le point M soit un point de la ligne SS et que le point P soit le point conjugué du point M, cas auquel $s = \sigma(S_1, S_2)$. La fonction φ , définie par l'égalité (23), était égale à 0 au point M(S₁, S₂); son signe au point M'(S₁ + dS₁, S₂ + dS₂) sera celui de son accroissement d φ , que nous allons calculer.

L'égalité (23) nous donne

$$d\varphi(S_1, S_2) = (n_1 \bar{\nu}_1 + \nu_1 \bar{\nu}_0) \frac{d\gamma_1(\sigma)}{d\sigma} d\sigma(S_1, S_2) - \nu_1 \bar{\nu}_0 df_0(S_1, S_2) - n_1 \bar{\nu}_1 df_1(S_1, S_2).$$

D'autre part, en différentiant l'identité (22), nous trouvons

$$0 = (n_2 \bar{\nu}_2 + \nu_2 \bar{\nu}_0) \frac{d\gamma_2(\sigma)}{d\sigma} d\sigma(S_1, S_2) - \nu_2 \bar{\nu}_0 df_0(S_1, S_2) - n_2 \bar{\nu}_2 df_2(S_1, S_2).$$

Mais on a, quel que soit s ,

$$\frac{d\gamma_1(s)}{ds} + s \frac{d\gamma_2(s)}{ds} = 0.$$

Les deux égalités précédentes donnent donc

$$(34) \quad \frac{d\varphi(S_1, S_2)}{n_1 \bar{\nu}_1 + \nu_1 \bar{\nu}_0} = - \left[\frac{\nu_1 \bar{\nu}_0}{n_1 \bar{\nu}_1 + \nu_1 \bar{\nu}_0} + \frac{\nu_2 \bar{\nu}_0 \sigma(S_1, S_2)}{n_2 \bar{\nu}_2 + \nu_2 \bar{\nu}_0} \right] df_0(S_1, S_2) \\ - \frac{n_1 \bar{\nu}_1}{n_1 \bar{\nu}_1 + \nu_1 \bar{\nu}_0} df_1(S_1, S_2) \\ - \frac{n_2 \bar{\nu}_2 \sigma(S_1, S_2)}{n_2 \bar{\nu}_2 + \nu_2 \bar{\nu}_0} df_2(S_1, S_2).$$

Mais les identités (14) donnent

$$(35) \quad \begin{cases} df_0(S_1, S_2) = \frac{\partial F_0}{\partial M_0} dM_0 + \frac{\partial F_0}{\partial M_1} dM_1 + \frac{\partial F_0}{\partial M_2} dM_2, \\ df_1(S_1, S_2) = \frac{\partial F_1}{\partial M_0} dM_0 + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} dM_1 + \frac{\partial F_1}{\partial M_2} dM_2, \\ df_2(S_1, S_2) = \frac{\partial F_2}{\partial M_0} dM_0 + \frac{\partial F_2}{\partial M_1} dM_1 + \frac{\partial F_2}{\partial M_2} dM_2. \end{cases}$$

Ces égalités (35), jointes aux égalités (17) et (30), transforment l'égalité (34) en

$$(36) \quad d\varphi(S_1, S_2) = \left[\frac{\partial F_0}{\partial M_0} \Theta_0^2 + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} \Theta_1^2 + \frac{\partial F_2}{\partial M_2} \Theta_2^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + \frac{\partial F_2}{\partial M_1} \right) \Theta_1 \Theta_2 \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial F_2}{\partial M_0} + \frac{\partial F_0}{\partial M_2} \right) \Theta_2 \Theta_0 + \left(\frac{\partial F_0}{\partial M_1} + \frac{\partial F_1}{\partial M_0} \right) \Theta_0 \Theta_1 \right] \frac{(n_1 \tau_1 + n_1 \tau_0) d\sigma}{1 + \sigma(S_1, S_2)}$$

$\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2$, ayant les valeurs suivantes :

$$(37) \quad \begin{cases} \Theta_0 = \frac{v_1 \tau_0}{n_1 \tau_1 + v_1 \tau_0} + \frac{v_2 \tau_0 \sigma(S_1, S_2)}{n_2 \tau_2 + v_2 \tau_0}, \\ \Theta_1 = \frac{n_1 \tau_1}{n_1 \tau_1 + v_1 \tau_0}, \\ \Theta_2 = \frac{n_2 \tau_2 \sigma(S_1, S_2)}{n_2 \tau_2 + v_2 \tau_0}. \end{cases}$$

Nous savons [Livre VI, Chapitre 1, inégalité (18) et égalités (17); Tome III, p. 40] que la quantité entre [], dans l'expression (36) de $d\varphi$, est essentiellement positive, à moins que l'on ait

$$\frac{\Theta_0}{M_0} = \frac{\Theta_1}{M_1} = \frac{\Theta_2}{M_2},$$

relations que les égalités (13), (27) et (37) permettent d'écrire

$$(38) \quad \begin{cases} x_1 [\sigma(S_1, S_2)] = S_1, \\ x_2 [\sigma(S_1, S_2)] = S_2. \end{cases}$$

Ces égalités signifient qu'au point $M(S_1, S_2)$ de la courbe SS est conjugué un point $P(x_1, x_2)$, qui coïncide avec le point M ; ou, en d'autres termes, que *le sel mixte qui peut demeurer en équilibre avec la dissolution de concentrations S_1, S_2 , a même composition que cette dissolution.*

Hors ce cas exceptionnel, nous voyons, par l'égalité (36), que $d\mathcal{H}$ a le signe $d\varphi$, en sorte qu'en s'appuyant sur le théorème précédemment démontré on peut énoncer la proposition suivante :

Le rayon vecteur mené d'un point P, conjugué à un point M de la ligne SS, à ce point M, traverse la ligne SS en passant de la région du plan où $\varphi(S_1, S_2)$ est négatif à la région du plan où $\varphi(S_1, S_2)$ est positif.

Nous avons étudié, dans ce qui précède, les conditions d'équilibre d'un système contenant à la fois un cristal mixte et la dissolution ; nous allons supposer maintenant que la dissolution soit isolée de tout solide mixte, et nous allons chercher si le système est en équilibre, c'est-à-dire si la précipitation d'un cristal mixte est impossible ou non.

Imaginons qu'une masse $d\mathcal{H}$ d'un cristal mixte, dont la composition correspond à une certaine valeur de s , se précipite hors d'une solution de concentrations S_1, S_2 ; le potentiel thermodynamique du système subit un accroissement dont les égalités (18) et (30) fournissent l'expression suivante :

$$dH = \left[\gamma_1(s) + s\gamma_2(s) - \left(\frac{\nu_1\bar{\nu}_0}{n_1\bar{\nu}_1 + \nu_1\bar{\nu}_0} + \frac{\nu_2\bar{\nu}_0s}{n_2\bar{\nu}_2 + \nu_2\bar{\nu}_0} \right) f_0 - \frac{n_1\bar{\nu}_1}{n_1\bar{\nu}_1 + \nu_1\bar{\nu}_0} f_1 - \frac{n_2\bar{\nu}_2s}{n_2\bar{\nu}_2 + \nu_2\bar{\nu}_0} f_2 \right] \frac{d\mathcal{H}}{1+s}$$

Nous pouvons, dès lors, énoncer la proposition suivante :

Si l'on a, quel que soit s , l'inégalité

$$(39) \quad \gamma_1(s) + s\gamma_2(s) - \left(\frac{\nu_1\bar{\nu}_0}{n_1\bar{\nu}_1 + \nu_1\bar{\nu}_0} + \frac{\nu_2\bar{\nu}_0s}{n_2\bar{\nu}_2 + \nu_2\bar{\nu}_0} \right) f_0(S_1, S_2) - \frac{n_1\bar{\nu}_1}{n_1\bar{\nu}_1 + \nu_1\bar{\nu}_0} f_1(S_1, S_2) - \frac{n_2\bar{\nu}_2s}{n_2\bar{\nu}_2 + \nu_2\bar{\nu}_0} f_2(S_1, S_2) \geq 0,$$

aucun cristal mixte ne peut se précipiter hors de la solution, qui demeure assurément en équilibre ; si, au contraire, il existe une valeur de s pour laquelle le premier membre de l'égalité (39) soit positif, la précipitation d'un cristal mixte dont la composition correspond à cette valeur de s est un phénomène possible ; la dissolution n'est pas en équilibre.

Regardons le premier membre de l'inégalité (39) comme une fonction de s et désignons-le par $\Delta(s)$. A cause de l'identité

$$\frac{d\gamma_1(s)}{ds} + s \frac{d\gamma_2(s)}{ds} = 0,$$

nous aurons

$$(40) \quad (n_2\tau_2 + \nu_2\tau_0) \frac{d\Delta(s)}{ds} = (n_2\tau_2 + \nu_2\tau_0)\gamma_2(s) - \nu_2\tau_0 f_0(S_1, S_2) - n_2\tau_2 f_2(S_1, S_2).$$

Nous aurons ensuite

$$\frac{d^2\Delta(s)}{ds^2} = \frac{d\gamma_2(s)}{ds}$$

ou bien, en vertu de l'inégalité (21),

$$(41) \quad \frac{d\Delta(s)}{ds} > 0.$$

L'égalité (40) et l'inégalité (41), comparées à l'identité (22) qui définit la fonction $\sigma(S_1, S_2)$, donnent la proposition suivante :

Si S_1, S_2 gardent des valeurs invariables, $\Delta(s)$ prend sa plus petite valeur lorsque l'on donne à s la valeur $\sigma(S_1, S_2)$.

Il est d'ailleurs facile de voir, par les identités (22) et (23), que l'on a

$$(n_1\tau_1 + \nu_1\tau_0) \Delta[\sigma(S_1, S_2)] = \varphi(S_1, S_2).$$

Nous arrivons donc à la proposition suivante :

Si l'on a

$$(42) \quad \varphi(S_1, S_2) \cong 0,$$

la dissolution de concentrations S_1, S_2 , prise isolément, est en équilibre; au contraire, si l'on a

$$(43) \quad \varphi(S_1, S_2) < 0,$$

la dissolution de concentration S_1, S_2 ne peut demeurer en équilibre; elle laisse déposer des cristaux mixtes.

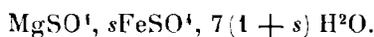
Comme nous avons donné une règle très simple permettant de reconnaître le signe de $\varphi(S_1, S_2)$ en chacune des deux régions en lesquelles la ligne SS partage le plan, la proposition précédente nous fait connaître complètement les conditions dans lesquelles la dissolution peut être observée à l'état de véritable équilibre.

Dans la région définie par l'inégalité (43), on pourra souvent observer une dissolution à l'état d'équilibre; mais il s'agira, dans ce cas, d'un faux équilibre apparent, qui prendra fin si l'on introduit dans la dissolution une parcelle d'un cristal isomorphe au cristal mixte dont on veut déterminer la formation.

§ 3. — *Des corps isodimorphes.*

Dans un grand nombre de cas, la dissolution de deux corps 1 et 2, dans l'eau ou tout autre dissolvant désigné par l'indice 0, est susceptible de laisser déposer, selon les circonstances, deux espèces de cristaux mixtes.

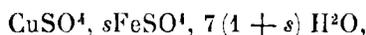
Il se peut que ces deux sortes de cristaux mixtes soient formées par l'union des mêmes sels au même degré d'hydratation et ne diffèrent que par la forme cristalline. C'est ainsi que les dissolutions de sulfate ferreux et de sulfate de magnésium laissent déposer des cristaux mixtes qui ont toujours pour formule



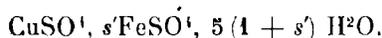
Mais, selon les circonstances, les cristaux obtenus sont rhombiques ou monocliniques.

Souvent, au contraire, les cristaux mixtes obtenus ne diffèrent pas seulement par la forme cristalline, mais encore par le degré d'hydratation des sels simples qui les forment.

Ainsi les dissolutions de sulfate ferreux et de sulfate cuivrique laissent déposer, selon les circonstances, soit des cristaux monocliniques ayant pour formule



soit des cristaux tricliniques ayant pour formule



Dans un cas comme dans l'autre, les corps 1 et 2 sont dits *isodimorphes*. Il existe des corps *isotrimorphes*, comme nous le verrons tout à l'heure.

Pour traiter des corps isodimorphes, gardons une entière généralité : réservant les lettres

$$n_1, \nu_1, n_2, \nu_2, s, x_1, x_2,$$

pour désigner la composition des cristaux mixtes de la première espèce, désignons la composition des cristaux mixtes de la seconde espèce par

les lettres

$$n'_1, v'_1, n'_2, v'_2, s', x'_1, x'_2.$$

La fonction $\sigma'(S_1, S_2)$ étant définie par l'identité

$$(22 \text{ bis}) (n'_2 v_2 + v'_2 v_0) \gamma'_2 [\sigma'(S_1, S_2)] - v'_2 v_0 f'_0(S_1, S_2) - n'_2 v_2 f'_2(S_1, S_2) = 0,$$

nous poserons

$$(23 \text{ bis}) \varphi'(S_1, S_2) = (n'_1 v_1 + v'_1 v_0) \gamma'_1 [\sigma'(S_1, S_2)] - v'_1 v_0 f'_0(S_1, S_2) - n'_1 v_1 f'_1(S_1, S_2).$$

L'équation

$$(24 \text{ bis}) \varphi'(S_1, S_2) = 0$$

représentera une certaine ligne $S'S'$ (*fig. 56*), analogue à la ligne SS . A chaque point M' de la ligne $S'S'$, est conjugué un point P' , qui se trouve sur une ligne $X'_1 X'_2$, analogue à la ligne $X_1 X_2$.

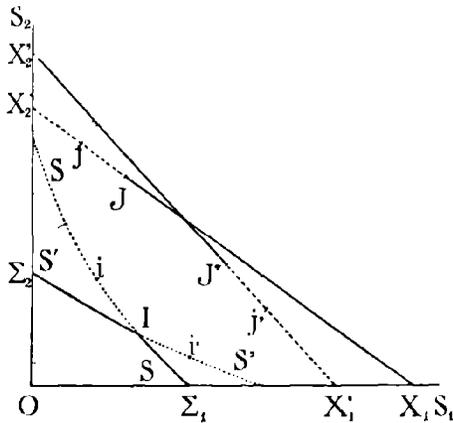


FIG. 56.

Si l'on cherche les conditions d'équilibre d'un système contenant, en présence de la dissolution, les deux espèces de cristaux mixtes, on trouve sans peine les deux égalités simultanées

$$(24) \quad \varphi(S_1, S_2) = 0,$$

$$(24 \text{ bis}) \quad \varphi'(S_1, S_2) = 0.$$

D'où la proposition suivante :

A une température donnée et sous une pression donnée, il n'y a qu'une

solution qui puisse être en équilibre à la fois avec les deux espèces de cristaux mixtes; c'est la dissolution dont la composition est représentée par le point d'intersection I des deux lignes SS, S'S'.

Une dissolution qui ne présente pas cette composition est en équilibre au plus avec une espèce de cristaux mixtes.

Cherchons à quelles conditions l'équilibre aura lieu dans un système qui renferme seulement la dissolution et des cristaux mixtes de première espèce. A la condition

$$(24) \quad \varphi(S_1, S_2) = 0,$$

qui assurerait l'équilibre du système, si la formation des cristaux mixtes de seconde espèce était inconcevable, il faut joindre la condition

$$(42 \text{ bis}) \quad \varphi'(S_1, S_2) \cong 0,$$

qui exprime que les cristaux mixtes de seconde espèce ne peuvent se précipiter hors de la solution.

Donc les dissolutions susceptibles de demeurer à l'état de véritable équilibre au contact des cristaux mixtes de première espèce sont celles dont la composition est représentée par un point de la portion de la ligne SS, le long de laquelle $\varphi'(S_1, S_2)$ est positif; cette portion s'arrête au point I.

De même, les dissolutions susceptibles de demeurer à l'état de véritable équilibre au contact des cristaux mixtes de seconde espèce sont celles dont la composition est représentée par un point de la portion de la ligne S'S' le long de laquelle $\varphi(S_1, S_2)$ est positif; cette portion s'arrête également au point I.

Jointes à la règle qui nous permet, dans les diverses régions du plan, de déterminer le signe des fonctions $\varphi(S_1, S_2)$, $\varphi'(S_1, S_2)$, les règles précédentes conduisent très aisément, dans les divers cas que nous fournit l'expérience, à fixer les conditions dans lesquelles la dissolution peut être en équilibre avec l'un ou l'autre sel mixte.

Si, par exemple, les lignes SS, X_1X_2 , S'S', $X'_1X'_2$ sont distribuées dans le plan comme en la figure 56, on verra sans peine que la dissolution est en véritable équilibre avec le sel mixte de première espèce, lorsque le point figuratif se trouve sur la partie (marquée en trait plein) $\Sigma_1 I$ de la ligne SS; tandis qu'elle est en véritable équilibre avec le sel mixte de seconde espèce, lorsque le point figuratif se trouve sur la partie (marquée en trait plein) $\Sigma_2 I$ de la ligne S'S'.

Les portions marquées en pointillé des lignes SS, S'S', peuvent,

d'ailleurs, être observées, au moins en partie, grâce à des phénomènes de faux équilibre apparent.

La partie pointillée de la ligne SS correspond à des faux équilibres apparents entre la solution et la première espèce de cristaux mixtes ; ces équilibres sont troublés par l'introduction d'un cristal isomorphe de la seconde espèce de cristaux mixtes. L'inverse a lieu le long de la partie pointillée de la ligne S'S'.

Les dissolutions dont le point figuratif se trouve sur la ligne $\Sigma_1 I$ sont en véritable équilibre avec des cristaux mixtes de première espèce ; les points figuratifs de ces cristaux, conjugués des divers points de $\Sigma_1 I$, ont pour lieu la partie (marquée en trait plein) $X_1 J$ de la ligne $X_1 X_2$. Les phénomènes de faux équilibre apparent permettent encore d'observer, en équilibre avec des cristaux mixtes de la première catégorie, les dissolutions dont les points figuratifs se trouvent sur la partie li de la ligne SS ; les cristaux mixtes de première espèce qui demeurent en équilibre au contact d'une telle dissolution sont ceux dont les points figuratifs, conjugués des points de li , se trouvent sur la portion Jj de la ligne $X_1 X_2$.

En résumé, on peut observer, au contact d'une dissolution, soit à l'état de véritable équilibre, soit à l'état de faux équilibre apparent, les cristaux mixtes de première espèce dont le point figuratif est sur la partie $X_1 j$ de la ligne $X_1 X_2$.

De même, on peut observer, au contact d'une dissolution, soit à l'état d'équilibre véritable, soit à l'état de faux équilibre apparent, les cristaux mixtes de seconde espèce dont le point figuratif se trouve sur la partie $j' X_2'$ de la ligne $X_1' X_2'$.

Dans les recherches que nous avons mentionnées ci-dessus (p. 247), Retgers a déterminé les coordonnées des points j , j' pour un grand nombre de couples de sels isodimorphes ; il ne s'est pas occupé de tracer les lignes SS, S'S', qui leur correspondent.

Retgers, dont les recherches sur l'isomorphisme ont eu une si grande importance, a étudié un grand nombre de cas d'isodomorphisme ; en particulier, il avait mis en évidence de très beaux cas d'isodimorphisme dans la série des chlorates alcalins⁽¹⁾ ; c'est à un de ces cas que s'est adressé M. Bakhuis Roozboom⁽²⁾ pour vérifier les lois que nous venons de tracer.

Le chlorate de potassium ($KClO_3$) donne des cristaux quadratiques ;

(1) RETGERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. V, p. 436 ; 1890.

(2) BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 171 ; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. VIII, p. 531 ; 1891.

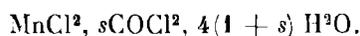
le chlorate de thallium (TlClO_3) donne des cristaux d'un autre type cristallographique ; les solutions mixtes riches en chlorate de potassium donnent des cristaux mixtes quadratiques ; les solutions riches en chlorate de thallium donnent des cristaux mixtes de l'autre type ; M. H.-W. Bakhuis Roozboom a tracé les deux courbes SS, S'S' qui font connaître la composition des dissolutions susceptibles d'être en équilibre, à 40° , avec l'une ou l'autre espèce de cristaux.

M. W. Stortenbeker⁽¹⁾ a donné l'étude complète de divers systèmes isodimorphes.

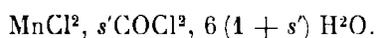
La solution aqueuse des deux corps suivants :

1. MnCl_2 ,
2. CoCl_2 ,

laisse déposer deux espèces de cristaux mixtes. Les cristaux de première espèce sont représentables par la formule



Ils sont monocliniques. Les cristaux de seconde espèce sont représentables par la formule



Ils sont également monocliniques, mais avec d'autres paramètres que les précédents.

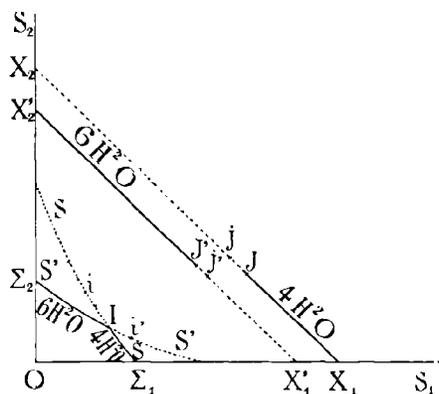


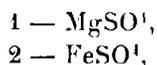
FIG. 57.

Les deux lignes $X_1X_2, X_1'X_2'$ sont visiblement parallèles entre

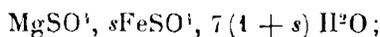
⁽¹⁾ W. STORTENBEKER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XVI, p. 250 ; 1985.

elles (*fig. 57*), la première plus éloignée de l'origine que la seconde. Les états de véritable équilibre entre la dissolution et les cristaux mixtes de première espèce correspondent aux dissolutions dont les points figuratifs sont sur la ligne $\Sigma_1 I$; les états de véritable équilibre entre la dissolution et les cristaux mixtes de seconde espèce correspondent aux dissolutions dont les points figuratifs sont sur la ligne $I\Sigma_2$. M. Stortenbeker a établi expérimentalement la correspondance entre chaque point observable de la ligne SS et le point conjugué de la ligne $X_1 X_2$; entre chaque point observable de la ligne $S'S'$ et le point conjugué de la ligne $X'_1 X'_2$; enfin, il a fixé les coordonnées des points J, j, J', j' .

La dissolution aqueuse des deux corps



fournit deux espèces de cristaux mixtes; ces cristaux ont, les uns et les autres, pour formule



mais les cristaux de première espèce sont rhombiques, tandis que les cristaux de deuxième espèce sont monocliniques.

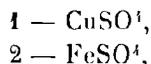
Ce couple de corps isodimorphes a été complètement étudié, au point de vue qui nous occupe, par M. W. Stortenbeker⁽¹⁾.

Les deux lignes $X_1 X_2, X'_1 X'_2$ sont, ici, superposées.

Sauf en ce point, les phénomènes peuvent être représentés par une figure analogue à la figure 57, les lignes $\Sigma_1 I, X_1 J$ représentant les états de véritable équilibre entre la dissolution et les cristaux mixtes rhombiques, tandis que les lignes $\Sigma_2 I, X'_2 J'$ représentent les états de véritable équilibre entre la dissolution et les cristaux mixtes monocliniques.

Dans divers autres cas⁽²⁾, M. W. Stortenbeker s'est contenté de déterminer la forme des lignes $SS, S'S'$, sans étudier la loi de correspondance entre chaque point de ces lignes et le point conjugué.

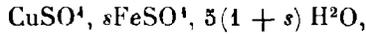
Les dissolutions aqueuses des corps suivants :



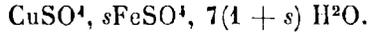
⁽¹⁾ W. STORTENBEKER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XVI, p. 250; 1895; — Bd. XVII, p. 643; 1895.

⁽²⁾ W. STORTENBEKER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XVII, p. 643; 1895.

peuvent laisser déposer soit des cristaux mixtes tricliniques ayant pour formule



soit des cristaux mixtes monocliniques ayant pour formule



Les dissolutions susceptibles d'être en véritable équilibre avec les cristaux mixtes de première espèce sont celles dont les points figuratifs sont sur la ligne $\Sigma_1 I$ (*fig. 58*); les dissolutions susceptibles d'être en véritable équilibre avec les cristaux mixtes de seconde espèce sont celles dont les points figuratifs sont sur la ligne $I\Sigma_2$.

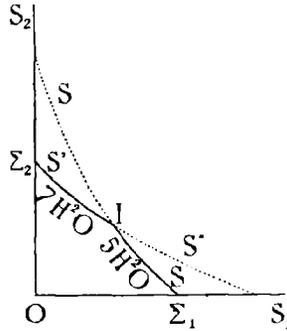
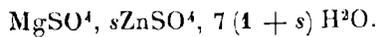


FIG. 58.

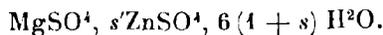
Les solutions aqueuses des deux corps suivants :

- 1 — $\text{MgSO}^4,$
- 2 — $\text{ZnSO}^4,$

fournissent deux espèces de cristaux mixtes. Les cristaux mixtes de première espèce ont pour formule



Ils sont monocliniques. Les cristaux mixtes de seconde espèce ont pour formule



Ils sont quadratiques. Les deux lignes $SS, S'S'$ (*fig. 59*) ne se coupent

pas ; la ligne $S'S'$ est, tout entière, au-delà de l'origine par rapport à la ligne SS ; on en conclut sans peine que les cristaux de première espèce sont les seuls qui puissent être à l'état de véritable équilibre au contact de la dissolution ; les états d'équilibre entre la dissolution et les cristaux de seconde espèce sont toujours des faux équilibres apparents.

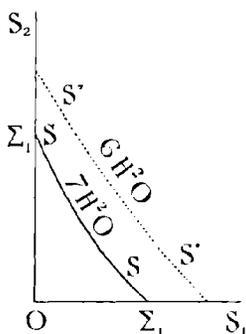
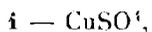


FIG. 59.

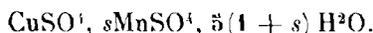
Des considérations analogues s'appliquent aux couples de sels *isotri-*
morphes.

Le couple de corps

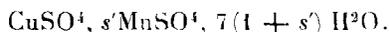


dissous dans l'eau, peut donner naissance à trois espèces de cristaux mixtes :

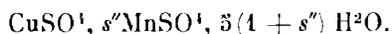
1° Des cristaux tricliniques ayant pour formule



2° Des cristaux monocliniques ayant pour formule



3° Enfin des cristaux tricliniques, cristallographiquement différents des premiers, ayant pour formule



A ces trois sortes de cristaux mixtes correspondent les lignes SS , $S'S'$, $S''S''$ (fig. 60) ; les dissolutions susceptibles de demeurer en véritable équilibre avec les cristaux de première espèce sont représen-

tées par les points de la ligne $\Sigma_1 I''$; avec les cristaux de seconde espèce, par les points de la ligne $I' I$; enfin, avec les cristaux de troisième espèce, par les points de la ligne $I \Sigma_2$.

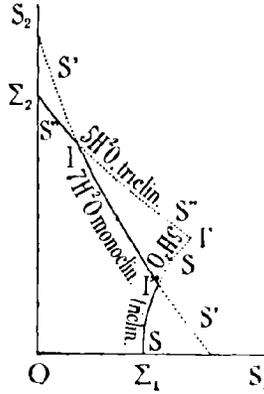


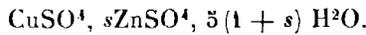
FIG. 60.

Les solutions aqueuses des deux sels

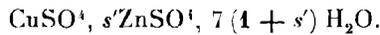
- 1 — CuSO_4 ,
- 2 — ZnSO_4

laissent déposer, selon les circonstances, trois sortes de cristaux mixtes :

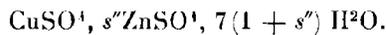
1° Des cristaux tricliniques ayant pour formule



2° Des cristaux monocliniques ayant pour formule



3° Des cristaux rhombiques ayant pour formule



A ces trois espèces de cristaux correspondent respectivement les trois courbes SS , $S'S'$, $S''S''$ (fig. 61). Les états de véritable équilibre entre la dissolution et les cristaux de première espèce sont représentés par les divers points de la ligne $\Sigma_1 I''$; entre la dissolution et les cristaux de seconde espèce, par les divers points de la ligne $I' I$; entre la

dissolution et les cristaux de troisième espèce, par les divers points de la ligne $\Gamma\Sigma_2$.

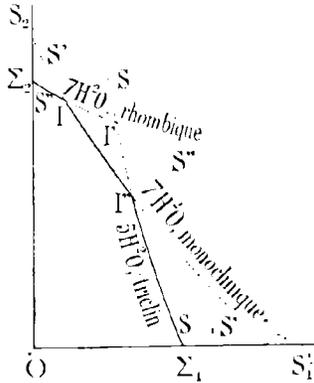


FIG. 61.

En outre, dans un mémoire ultérieur⁽¹⁾, M. Stortenbeker a fait connaître la composition de la dissolution en équilibre, avec ces divers cristaux mixtes.

Les mêmes considérations s'appliquent aux couples suivants :



et vraisemblablement aussi aux couples suivants :



§ 4. — *Cristaux mixtes et sel double.*

Il se peut que la dissolution des deux sels 1 et 2 dans le dissolvant 0, l'eau par exemple, puisse, selon les circonstances, laisser déposer soit des cristaux mixtes, soit un sel, double ou simple, hydraté ou non, de composition chimique définie; nous aborderons de suite la question dans sa généralité en admettant qu'il s'agit d'un sel double hydraté dont une molécule renferme des nombres N_0 , N_1 , N_2 de molécules des corps 0, 1, 2.

(1) W. STORTENBEKER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXII, p. 60; 1897.

Désignons par $G(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du sel double, sous la pression constante Π , à la température T , et posons

$$(44) \quad \Delta(S_1, S_2) = (N_0\sigma_0 + N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2) G - N_0\sigma_0 f_0(S_1, S_2) \\ - N_1\sigma_1 f_1(S_1, S_2) \\ - N_2\sigma_2 f_2(S_1, S_2).$$

Si l'on a

$$(45) \quad \Delta(S_1, S_2) = 0,$$

sous la pression Π , à la température T , la précipitation d'une masse infiniment petite du sel double est un phénomène réversible. Nous désignerons par ss la ligne définie, dans le plan S_1OS_2 , par l'équation (45).

Si l'on a

$$(46) \quad \Delta(S_1, S_2) > 0,$$

le sel double peut se dissoudre et ne peut se précipiter ; l'inverse a lieu si l'on a

$$(47) \quad \Delta(S_1, S_2) < 0.$$

Enfin, on sait (Tome III, p. 312) que, si l'on joint le point représentatif de la composition du sel double, qui a pour coordonnées

$$\frac{N_1\sigma_1}{N_0\sigma_0}, \quad \frac{N_2\sigma_2}{N_0\sigma_0},$$

à un point de la ligne ss , le rayon vecteur traverse la ligne ss , en passant de la région du plan où l'inégalité (47) est vérifiée à la région du plan où l'inégalité (46) est vérifiée.

Ces principes rappelés, on voit sans peine que, pour qu'il y ait équilibre, sous la pression Π et à la température T , dans un système qui renferme à la fois de la dissolution, des cristaux mixtes et le sel double, il faut et il suffit que l'on ait simultanément les deux égalités

$$(24) \quad \varphi(S_1, S_2) = 0,$$

$$(45) \quad \Delta(S_1, S_2) = 0,$$

qui suffisent, en général, à déterminer S_1, S_2 .

Il n'y a donc, en général, qu'une dissolution qui puisse, à une température donnée et sous une pression donnée, être en équilibre à la fois avec

des cristaux mixtes et le sel double ; la composition de cette dissolution est figurée par le point d'intersection I des lignes SS, 88.

Hors ces conditions, une dissolution ne pourra être en équilibre qu'avec l'un des deux corps solides : sel double ou cristal mixte.

Pour qu'une dissolution soit en équilibre avec les cristaux mixtes, il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{aligned}\varphi(S_1, S_2) &= 0, \\ \Delta(S_1, S_2) &\cong 0.\end{aligned}$$

Les dissolutions susceptibles d'être en équilibre avec les cristaux mixtes sont représentées par la branche, limitée au point I, de la courbe SS, le long de laquelle $\Delta(S_1, S_2)$ est positif.

Pour qu'une dissolution soit en équilibre avec le sel double, il faut et il suffit que l'on ait

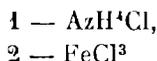
$$\begin{aligned}\Delta(S_1, S_2) &= 0, \\ \varphi(S_1, S_2) &\cong 0.\end{aligned}$$

Les dissolutions susceptibles d'être en équilibre avec le sel double sont représentées par la branche, limitée au point I, de la courbe SS, le long de laquelle $\varphi(S_1, S_2)$ est positif.

Comme nous possédons des règles qui fixent, en chaque région du plan, le signe de $\varphi(S_1, S_2)$ et le signe de $\Delta(S_1, S_2)$, les propositions précédentes sont, en général, d'une application très facile ; elles s'étendent sans peine au cas où la dissolution peut fournir plusieurs espèces de cristaux mixtes ou plusieurs sels simples ou doubles.

Une remarquable application des considérations précédentes est fournie par l'exemple suivant, étudié par M. H. W. Bakhuis Roozboom (1).

La solution aqueuse des deux corps *non insomorphes*



peut laisser déposer trois sortes de cristaux :

1° Un hydrate de chlorure ferrique : $\text{FeCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$;

2° Un sel double : $2\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{FeCl}^3, \text{H}^2\text{O}$;

3° Des cristaux mixtes.

Au dépôt de ces divers cristaux, à une température donnée, corres-

(1) BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. XXVII, p. 1 ; 1892. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*. Bd. X, p. 477 ; 1892.

pondent respectivement les trois courbes (fig. 62) $s's'$, ss , SS . Les points conjugués des points de la courbe SS , les points figuratifs du sel simple et du sel double, se trouvent fort loin de l'origine des

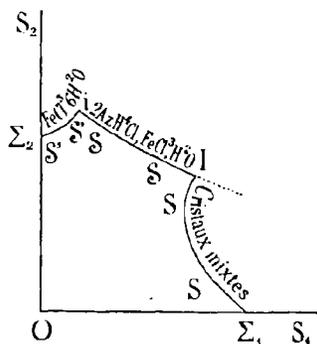


FIG. 62.

coordonnées ; on voit donc que les états de véritable équilibre entre les cristaux mixtes et la dissolution sont représentés par la ligne $\Sigma_1 I_1$; entre le sel double et la dissolution, par la ligne I_1 ; entre le sel simple

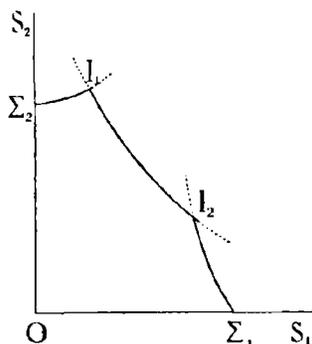


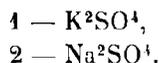
FIG. 63.

et la dissolution, par la ligne $i\Sigma_2$. La composition des cristaux mixtes qui demeurent en équilibre au contact d'une dissolution de composition donnée paraît varier d'une manière fort irrégulière ; cette irrégularité, constatée par M. Bakhuis Roozboom, se retrouve dans les recherches plus récentes de M. Mohr⁽¹⁾ ; ce dernier auteur l'attribue à un mélange des cristaux avec le chlorure d'ammonium.

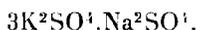
(¹) E.-J.-C. MOHR, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXVII, p. 193; 1898.
MÉCANIQUE CHIMIQUE. — T. IV. 18

Retgers a montré ⁽¹⁾ qu'une disposition souvent réalisée est celle que représente la figure 63. La ligne $\Sigma_1 I_1$ représente des états de véritable équilibre entre la dissolution et un premier type de cristaux mixtes ; la ligne $\Sigma_2 I_2$ représente des états de véritable équilibre entre la dissolution et un second type de cristaux mixtes ; enfin la ligne $I_1 I_2$ représente des états de véritable équilibre entre la dissolution et un sel double de composition définie.

Ainsi se comportent les solutions aqueuses des deux corps



Les solutions riches en sulfate de potassium donnent des cristaux mixtes isomorphes du sulfate de potassium ; les solutions riches en sulfate de sodium donnent des cristaux mixtes isomorphes du sulfate de sodium ; enfin les solutions intermédiaires donnent un sel double, de composition définie, ayant pour formule

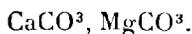


Les solutions de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium se comportent de même ; on peut obtenir :

1° Des cristaux mixtes, isomorphes de la *calcite*, contenant de 0 à 0,025 de carbonate de magnésium ;

2° Des cristaux mixtes, isomorphes de la *magnésite*, contenant de 0 à 0,03 de carbonate de calcium ;

3° Un sel double, la *dolomie*, ayant pour formule



Retgers a pu ⁽²⁾, par des considérations de ce genre, rendre compte des rapports de composition que la nature nous offre dans les séries du pyroxène, de l'olivine et de la pyrite.

§ 5. — *Cristaux mixtes de sels non isomorphes.*

L'exemple du chlorure ferrique et du chlorure d'ammonium nous montre que deux corps qui n'ont, entre eux, aucune des relations

⁽¹⁾ RETGERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. VI, p. 193 ; 1890.

⁽²⁾ RETGERS, *Annales de l'Ecole polytechnique de Delft*, t. VI, p. 186 ; 1891.

chimiques qui, selon Mitscherlich, caractérisent l'isomorphisme peuvent, cependant, former des cristaux mixtes. Depuis quelques années, le nombre de *solutions solides cristallines* du genre de celle que nous venons d'étudier a beaucoup augmenté, surtout par les travaux de M. F.-W. Küster⁽¹⁾, de M. Garelli⁽²⁾, de MM. Paterno et Ampola⁽³⁾ et de M. G. Bruni⁽⁴⁾. Ces auteurs ont montré qu'une foule de corps organiques peuvent s'associer entre eux de manière à former des cristaux mixtes qui contiennent les deux corps composants dans une proportion quelconque. C'est ainsi que la naphthaline et le naphtol β , dissous dans la benzine, se comportent comme deux sels isomorphes dissous dans l'eau; la dissolution laisse déposer des cristaux mixtes, contenant la naphthaline et le naphtol β en proportion variable, selon la composition de la solution mixte; on peut en dire autant du phénanthrène et du carbazol en solution mixte dans la benzine.

Dans bien des cas, les problèmes relatifs à ces cristaux mixtes, formés par des substances organiques, sont plus simples que ceux que nous avons traités dans ce Chapitre; il arrive, en effet, que les deux corps susceptibles de former des cristaux mixtes peuvent former également un mélange liquide, sans addition d'aucun dissolvant; tels sont les mélanges suivants :

Naphthaline et naphtol β ;
 Carbazol et phénanthrène ;
 Carbazol et anthracène ;

et une foule d'autres mélanges qu'il serait trop long de citer. Dans ce cas, nous avons affaire à un *mélange double formé seulement de deux corps*; ce mélange est partagé en deux couches, dont l'une est liquide et l'autre solide; on peut lui appliquer tous les théorèmes généraux qui ont été démontrés au Chapitre 1 du présent Livre.

La pression demeurant invariable et égale, par exemple, à la pression atmosphérique, la composition des cristaux mixtes et la composition du mélange liquide susceptible de demeurer en équilibre au con-

⁽¹⁾ F. KÜSTER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. V, p. 604; 1890; — Bd. VIII, p. 585; 1891; — Bd. XII, p. 508; 1893; — Bd. XVI, p. 525; 1895; — Bd. XVII, p. 357; 1895.

⁽²⁾ GARELLI, *Gazzetta chimica Italiana*, 1893, I, p. 448; — 1894, II, p. 263; — 1896, II, p. 407.

⁽³⁾ PATERNO et AMPOLA, *Gazzetta chimica Italiana*, 1897, I, p. 488.

⁽⁴⁾ G. BRUNI, *Gazzetta chimica Italiana*, 1897, I, p. 549; — 1898, II; — *Atti della reale Accademia dei Lincei, Serie V, Rendiconti*, Vol. VII, p. 438; — *Ibid.*, p. 498; — *Ibid.*, p. 348; 1898.

tact de ces cristaux mixtes auront, à chaque température des valeurs déterminées; au point de fusion Θ_1 du corps 1, liquide et cristaux devront être formés du corps 1 à l'état de pureté; au point de fusion Θ_2 du corps 2, liquide et cristaux doivent être formés du corps 2 à l'état de pureté; lorsque la température varie de Θ_1 à Θ_2 , la composition des cristaux et la composition du liquide varient d'une manière continue.

M. Küster avait énoncé la loi suivante: *A chaque température, les cristaux mixtes ont même composition que le mélange liquide au contact duquel ils demeurent en équilibre.* M. Garelli et M. G. Bruni ont montré, par une série de recherches expérimentales, que cette loi ne pouvait être exacte; mais, en outre, M. G. Bruni a fort justement remarqué que l'un des théorèmes de Gibbs et de Konovalow suffisait à démontrer l'impossibilité de cette loi. En effet, les deux couches, l'une solide, l'autre liquide, qui sont en équilibre à une certaine température, ne peuvent avoir même composition que si cette température est un maximum ou un minimum parmi celles qui admettent un état d'équilibre entre des cristaux mixtes et un mélange liquide; or, d'après les observations mêmes de M. Küster, ces températures présentent, en général, un sens unique de variation entre la température de fusion Θ_1 du corps 1 et la température de fusion Θ_2 du corps 2; elles n'admettent donc ni maximum, ni minimum.

Pour que la loi de M. Küster fût exacte, il faudrait que la température où les cristaux mixtes peuvent être observés en équilibre avec un liquide mixte fût indépendante de la composition des cristaux mixtes; elle constituerait alors, pour les mélanges doubles formés d'une couche solide et d'une couche liquide, une loi analogue à la loi de Regnault (p. 204), relative aux mélanges doubles formés d'une couche liquide et d'une couche de vapeur.

Nous venons d'indiquer brièvement le cas où la formation de cristaux mixtes permet de réaliser des mélanges doubles où l'une des couches est solide, tandis que l'autre est liquide. Des cas plus compliqués, analogues à des cas d'isodimorphisme, peuvent se présenter; tel est celui que nous offre le mélange de benzine et de phénol.

Au-dessous d'une certaine température critique, le mélange liquide de benzine et de phénol peut se séparer en deux couches: l'une, légère, plus riche en benzine; l'autre, lourde, plus riche en phénol; à la température critique, ces deux couches deviennent identiques entre elles.

La couche riche en benzine laisse déposer des cristaux mixtes, iso-

morphes de la benzine solide; la couche riche en phénol laisse déposer des cristaux mixtes, isomorphes du phénol solide; ces deux espèces de cristaux ne sont pas isomorphes entre elles. Nous avons ici affaire à un mélange de deux corps qui peut se présenter sous cinq formes distinctes : deux espèces de cristaux mixtes, deux formes liquides et une vapeur mixte.

En employant une température suffisamment élevée, on peut obtenir, avec des sels métalliques, des phénomènes analogues à ceux qu'ont présentés les mélanges organiques; le mélange liquide formé par deux sels fondus peut donner soit des sels solides simples, soit un ou plusieurs sels mixtes; les propriétés d'un semblable mélange ont fait récemment l'objet de recherches théoriques dues à M. Bakhuis Roozboom⁽¹⁾; M. Van Eyk⁽²⁾, par l'étude des corps solides que peut fournir le mélange de nitrate de potassium et de nitrate de thallium, a confirmé les vues de M. Bakhuis Roozboom.

(1) BAKHUIS ROOZBOOM, *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 24 septembre 1898.

(2) VAN EYK, *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 24 décembre 1898.

LIVRE IX

STATIQUE CHIMIQUE GÉNÉRALE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

INTRODUCTION

Après avoir, aux Livres I et II de cet Ouvrage, exposé les principes généraux de la Thermodynamique, sous la forme où les emploie la Mécanique chimique, nous avons, au cours des six Livres qui ont suivi, appliqué ces principes à la discussion détaillée d'un certain nombre de problèmes; nous les avons choisis parmi les plus simples et, en même temps, les plus importants qu'aborde la théorie des changements d'état.

Nous allons maintenant chercher à déduire de nos principes un certain nombre de théorèmes généraux applicables à tout système chimique. En chacun de ces théorèmes généraux, le lecteur retrouvera sans peine les cas particuliers déjà rencontrés au cours de ce Traité; ces cas particuliers deviendront alors autant d'exemples qui lui serviront à mieux apprécier le sens et la portée du théorème général. Inversement, cet exposé des principes généraux de la statique chimique des systèmes hétérogènes présentera une sorte de résumé et de vue d'ensemble de toutes les propositions qui ont été établies au cours de ce Traité et de toutes les méthodes qui ont servi à les établir.

C'est M. J. Willard Gibbs qui a tracé les grandes lignes de cette statique chimique générale, en son immortel ouvrage ⁽¹⁾: *On the equilibrium of heterogeneous substances*; c'est lui, en particulier, qui a énoncé et démontré la *loi des phases*, qui sera exposée ci-après (Chapitre I, § 3). Cette loi produit, dans le domaine de la mécanique chimique, un ordre et une clarté admirables.

A côté du nom de M. J. Willard Gibbs, il serait injuste de ne pas citer celui de M. H.-W. Bakhuis Roozboom; en effet, les admi-

⁽¹⁾ *Transactions of the Academy of Arts and Sciences of Connecticut*, 1873-1876. — Traduit par W. Ostwald dans: J. WILLARD GIBBS, *Thermodynamische Studien*, Leipzig, 1892.

rables travaux de M. Bakhuis Roozboom et des chimistes formés à son École ont montré quels guides précieux l'expérimentateur, aux prises avec des questions complexes de statique chimique, trouvait dans les théorèmes de M. J. Willard Gibbs; ces travaux ont, pour ainsi dire, tiré la loi des phases du milieu des formules algébriques pour établir son règne dans le domaine de la chimie expérimentale. Ce règne est, aujourd'hui, tellement incontesté que le plus récent traité expérimental de chimie physique⁽¹⁾ emprunte à cette loi son titre et le plan selon lequel il est conçu.

La généralité très grande des propositions qui vont être exposées dans ce Livre IX n'est cependant pas illimitée; deux causes en restreignent la portée :

1° Au cours de leur démonstration, il est constamment et exclusivement fait usage des équations de la thermodynamique classique; il n'y est tenu aucun compte des termes de frottement; par conséquent *les lois obtenues peuvent être en défaut toutes les fois qu'il se produit des phénomènes de faux équilibre réel.*

2° Les actions capillaires sont sans cesse négligées, et les corps supposés homogènes jusqu'à leurs surfaces terminales; par conséquent, *les lois obtenues peuvent être en défaut toutes les fois qu'il se produit des phénomènes de faux équilibre apparent.*

Il est essentiel de ne pas oublier ces deux restrictions, si l'on veut éviter tout mécompte dans l'application des théorèmes généraux que nous allons énoncer et, en particulier, de la loi des phases.

(1) WILDER D. BANCROFT, *the Phase Rule*. Ithaca, 1897.

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA STATIQUE CHIMIQUE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES, MAINTENUS SOUS UNE PRESSION DONNÉE

§ 1. — *Définitions diverses.*

Prenons un système porté à la température T et soustrait à l'action de toute force extérieure autre qu'une pression normale et uniforme H . Négligeons les actions capillaires et supposons le système exclusivement composé de masses homogènes. Il peut arriver que deux de ces masses soient composées exactement des mêmes corps, pris dans le même état; qu'un élément de l'une soit identique à un élément égal de l'autre; on dit alors que ces deux masses correspondent à la même *phase*.

Par exemple, un mélange homogène se compose d'une seule phase, quel que soit le nombre des corps qu'il renferme; un système contenant de l'eau liquide et de la vapeur d'eau se compose de deux phases; il en est de même du système formé par un sel solide en présence d'une dissolution ou encore d'un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches inégalement concentrées; un système qui contient du carbonate de calcium, de la chaux, du gaz carbonique, est partagé en trois phases, et ainsi de suite.

Nous supposons que le système comprenne plusieurs phases en contact les unes avec les autres, chacune de ces phases étant elle-même représentée par une ou plusieurs masses homogènes.

Il peut arriver que les diverses modifications virtuelles dont un système est susceptible ne puissent faire varier ni la nature, ni la masse de chacun des corps qui composent une certaine phase; nous aurons

alors une *phase invariable*, qui ne jouera aucun rôle dans la statique chimique du système considéré et dont nous ferons abstraction dans les raisonnements qui vont suivre.

Nous supposons que le système étudié se compose de φ phases variables, que nous désignerons par les indices $\alpha, \beta, \dots, \varphi$; le nombre φ des phases variables en lesquelles le système est partagé est l'un des nombres qui le caractériseront au point de vue de la Mécanique chimique.

Considérons les divers corps simples qui entrent dans la composition du système; en général, la définition même du système entraîne certaines conditions qui ne permettent pas de choisir arbitrairement la masse de chacun de ces corps simples; si, par exemple, deux d'entre eux, A et B, ne figurent dans le système que sous forme d'une certaine combinaison définie les contenant tous deux, il suffira de connaître la masse du corps A dans le système pour connaître la masse du corps B. Dans un système formé d'eau et de vapeur d'eau, il suffit de connaître la masse de l'hydrogène pour connaître la masse de l'oxygène; dans un système formé de carbonate de calcium, de chaux et d'anhydride carbonique, il suffit de connaître la masse du carbone et la masse du calcium pour connaître la masse de l'oxygène.

Nous admettrons que l'on puisse trouver c corps, simples ou composés, qui jouissent des propriétés suivantes :

1° En prenant des masses arbitraires $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$, on forme un système de l'espèce que l'on étudie ;

2° Un système déterminé, de l'espèce que l'on étudie, correspond à un système de valeurs déterminées des masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$ des corps 1, 2, ..., c .

Les corps 1, 2, ..., c , se nomment les *composants indépendants des systèmes de l'espèce étudiée*.

Ainsi un système formé d'eau et de vapeur d'eau contient un seul composant indépendant, le corps H^2O ; un système formé de carbonate de calcium, de chaux et de gaz carbonique renferme deux composants indépendants, les corps CaO et CO^2 .

Dans certains cas, il est possible de choisir de plusieurs manières différentes les composants indépendants des systèmes d'une certaine espèce; il se peut que les systèmes d'une certaine espèce puissent être regardés comme formés ou bien par les composants indépendants 1, 2, ..., c ou bien par les composants indépendants $\alpha, \beta, \dots, \gamma$. Ainsi, en un système renfermant de l'acétate de sodium hydraté solide et une dissolution de ce corps, on peut regarder comme composants indépendants l'eau et l'acétate de sodium anhydre ou bien l'eau et l'acétate de sodium hydraté.

Si des masses données M_1, M_2, \dots, M_c des c composants indépendants d'un système peuvent être partagées en φ phases de telle manière que le système soit en état indifférent, on peut, d'une infinité de façons, les partager en φ phases, de telle sorte que chaque phase ait toujours la même composition et que sa masse seule change; les états, en nombre infini, que l'on obtient ainsi, forment une suite continue; ils sont tous indifférents.

La notion d'état indifférent a, comme nous l'allons voir, une grande importance pour la statique chimique des systèmes maintenus sous une pression donnée.

§ 3. — Conditions d'équilibre d'un système hétérogène, maintenu sous pression constante. — Loi des phases.

Considérons un système porté à la température T et maintenu sous la pression constante Π ; formé des composants indépendants 1, 2, ..., c , ce système est partagé en φ phases, $\alpha, \beta, \dots, \varphi$. Comme nous sommes convenus de négliger les actions capillaires, le potentiel thermodynamique H du système, sous la pression constante Π , à la température T , peut être pris selon la formule suivante :

$$(10) \quad H = H_\alpha + H_\beta + \dots + H_\varphi,$$

les fonctions $H_\alpha, H_\beta, \dots, H_\varphi$ pouvant être regardées comme étant, dans les mêmes conditions, les potentiels thermodynamiques respectifs des phases $\alpha, \beta, \dots, \varphi$.

La fonction H_α est une fonction homogène et du premier degré des masses $m_{a_\alpha}, m_{b_\alpha}, \dots, m_{k_\alpha}$; elle dépend, en outre, de Π et de T . Nous poserons

$$(11) \quad \frac{\partial H_\alpha}{\partial m_{a_\alpha}} = F_{a_\alpha}, \quad \frac{\partial H_\alpha}{\partial m_{b_\alpha}} = F_{b_\alpha}, \quad \dots, \quad \frac{\partial H_\alpha}{\partial m_{k_\alpha}} = F_{k_\alpha},$$

en sorte que, dans une modification virtuelle quelconque du système, H_α éprouvera une variation

$$(12) \quad \delta H_\alpha = F_{a_\alpha} \delta m_{a_\alpha} + F_{b_\alpha} \delta m_{b_\alpha} + F_{k_\alpha} \delta m_{k_\alpha}.$$

Les phases β, \dots, φ prêtent à des notations analogues.

c'est-à-dire, selon la dénomination introduite par M. J.-E. Trevor, un **SYSTÈME INVARIANT**.

Pour un tel système, le nombre (21) des équations (17) et (18) est égal au nombre (19) des variables (20); celles-ci sont donc, en général, déterminées, sans qu'il soit besoin de connaître les masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$ des composants indépendants qui forment le système.

La température, la pression, la composition de chaque phase, qui peuvent assurer l'équilibre d'un système invariant sont, en général, entièrement déterminées; elles sont indépendantes des masses des divers composants qui forment le système.

Les variables $r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}$, une fois déterminées, les variables $R_{1_\alpha}, R_{2_\alpha}, \dots, R_{c_\alpha}, \dots, R_{c_\varphi}$ sont déterminées sans ambiguïté par les égalités (23); mais les masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$ des composants indépendants étant supposées données, pour déterminer les φ masses $\mathfrak{M}_\alpha, \mathfrak{M}_\beta, \dots, \mathfrak{M}_\varphi$ des diverses phases, nous n'aurons que les $c = \varphi - 2$ équations (25). Donc :

La connaissance des masses des composants indépendants qui forment un système invariant ne suffit pas à fixer la masse de chacune des phases au moment de l'équilibre; en général, on peut choisir arbitrairement les masses de deux des phases, les masses des autres se trouvant alors déterminées.

Cette proposition précise et confirme ce que nous savions déjà : qu'un système invariant doit être, en général, dans un état indifférent.

Au cours du présent Ouvrage, nous avons rencontré de remarquables exemples de systèmes invariants; prenons, par exemple, l'eau sous les trois états : solide, liquide, vapeur; un seul composant se trouve partagé en trois phases, en sorte que l'on a $c = 1, \varphi = 3, v = 0$. Nous savons qu'il existe, en général, une seule température et une seule pression pour lesquelles le système puisse être en équilibre; ce sont la température et la pression du *triple point* (V. Tome II, p. 119).

Prenons également deux hydrates d'un même corps, une solution aqueuse de ce corps, et une atmosphère de vapeur d'eau; les deux sels solides, la solution et la vapeur, forment quatre phases : $\varphi = 4$; le système est constitué par deux composants indépendants, l'eau et le corps anhydre : $c = 2$; on a donc

$$v = c + 2 - \varphi = 0.$$

Le système ne peut être en équilibre que sous une pression déterminée et à une température déterminée; cette pression et cette tempé-

rature sont celles qui servent de coordonnées au *point quadruple* (V. Tome III, p. 283).

III. — SYSTÈMES UNIVARIANTS.

Passons au cas d'un SYSTÈME UNIVARIANT pour lequel

$$v = 1.$$

Pour un tel système, le nombre (21) des équations (17) et (18) est inférieur d'une unité au nombre (19) des variables (20). On obtient donc aisément les propositions suivantes :

Sous une pression arbitrairement donnée Π , un système univariant se trouve en équilibre à une température déterminée (POINT DE TRANSFORMATION sous la pression donnée), et la composition de chaque phase au moment de l'équilibre est également déterminée; ni cette température, ni cette composition, ne dépendent des masses des composants indépendants qui forment le système.

A une température arbitrairement donnée T , l'équilibre s'établit sous une pression déterminée Π (TENSION DE TRANSFORMATION à la température donnée) et la composition de chaque phase au moment de l'équilibre est également déterminée; ni cette pression, ni cette composition, ne dépendent des masses des composants indépendants qui forment le système.

Les variables $r_{a\alpha}, r_{b\alpha}, \dots, r_{k\alpha}, r_{k\varphi}$, une fois déterminées, les variables $R_{1\alpha}, R_{2\alpha}, \dots, R_{c\alpha}, \dots, R_{c\varphi}$, sont déterminées sans ambiguïté par les égalités (23); mais, les masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$, des composants indépendants étant supposées données, pour déterminer les φ masses $\mathfrak{M}_\alpha, \mathfrak{M}_\beta, \dots, \mathfrak{M}_\varphi$ des phases en lesquelles le système est partagé, nous n'aurons que les $c = \varphi - 1$ équations (23).

Donc, lorsque l'on se donne, outre l'une des deux quantités Π et T , les masses des composants indépendants qui forment le système, on ne fixe pas par là la masse de chacune des phases au moment de l'équilibre; en général, on peut choisir arbitrairement la masse de l'une des phases, les masses des autres se trouvant alors déterminées.

Nous savions déjà qu'un système univariant devait être en état indifférent.

Un système où un seul composant indépendant, l'eau, est partagé en deux phases, l'une liquide et l'autre gazeuse, est le type des systèmes univariants; le point d'ébullition sous une pression donnée est le type

des points de transformation; la tension de vapeur saturée à une température donnée est le type des tensions de transformation. Des propriétés analogues se retrouvent en des systèmes formés de deux composants partagés en trois phases; tel est, par exemple, un système formé de chaux et d'anhydride carbonique, partagé en trois phases: chaux, gaz carbonique, carbonate de calcium; ou bien un système formé de chlore et d'eau, partagé en trois phases: hydrate de chlore solide, solution aqueuse de chlore, mélange gazeux de chlore et de vapeur d'eau; ou bien encore un système formé d'éther et d'eau, partagé en trois phases: deux couches liquides de constitution différente et une vapeur mixte; en tous ces systèmes, l'équilibre a lieu, à chaque température, sous une pression qui dépend de la température seule.

Les systèmes univariants étant les seuls qui possèdent une tension de transformation déterminée à une température donnée et un point de transformation déterminé sous une pression donnée, c'est à eux et à eux seulement que l'on peut appliquer, d'une manière générale, la loi de G. Robin (Tome I, p. 158) et la loi de J. Moutier (Tome I, p. 191).

IV. — SYSTÈMES BIVARIANTS.

Un SYSTÈME BIVARIANT est celui pour lequel

$$v = 2.$$

Pour un tel système, le nombre (21) des équations (17) et (18) est inférieur de deux unités au nombre (19) des variables (20); si l'on se donne arbitrairement la pression Π et la température T , les autres variables (20) seront, en général, déterminées. D'où le théorème suivant :

Un système bivariant peut, en général, être mis en équilibre à une température arbitrairement donnée, sous une pression arbitrairement donnée; la composition qu'affectent, au moment de l'équilibre, les phases en lesquelles il est partagé est alors déterminée; elle ne dépend pas des masses des composants indépendants qui servent à former le système.

Les variables $r_{a_2}, r_{b_2}, \dots, r_{k_2}, \dots, r_{k_\varphi}$, une fois déterminées, les variables $R_{1_2}, R_{2_2}, \dots, R_{c_2}, \dots, R_{c_\varphi}$, sont déterminées, sans ambiguïté, par les égalités (23); les masses $\partial R_1, \partial R_2, \dots, \partial R_c$ des composants indépendants étant supposées données, pour déterminer les φ masses $\partial R_\alpha, \partial R_\beta, \dots, \partial R_\varphi$ des phases en lesquelles le système est partagé,

nous avons les $c = \varphi$ équations linéaires (23); en général, les masses $\partial\mathcal{N}_\alpha, \partial\mathcal{N}_\beta, \dots, \partial\mathcal{N}_\varphi$ seront déterminées; on peut donc énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'on se donne la température, la pression et les masses des composants indépendants qui forment un système bivariant, la masse de chacune des phases, au moment de l'équilibre, est, en général, déterminée.

Toutefois cette proposition souffre des exceptions. Les $c = \varphi$ équations (23) cesseront, en effet, de déterminer les masses $\partial\mathcal{N}_\alpha, \partial\mathcal{N}_\beta, \dots, \partial\mathcal{N}_\varphi$, si l'on a l'égalité

$$(27) \quad \begin{vmatrix} R_{1\alpha} & R_{1\beta} & \dots & R_{1\varphi} \\ R_{2\alpha} & R_{2\beta} & \dots & R_{2\varphi} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ R_{c\alpha} & R_{c\beta} & \dots & R_{c\varphi} \end{vmatrix} = 0.$$

Il est aisé de voir que, d'après cette condition, le système est dans un état indifférent; en effet, si l'on tient compte des égalités (24) et si l'on supprime le facteur

$$\frac{1}{\partial\mathcal{N}_\alpha \partial\mathcal{N}_\beta \dots \partial\mathcal{N}_\varphi}$$

qui ne peut être nul, la condition (27) se transforme en la condition

$$\begin{vmatrix} M_{1\alpha} & M_{1\beta} & \dots & M_{1\varphi} \\ M_{2\alpha} & M_{2\beta} & \dots & M_{2\varphi} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{c\alpha} & M_{c\beta} & \dots & M_{c\varphi} \end{vmatrix} = 0,$$

qui exprime que les équations (9) sont compatibles en $P_\alpha, P_\beta, \dots, P_\varphi$.

En vertu des égalités (23), la condition (27) devient une relation entre les $(k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi)$ variables $r_{a\alpha}, r_{b\alpha}, \dots, r_{k\alpha}, \dots, r_{k\varphi}$. Si l'on élimine ces variables entre l'équation (27) et les conditions d'équilibre (17) et (18) dont le nombre est, ici, $(k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi)$, on obtient une relation entre les deux seules variables Π et T , relation indépendante des masses $\partial\mathcal{N}_1, \partial\mathcal{N}_2, \dots, \partial\mathcal{N}_c$. D'où la proposition suivante :

La condition imposée à un système bivariant, que l'état d'équilibre de ce système soit, en même temps, un état indifférent, s'exprime par une relation entre la température et la pression, relation où ne figurent pas les masses des composants indépendants qui servent à former le système.

Aux Tomes III et IV du présent Ouvrage, nous avons principalement étudié des systèmes bivariants, où le nombre des phases est égal au nombre des composants indépendants; ainsi un système formé de sel et d'eau, partagé en deux phases : un sel solide, anhydre ou hydraté, et une solution aqueuse, est un système bivariant; il en est de même d'un système formé de deux fluides miscibles, séparés en deux couches de constitution différente.

Nous avons apporté une grande attention à l'étude des conditions dans lesquelles de semblables systèmes peuvent être, à la fois, en équilibre et en état indifférent.

Considérons, par exemple, le système bivariant formé par la solution aqueuse d'un corps anhydre et un hydrate solide de ce corps; l'état du système sera à la fois un état d'équilibre et un état indifférent, si la solution aqueuse saturée a même composition que l'hydrate; la température où cette égalité a lieu sous une pression donnée dépend de cette seule pression; c'est la *température de fusion aqueuse* de l'hydrate sous cette pression; nous avons vu quel rôle important jouait cette température, notamment dans les recherches de M. Bakhuis Roozboom (V. Tome III, p. 225 et p. 275).

Une solution aqueuse de deux sels mise en présence des cristaux de deux sels doubles, anhydres ou hydratés, formés par ces deux sels, nous fournit un système bivariant de trois composants partagé en trois phases. Un tel système peut, sous chaque pression, présenter une température indifférente (V. Tome III, p. 316).

Un système bivariant, formé par un mélange de liquides volatils et par la vapeur mixte qui le surmonte, est en état indifférent lorsque le liquide et la vapeur ont la même composition; si, sous une pression donnée, il existe une température où le système en équilibre offre cette propriété, cette température et cette pression sont liées par une équation qui est, dans le plan TOP , l'équation de la *ligne de Gibbs et de Konvalov* (V. Tome IV, p. 113).

V. — SYSTÈMES PLURIVARIANTS.

Nous donnerons le nom de SYSTÈMES PLURIVARIANTS aux systèmes pour lesquels v surpasse 2; nous poserons, pour ces systèmes,

$$v = 2 + p,$$

ce qui donnera, en vertu de l'égalité (26),

$$(28) \quad c = \varphi + p.$$

Entre les $(k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi + 2)$ variables (20), les conditions d'équilibre nous donnent seulement $(k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi - p)$ relations; nous pourrions donc, en général, choisir arbitrairement la pression Π , la température T , et p des variables $r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}$; les autres seront déterminées sans ambiguïté et il en sera de même de la composition de chacune des phases du système en équilibre.

Les φ masses $\mathfrak{M}_\alpha, \mathfrak{M}_\beta, \dots, \mathfrak{M}_\varphi$ des diverses phases doivent vérifier les c équations (25); cela ne sera possible, en général, que si p des équations (25) sont conséquences des $\varphi = c - p$ autres; cette condition s'exprime par p relations entre les quantités $R_{1_\alpha}, R_{2_\alpha}, \dots, R_{c_\alpha}, \dots, R_{c_\varphi}$ et les masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$ des composants indépendants; ou, ce qui revient au même d'après les égalités (23), entre les quantités $r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}$ et les masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$. Désignons ces relations par

$$(29) \quad \begin{cases} \delta_1(r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}, \mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c) = 0, \\ \delta_2(r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}, \mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c) = 0, \\ \dots \\ \delta_p(r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}, \mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c) = 0. \end{cases}$$

Entre les $(k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi)$ quantités

$$r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}$$

et les quantités

$$\Pi, T, \mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c,$$

nous avons les relations (17) et (18), dont le nombre (21) devient, en vertu de l'égalité (28),

$$k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi - p,$$

et les p relations (29); soit, en tout,

$$k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi$$

relations; les quantités

$$r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}$$

sont donc, en général, déterminées lorsque l'on se donne les valeurs des quantités

$$H, T, \partial\mathcal{R}_1, \partial\mathcal{R}_2, \dots, \partial\mathcal{R}_c.$$

D'où le théorème suivant :

Pour connaître la composition de chacune des phases d'un système plurivariant en équilibre, il est, en général, nécessaire et suffisant de connaître non seulement la température et la pression, mais encore les masses des composants indépendants qui forment le système.

En vertu des égalités (29), les c équations (25) se réduisent à

$$c - p = \varphi$$

équations distinctes ; $\partial\mathcal{R}_1, \partial\mathcal{R}_2, \dots, \partial\mathcal{R}_c$ étant des données, et les quantités $r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}$ étant déterminées comme nous venons de l'indiquer, les masses $\mathcal{R}_\alpha, \mathcal{R}_\beta, \dots, \mathcal{R}_\varphi$, seront déterminées par ces φ équations.

D'où le théorème suivant :

Lorsque l'on connaît la température, la pression et les masses des composants indépendants qui forment un système plurivariant, les masses des diverses phases qui composent ce système sont, en général, déterminées.

Ainsi se trouvent établies en toute rigueur les diverses propositions qui constituent les *Règles des Phases* de M. J.-Willard Gibbs.

Examinons les types les plus simples de systèmes plurivariants.

V, A. — SYSTÈMES TRIVARIANTS.

On a, ici, $p = 1$.

Nous avons eu occasion, au cours du présent Ouvrage, d'étudier un certain nombre de *systèmes trivariants* ; les exemples traités étaient fournis par des systèmes de *trois composants* partagés en *deux phases*.

De ce nombre est, en premier lieu, le système formé d'une solution aqueuse de deux sels en présence d'un sel simple ou double, hydraté ou non, mais de composition déterminée, précipité hors de cette solution. A ce cas nous avons consacré, au Livre VII, le § 1 du Chapitre VII (Tome III, p. 303). Lorsqu'on se donne la température et la pression, la composition de la dissolution capable de faire équilibre au sel solide n'est pas entièrement déterminée ; si l'on connaît, outre la température et la pression, l'une des concentrations s_1, s_2 de la dissolution, l'autre concentration est déterminée.

Si la dissolution est en présence de deux sels doubles, le nombre des phases en lesquelles le système est partagé est égal à trois; de trivariant, le système devient bivariant; c'est à l'étude de semblables systèmes bivariants que sont consacrés les §§ 2 et 3 du Chapitre cité; à chaque température et sous chaque pression, la dissolution en équilibre a une composition déterminée.

Enfin si le système renferme trois sels solides distincts, le système est partagé en quatre phases; de bivariant, il devient univariant; sous chaque pression, il y a une seule température (*point de transition*) où ce système puisse être en équilibre; nous avons consacré à l'étude de ce point de transition les §§ 4, 5 et 7 du Chapitre cité.

Une dissolution aqueuse de deux sels en présence d'un mélange isomorphe, anhydre ou hydraté, formé par ces deux sels, est encore un système de trois composants partagés en deux phases, c'est-à-dire un système trivariant. Nous avons étudié un semblable système aux §§ 1 et 2 du Livre VIII, Chapitre ix (Tome IV, p. 224). Nous avons vu que, sous une pression donnée et à une température donnée, les deux concentrations s_1 , s_2 , de la dissolution et les deux concentrations x_1 , x_2 du sel solide ne sont point entièrement déterminées; mais, si l'on se donne l'une de ces quatre concentrations, les trois autres sont déterminées.

S'il se forme deux dépôts solides distincts, soit parce que les deux sels sont isodimorphes (§ 3 du Chapitre cité), soit parce qu'ils peuvent former non seulement un mélange isomorphe, mais encore un sel double (§ 4 du Chapitre cité), le système est partagé en trois phases; il devient bivariant; à chaque température et sous chaque pression, la composition de chaque phase est entièrement déterminée.

Un mélange de trois substances, partagé en deux couches liquides, est encore un système trivariant; nous avons étudié de tels systèmes au Livre VIII, Chapitre v. § 4 (Tome IV, p. 167).

V, B. - SYSTÈMES QUADRIVARIANTS.

On a. ici, $p = 2$.

Jusqu'à ces derniers temps, on ne possédait presque aucune étude sur les *systèmes quadrivariants*; le seul travail de cette catégorie était celui que M. Löwenherz⁽¹⁾ avait fait sur les solutions aqueuses contenant à la fois du chlorure de magnésium, du sulfate de magné-

(1) LÖWENHERZ, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XIII, p. 439; 1894.

sium, et du sulfate de potassium, et sur les dépôts solides que peut fournir une semblable solution.

Cette étude a été reprise récemment par M. J.-H. Van t'Hoff et les chimistes de son École⁽¹⁾.

Les systèmes étudiés sont formés de quatre composants :

- L'eau, H^2O ,
- Le chlorure de magnésium, $MgCl^2$,
- Le sulfate de magnésium, $MgSO^4$,
- Le chlorure de potassium, KCl .

Les corps solides qu'il peut laisser déposer dans les conditions où il a été étudié, c'est-à-dire sous la pression atmosphérique et à la température de 15° , sont au nombre de sept, savoir :

Deux sels anhydres : KCl et K^2SO^4 ;

Trois sels hydratés : $MgSO^4, 7H^2O$, — $MgSO^4, 6H^2O$, — et $MgCl^2, 6H^2O$;

Et deux sels doubles : $K^2Mg, (SO^4)^2, 6H^2O$ (*Schönite*) — et $MgKCl^3, 6H^2O$ (*Carnallite*).

Toutes les fois que la dissolution se trouvera en présence de l'un de ces corps solides, le système de quatre composants sera partagé en deux phases et sera, par conséquent, **quadrivariant** ; la température 15° et la pression (1 atm.) étant **données**, la composition de la dissolution en équilibre ne sera **point connue** ; elle dépendra de deux indéterminées. Portons, par exemple, sur trois axes de coordonnées rectangulaires⁽²⁾, les concentrations s_1 du sel 1 (KCl), s_2 du sel 2 (K^2SO^4), s_3 du sel 3 ($MgSO^4$) ; deux de ces concentrations étant données, la troisième en résultera ; les compositions des dissolutions qui peuvent, à la température de 15° et sous la pression atmosphérique, être en équilibre avec une des phases solides énumérées, seront représentées par les divers points d'une surface ; à nos sept phases solides correspondront sept surfaces d'équilibre.

Si deux phases solides sont simultanément en présence de la dissolution, le système devient trivariant ; sous une pression donnée (1 atm.) et à une température donnée (15°), il suffira de connaître

(1) J.-H. VAN T'HOFF et W. MEYERHOFFER, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse des oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagens*, V ; *Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1897, p. 4019 ; — J.-H. VAN T'HOFF et P.-G. DUNNAN, *Id.*, VI ; *Ibid.*, p. 1146

(2) M. Löwenherz a adopté un mode de représentation plus compliqué ; le mode de représentation adopté par M. Van t'Hoff et les chimistes de son École diffère, au contraire, assez peu du précédent.

l'une des trois concentrations s_1, s_2, s_3 , pour que les deux autres se trouvent déterminées; les compositions des dissolutions susceptibles de demeurer en équilibre au contact de deux phases solides seront représentées par les divers points d'une ligne; cette ligne est l'intersection des deux surfaces qui représentent les compositions des dissolutions saturées de chacune de ces deux phases, prise isolément.

Si la dissolution est en présence de trois phases solides, le système est bivariant; sous une pression donnée (1 atm.) et à une température donnée (15°), la composition de la dissolution est déterminée; elle est représentée par un point, où viennent se rencontrer trois lignes; ces trois lignes représentent les compositions des dissolutions en équilibre avec deux quelconques de nos trois phases.

La figure géométrique qui représente tous les états d'équilibre de notre système quadrivariant sous une pression donnée et à une température donnée prête à des considérations analogues à celles que nous avons développées, au Livre VII, Chapitre VII (Tome III, p. 305) touchant la figure qui représente les états d'équilibre d'un système trivariant sous une pression donnée.

M. Van t'Hoff et les chimistes de son École ont étudié⁽¹⁾ des dissolutions où figurait un cinquième composant, le chlorure de sodium NaCl, que nous nommerons le sel 4 et dont nous désignerons la concentration par s_4 .

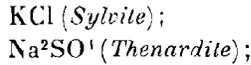
Si l'on plaçait une semblable dissolution en présence d'une seule phase solide, on aurait affaire à un système *quinqvariant* dont l'étude ne prêterait plus à la représentation géométrique précédente. Mais M. J.-H. Van t'Hoff, non content de fixer la pression (1 atm.) et la température (15°), impose à la dissolution la condition d'être constamment saturée de chlorure de sodium; il cherche alors dans quel cas elle peut être en équilibre avec un autre solide; en d'autres termes, il étudie cette dissolution, formée de cinq composants indépendants en présence de *deux phases solides*, dont une est toujours le chlorure de sodium; les trois concentrations s_1, s_2, s_3 , des composants KCl, K^2SO^4 , $MgSO^4$, peuvent servir de coordonnées à un point figuratif; les dissolutions capables d'être en équilibre, sous la pression de l'atmosphère et à la température de 15° avec deux phases solides dont l'une est le

(¹) J.-H. VAN T'HOFF et A.-P. SAUNDERS, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagens*, VII; *Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1898, p. 387. — J.-H. VAN T'HOFF et T. ESTREICHER ROZBIERSKI, *Id.*, VIII; *Ibid.*, 1898, p. 487. — J.-H. VAN T'HOFF et W. MEYERHOFFER, *Id.*, IX; *Ibid.*, 1898, p. 590.

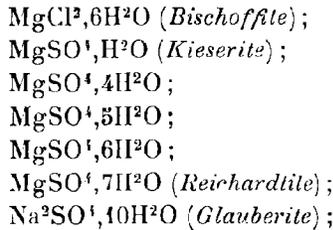
chlorure de sodium, seront représentées par les divers points d'une surface.

Les phases solides qui peuvent, dans ces conditions, s'associer au chlorure de sodium NaCl sont au nombre de dix-sept, savoir :

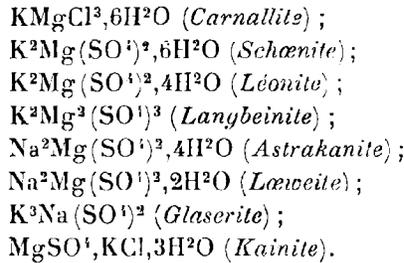
Deux sels anhydres :



Sept sels hydratés :



Et huit sels doubles :



§ 4. — *La composition d'un système en équilibre est déterminée sans ambiguïté.*

Les divers théorèmes que nous venons de démontrer parlent tous de *composition déterminée* des diverses phases du système ; en disant que la phase α a une composition déterminée, nous entendons dire que le système des rapports positifs

$$r_{a\alpha}, r_{b\alpha}, \dots, r_{h\alpha}$$

liés par la relation

$$r_{a\alpha} + r_{b\alpha} + \dots + r_{h\alpha} = 1,$$

admet des déterminations, en nombre limité ou illimité, *ne formant pas une suite continue*; mais nous n'entendons pas par là que ce nombre de déterminations se réduit à l'unité et que la composition de la phase α est *déterminée sans ambiguïté*; si l'on donnait ce dernier sens au mot *déterminé*, les théorèmes précédents deviendraient faux, en général. Il nous semble donc que le théorème suivant, vrai en toute rigueur, ajoute quelque chose à la connaissance, acquise par ce qui précède, des lois de la mécanique chimique :

Considérons un système chimique quelconque. Supposons que la température T, la pression P, et les masses m_1, m_2, \dots, m_c des composants indépendants aient des valeurs déterminées. Si le système est susceptible de deux états d'équilibre distincts et si ces deux états sont formés du même nombre de phases de même nature, chaque phase, en l'un des états d'équilibre, a la même composition que la phase de même nature, en l'autre état d'équilibre.

Soient $\alpha, \beta, \dots, \varphi$ les symboles des φ phases que l'on rencontre en chacun des deux états d'équilibre.

Soient

$$(30) \quad m_{a\alpha}, m_{b\alpha}, \dots, m_{k\alpha}$$

les valeurs des masses indépendantes qui, dans le premier état, composent la phase de nature α ; soient

$$(30 \text{ bis}) \quad m'_{a\alpha}, m'_{b\alpha}, \dots, m'_{k\alpha}$$

les valeurs des masses des mêmes corps qui, dans le second état, composent la phase de même nature.

Considérons une des fonctions F, la fonction $F_{a\alpha}$ par exemple; lorsque nous y donnerons aux masses $m_{a\alpha}, m_{b\alpha}, \dots, m_{k\alpha}$ les valeurs (30), nous la désignerons par $F_{a\alpha}$; lorsque nous y remplacerons ces mêmes masses par les valeurs (30 bis), nous la désignerons par $F'_{a\alpha}$; lorsqu'enfin nous y donnerons à ces mêmes masses des valeurs arbitraires

$$\mu_{a\alpha}, \mu_{b\alpha}, \dots, \mu_{k\alpha},$$

nous la désignerons par $\Phi_{a\alpha}$.

Ces notations fixées, nous savons que, pour que les masses (30) correspondent à un état d'équilibre du système, il faut et il suffit que l'on

Les égalités (33) et (37) entraînent les égalités

$$\frac{m'_{a\alpha}}{m_{a\alpha}} = \frac{m'_{b\alpha}}{m_{b\alpha}} = \dots = \frac{m'_{k\alpha}}{m_{k\alpha}},$$

$$\dots$$

$$\frac{m'_{a\varphi}}{m_{a\varphi}} = \frac{m'_{b\varphi}}{m_{b\varphi}} = \dots = \frac{m'_{k\varphi}}{m_{k\varphi}},$$

qui démontrent le théorème énoncé.

Ce premier théorème conduit immédiatement à cet autre :

Lorsqu'on se donne le nombre et la nature des phases en lesquelles un système est partagé, ainsi que la température, la pression, les masses des composants indépendants, pour que le système puisse présenter deux états d'équilibre distincts, il faut et il suffit que chacun de ces états soit un état indifférent.

§ 3. — *Stabilité de l'équilibre d'un système maintenu sous pression constante.*

Après avoir étudié de quelle manière est déterminé l'état d'équilibre d'un système porté à température constante et maintenu sous pression constante, examinons dans quelles conditions cet équilibre est stable.

L'équilibre du système sera stable s'il correspond à un minimum de la fonction H, où H et T sont regardés comme des constantes ; et comme l'égalité (13), condition d'équilibre du système, s'obtient en écrivant que l'on a

$$\delta H = 0$$

pour toutes les variations virtuelles qui laissent invariables la pression H et la température T, on sera assuré que l'équilibre du système est stable si l'on a, pour toutes ces modifications virtuelles,

$$\delta^2 H > 0.$$

Les variables

$$m_{a\alpha}, m_{b\alpha}, \dots, m_{k\alpha}, \dots, m_{k\varphi},$$

ne sont pas indépendantes ; elles sont liées par les relations (1), où $M_{1\alpha}, M_{2\alpha}, \dots, M_{c\alpha}, \dots, M_{c\varphi}$ sont censés remplacés par leurs valeurs (3) ; mais les relations ainsi obtenues étant linéaires en

$$m_{a\alpha}, m_{b\alpha}, \dots, m_{k\alpha}, \dots, m_{k\varphi},$$

on est en droit de poser

$$\begin{aligned} \delta^2 m_{a\alpha} &= 0, \delta^2 m_{b\alpha} = 0, \dots, \delta^2 m_{k\alpha} = 0, \\ \dots & \dots \\ \delta^2 m_{a\varphi} &= 0, \delta^2 m_{b\varphi} = 0, \dots, \delta^2 m_{k\varphi} = 0. \end{aligned}$$

On a alors, en vertu des égalités (10) et (12),

$$\begin{aligned} (38) \quad 2\delta^2 H &= \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial m_{a\alpha}} (\delta m_{a\alpha})^2 + \frac{\partial F_{b\alpha}}{\partial m_{b\alpha}} (\delta m_{b\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial m_{k\alpha}} (\delta m_{k\alpha})^2 \\ &+ \sum_{ij} \left(\frac{\partial F_{i\alpha}}{\partial m_{j\alpha}} + \frac{\partial F_{j\alpha}}{\partial m_{i\alpha}} \right) \delta m_{i\alpha} \delta m_{j\alpha} \\ &+ \text{etc.}, \end{aligned}$$

les symboles \sum_{ij} et + etc. ayant, dans cette égalité (38), le même sens que dans l'égalité (36).

Mais nous savons [Livre VI, Chapitre 1, (17) et (18), Tome III, p. 40], que l'on a l'inégalité

$$\begin{aligned} (39) \quad \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial m_{a\alpha}} (\delta m_{a\alpha})^2 + \frac{\partial F_{b\alpha}}{\partial m_{b\alpha}} (\delta m_{b\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial m_{k\alpha}} (\delta m_{k\alpha})^2 \\ + \sum_{ij} \left(\frac{\partial F_{i\alpha}}{\partial m_{j\alpha}} + \frac{\partial F_{j\alpha}}{\partial m_{i\alpha}} \right) \delta m_{j\alpha} \delta m_{i\alpha} > 0, \end{aligned}$$

à moins que l'on ait

$$\frac{\delta m_{a\alpha}}{m_{a\alpha}} = \frac{\delta m_{b\alpha}}{m_{b\alpha}} = \dots = \frac{\delta m_{k\alpha}}{m_{k\alpha}},$$

cas auquel, dans la condition (39), le signe d'inégalité doit être remplacé par le signe d'égalité.

L'égalité (38) nous enseigne alors que l'on a

$$(40) \quad \delta^2 H > 0,$$

à moins que l'on ait les égalités

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\delta m_{a\alpha}}{m_{a\alpha}} &= \frac{\delta m_{b\alpha}}{m_{b\alpha}} = \dots = \frac{\delta m_{k\alpha}}{m_{k\alpha}}, \\ \dots & \dots \\ \frac{\delta m_{a\varphi}}{m_{a\varphi}} &= \frac{\delta m_{b\varphi}}{m_{b\varphi}} = \dots = \frac{\delta m_{k\varphi}}{m_{k\varphi}}, \end{aligned} \right.$$

cas auquel l'inégalité (40) sera remplacée par l'égalité

$$(42) \quad \delta^2 H = 0.$$

Or, pour qu'il existe un système de valeurs de

$$\delta m_{a\alpha}, \delta m_{b\alpha}, \dots, \delta m_{k\alpha}, \dots, \delta m_{k\varphi}$$

vérifiant les égalités (41), équivalentes aux égalités 8), il faut et il suffit que le système soit dans un état indifférent; d'où le théorème suivant :

L'état d'équilibre d'un système hétérogène, maintenu à température constante et sous pression constante, est toujours un état d'équilibre stable, à moins que cet état d'équilibre ne soit, en même temps un état indifférent du système.

Lors même que l'état du système serait un état indifférent, l'inégalité (40) a encore lieu pour toutes les modifications virtuelles autres que celles qui vérifient les égalités (41), c'est-à-dire pour toutes les modifications virtuelles autres que celles qui laissent invariable la composition de chaque phase. On peut donc énoncer encore la proposition suivante :

Même dans le cas où l'état d'équilibre d'un système est un état indifférent, cet état d'équilibre est stable, pourvu que l'on exclue les modifications du système qui laissent invariable la composition de chaque phase.

Les considérations précédentes ne nous laissent donc en suspens que dans le cas où, l'état d'équilibre du système étant en même temps un état indifférent, la modification infiniment petite imposée au système laisse invariable la composition de chaque phase; mais la considération directe d'une semblable modification lève aisément notre doute. Nous avons vu, en effet, à la fin du § 2, que, lorsqu'un système est en état indifférent, on peut lui imposer une modification finie, qui laisse invariable la composition de chaque phase; qui, par conséquent, ne trouble pas l'équilibre, si l'état initial était un état d'équilibre. D'où la proposition suivante :

Lorsque l'état d'équilibre d'un système, maintenu à la température constante et sous pression constante, est, en même temps, un état indifférent, cet état d'équilibre, stable pour les modifications qui allèrent la composition de certaines phases, est indifférent pour les modifications qui laissent invariable la composition de chacune des phases.

fiées si l'on prend :

$$3 \quad \begin{cases} \delta m_{i\alpha} = P_{\alpha} m_{i\alpha}, \dots, \delta m_{k\alpha} = P_{\alpha} m_{k\alpha}, \\ \dots \\ \delta m_{i\varphi} = P_{\varphi} m_{i\varphi}, \dots, \delta m_{k\varphi} = P_{\varphi} m_{k\varphi}. \end{cases}$$

Reportons dans l'égalité 2) ces expressions particulières de $\delta m_{a\alpha}, \dots, \delta m_{k\alpha}, \delta m_{i\varphi}, \dots, \delta m_{k\varphi}$, et tenons compte des identités

$$\begin{aligned} m_{i\alpha} \frac{\partial F_{i\alpha}}{\partial m_{i\alpha}} + m_{l\alpha} \frac{\partial F_{l\alpha}}{\partial m_{i\alpha}} + \dots + m_{k\alpha} \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial m_{i\alpha}} &= 0, \\ \dots \\ m_{i\alpha} \frac{\partial F_{i\alpha}}{\partial m_{k\alpha}} + m_{l\alpha} \frac{\partial F_{l\alpha}}{\partial m_{k\alpha}} + \dots + m_{k\alpha} \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial m_{k\alpha}} &= 0, \\ \dots \\ m_{i\varphi} \frac{\partial F_{i\varphi}}{\partial m_{k\varphi}} + m_{l\varphi} \frac{\partial F_{l\varphi}}{\partial m_{k\varphi}} + \dots + m_{k\varphi} \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial m_{k\varphi}} &= 0. \end{aligned}$$

Nous obtenons l'égalité suivante

$$4 \quad \left[\begin{aligned} &\left(m_{a\alpha} \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial T} + \dots + m_{k\alpha} \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial T} \right) P_{\alpha} \\ &+ \dots \\ &+ \left(m_{a\varphi} \frac{\partial F_{a\varphi}}{\partial T} + \dots + m_{k\varphi} \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial T} \right) P_{\varphi} \end{aligned} \right] dT \\ + \left[\begin{aligned} &\left(m_{a\alpha} \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial \Pi} + \dots + m_{k\alpha} \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial \Pi} \right) P_{\alpha} \\ &+ \dots \\ &+ \left(m_{a\varphi} \frac{\partial F_{a\varphi}}{\partial \Pi} + \dots + m_{k\varphi} \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial \Pi} \right) P_{\varphi} \end{aligned} \right] d\Pi = 0.$$

Nous allons interpréter la signification des coefficients de dT et de $d\Pi$ dans l'égalité (4).

Le système considéré a une entropie S ; il occupe un volume V ; en gardant les notations du Chapitre précédent, on a

$$(5) \quad V = \frac{\partial H}{\partial \Pi} = \frac{\partial H_{\alpha}}{\partial \Pi} + \dots + \frac{\partial H_{\varphi}}{\partial \Pi},$$

$$(6) \quad -ES = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial H_{\alpha}}{\partial T} + \dots + \frac{\partial H_{\varphi}}{\partial T}.$$

Imaginons que ce système éprouve, à température constante et sous pression constante, une modification virtuelle quelconque $\varepsilon m_{a\alpha}, \dots, \varepsilon m_{k\alpha}, \dots, \varepsilon m_{a\varphi}, \dots, \varepsilon m_{k\varphi}$. Le volume V et l'entropie S augmentent de $\delta V, \varepsilon S$, et l'on a, d'après les égalités (5) et (6),

$$\begin{aligned} \delta V &= \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial \Pi} \varepsilon m_{a\alpha} + \dots + \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial \Pi} \varepsilon m_{k\alpha} + \dots + \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial \Pi} \varepsilon m_{k\varphi}, \\ -E\varepsilon S &= \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial T} \varepsilon m_{a\alpha} + \dots + \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial T} \varepsilon m_{k\alpha} + \dots + \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial T} \varepsilon m_{k\varphi}. \end{aligned}$$

Supposons, en particulier, que la modification virtuelle considérée soit la modification définie par les égalités (3), c'est-à-dire une modification laissant invariable la composition de chacune des φ phases en lesquelles le système est partagé; nous aurons alors

$$\begin{aligned} (7) \quad \delta V &= \left(m_{a\alpha} \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial \Pi} + \dots + m_{k\alpha} \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial \Pi} \right) P_{\alpha} \\ &+ \dots \\ &+ \left(m_{a\varphi} \frac{\partial F_{a\varphi}}{\partial \Pi} + \dots + m_{k\varphi} \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial \Pi} \right) P_{\varphi}, \\ (8) \quad -E\varepsilon S &= \left(m_{a\alpha} \frac{\partial F_{a\alpha}}{\partial T} + \dots + m_{k\alpha} \frac{\partial F_{k\alpha}}{\partial T} \right) P_{\alpha} \\ &+ \dots \\ &+ \left(m_{a\varphi} \frac{\partial F_{a\varphi}}{\partial T} + \dots + m_{k\varphi} \frac{\partial F_{k\varphi}}{\partial T} \right) P_{\varphi} \end{aligned}$$

et l'égalité (4) devient

$$(9) \quad \delta V d\Pi = E\varepsilon S dT.$$

Mais la modification virtuelle considérée est réversible.

Si l'on désigne par εL la quantité de chaleur qu'elle dégage, on a

$$\varepsilon L + T\varepsilon S = 0$$

et l'égalité (9) devient

$$(10) \quad \varepsilon L = -\frac{T}{E} \varepsilon V \frac{d\Pi}{dT}.$$

Dans cette égalité, nous reconnaissons sans peine la généralisation de l'équation célèbre de Clapeyron et de Clausius, rencontrée, pour la première fois, en étudiant le plus simple des systèmes univariants, le système formé par un liquide et sa vapeur. Nous avons déjà eu occa-

sion d'étendre cette relation non seulement aux systèmes univariants simples étudiés aux Livres III et IV, mais encore à certains systèmes univariants plus compliqués. Par exemple, cette relation s'applique à un système formé de deux composants : palladium et hydrogène, partagé entre trois phases : deux espèces de palladium hydrogéné et une atmosphère d'hydrogène Livre VIII, Chapitre VII, § 3 ; Tome IV, p. 221). Cette relation s'applique encore à un système de trois composants : eau et deux sels, partagé en quatre phases : dissolution et trois sels solides ; elle régit les variations du point de transition avec la pression (Livre VII, Chapitre VII, § 7 ; Tome III, p. 370).

§ 2. — *Théorie générale des points de transition.*

Considérons un système formé de c composants indépendants et supposons-le susceptible de se partager en

$$(II) \quad \varphi = c + 2$$

phases distinctes. Si nous supposons les φ phases présentes à la fois, nous avons affaire à un système invariant ; ce système ne peut être en équilibre qu'à une certaine température Θ , sous une certaine pression \mathcal{Q} , et pour une composition bien déterminée de chacune des φ phases. Soit $\tilde{\epsilon}$ le point de coordonnées Θ, \mathcal{Q} dans le plan TOII.

Si le point figuratif de l'état du système se trouve hors du point $\tilde{\epsilon}$, le système ne pourra être en équilibre tant que l'une au moins des φ phases n'aura pas disparu ; cherchons, par exemple, les conditions d'équilibre du système où nous supposons présentes toutes les phases possibles, sauf la phase α .

Nous pouvons évidemment énoncer de la manière suivante les conditions d'équilibre de notre système :

1° Le système remplit les conditions d'équilibre que l'on obtiendrait en regardant l'existence de la phase α comme inconcevable ;

2° La formation, au sein du système, d'une masse infiniment petite de la phase α est un phénomène impossible.

Or les premières conditions d'équilibre nous sont connues ; du moment que nous regardons l'existence de la phase α comme inconcevable, nous avons affaire à un système formé de c composants indépendants et de $(c + 1)$ phases, c'est-à-dire à un système univariant ; pour l'équilibre d'un tel système, il faut et il suffit qu'à chaque tempé-

ature T la pression ait une valeur bien déterminée

$$(12) \quad \Pi = p_{\alpha}(T)$$

et chaque phase une composition bien déterminée. Dans le plan $TO\Pi$, l'équation (12) représente une courbe bien déterminée C_{α} ; il est d'ailleurs évident que la courbe C_{α} passe au point ζ ; en ce point, en effet, les phases $\alpha, \beta, \dots, \varphi$, peuvent subsister en équilibre au contact l'une de l'autre; il en est *a fortiori* de même des seules phases β, \dots, φ .

Ainsi, pour l'équilibre du système d'où la phase α est exclue, il faut que le point figuratif (T, Π) se trouve sur la courbe C_{α} , définie par l'égalité (12); mais il n'est pas certain que tout point (T, Π) de cette courbe corresponde à un état d'équilibre du système privé de la phase α , car il reste à tenir compte de la seconde condition d'équilibre.

Imaginons donc qu'une masse infiniment petite δM_{α} de la phase α prenne naissance aux dépens des phases β, \dots, φ , déjà en équilibre entre elles; la masse δM_{α} contient des masses $\delta m_{a_{\alpha}}, \dots, \delta m_{k_{\alpha}}$ des composants indépendants de la phase α ; la modification étant accomplie sous pression constante et à température constante, le potentiel thermodynamique du système éprouve un accroissement

$$(13) \quad \delta H = \Pi_{\alpha}(\delta m_{a_{\alpha}}, \dots, \delta m_{k_{\alpha}}, p_{\alpha}, T) \\ + \delta H_{\beta} + \dots + \delta H_{\varphi}.$$

Le phénomène considéré sera impossible si l'on a

$$(14) \quad \delta H \geq 0.$$

Il se peut fort bien que la connaissance des masses $\delta m_{a_{\alpha}}, \dots, \delta m_{k_{\alpha}}$ qui forment la nouvelle phase α ne suffise pas à déterminer sans ambiguïté les variations correspondantes $\delta m_{a_{\beta}}, \dots, \delta m_{k_{\beta}}, \dots, \delta m_{a_{\varphi}}, \dots, \delta m_{k_{\varphi}}$, des masses qui composent les phases préexistantes β, \dots, φ du système; si nous considérons, par exemple, le cas très simple où une masse infiniment petite de glace prend naissance au sein d'un système où préexistent de l'eau liquide et de la vapeur d'eau, la particule de glace peut être formée ou entièrement aux dépens de l'eau liquide, ou entièrement aux dépens de la vapeur, ou enfin en partie aux dépens de l'une, en partie aux dépens de l'autre.

Imaginons donc qu'à un même système de valeurs de $\delta m_{a_{\alpha}}, \dots, \delta m_{k_{\alpha}}$, puisse correspondre soit le système de variations

$$\delta m_{a_{\beta}}, \dots, \delta m_{k_{\beta}}, \dots, \delta m_{a_{\varphi}}, \dots, \delta m_{k_{\varphi}},$$

soit le système de variations

$$\delta' m_{a\beta}, \dots, \delta' m_{k\beta}, \dots, \delta' m_{a\varphi}, \dots, \delta' m_{k\varphi}.$$

Je dis que nous aurons

$$(15) \quad \delta H_\beta + \dots + \delta H_\varphi = \delta' H_\beta + \dots + \delta' H_\varphi.$$

Il est clair, en effet, que nous aurons une variation virtuelle du système formé des phases β, \dots, φ , si, sans production d'aucune trace de la phase α , nous prenons les variations

$$\begin{aligned} \delta'' m_{a\beta} &= \delta' m_{a\beta} - \delta m_{a\beta}, \dots, \delta'' m_{k\beta} = \delta' m_{k\beta} - \delta m_{k\beta}, \\ \delta'' m_{a\varphi} &= \delta' m_{a\varphi} - \delta m_{a\varphi}, \dots, \delta'' m_{k\varphi} = \delta' m_{k\varphi} - \delta m_{k\varphi}. \end{aligned}$$

Or, les phases β, \dots, φ étant en équilibre entre elles, nous devons avoir, pour cette modification,

$$\delta'' H_\beta + \dots + \delta'' H_\varphi = 0.$$

Mais on a évidemment

$$\delta'' H_\beta = \delta' H_\beta - \delta H_\beta, \dots, \delta'' H_\varphi = \delta' H_\varphi - \delta H_\varphi,$$

en sorte que l'égalité (15) est justifiée.

Cette proposition nous montre que, pour former le second membre de l'égalité (13), nous pourrions toujours prendre des expressions de la forme

$$(1) \quad \begin{cases} \delta m_{a\beta} = \Lambda_{a\beta} \delta m_{a\alpha} + \dots + K_{a\beta} \delta m_{k\alpha}, \\ \delta m_{k\beta} = \Lambda_{k\beta} \delta m_{a\alpha} + \dots + K_{k\beta} \delta m_{k\alpha}, \\ \delta m_{k\varphi} = \Lambda_{k\varphi} \delta m_{a\alpha} + \dots + K_{k\varphi} \delta m_{k\alpha}, \end{cases}$$

les coefficients Λ, \dots, K , étant déterminés sans ambiguïté.

Si l'on observe alors

1° Que l'on a

$$\begin{aligned} \delta H_\beta &= F_{a\beta} \delta m_{a\beta} + \dots + F_{k\beta} \delta m_{k\beta}, \\ \delta H_\varphi &= F_{a\varphi} \delta m_{a\varphi} + \dots + F_{k\varphi} \delta m_{k\varphi}; \end{aligned}$$

2° Que chacune des fonctions F dépend uniquement de la température, de la pression et de la composition de la phase à laquelle elle se rapporte ;

3° Que la pression est égale à $p_x(T)$;

4° Que chacune des phases β, \dots, φ , supposées en équilibre entre elles, a, à chaque température T , une composition déterminée ;

On voit que l'on peut écrire, au lieu de l'égalité (13),

$$(17) \quad \delta H = \Pi_x [\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}, p_x(T), T] \\ + D_{a_x}(T) \delta m_{a_x} + \dots + D_{k_x}(T) \delta m_{k_x},$$

$D_{a_x}(T), \dots, D_{k_x}(T)$ étant des fonctions bien déterminées de T .

δH est, on le voit, une fonction homogène et de degré 1 des masses $\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}$; le rapport $\frac{\delta H}{\delta \Pi_x}$ dépend des valeurs relatives de ces masses ; pour savoir comment il en dépend, nous allons supposer que, laissant $\delta \Pi_x$ invariable, nous faisons varier $\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}$; les variations de ces quantités seront, dès lors, assujetties aux relations

$$(18) \quad \delta^2 m_{a_x} + \dots + \delta^2 m_{k_x} = 0, \\ (19) \quad \delta^3 m_{a_x} + \dots + \delta^3 m_{k_x} = 0, \\ \dots \dots \dots ;$$

et nous allons étudier les variations de δH .

Nous avons, en premier lieu,

$$(20) \quad \delta^2 H = [F_{a_x}(\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}, p_x, T) + D_{a_x}(T)] \delta^2 m_{a_x} \\ + \dots \dots \dots \\ + [F_{k_x}(\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}, p_x, T) + D_{k_x}(T)] \delta^2 m_{k_x}.$$

En vertu de l'égalité (18), pour que l'on ait

$$(21) \quad \delta^2 H = 0,$$

il faut et il suffit que l'on ait

$$(22) \quad F_{a_x}[\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}, p_x(T), T] + D_{a_x}(T) \\ = \dots \dots \dots \\ = F_{k_x}[\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}, p_x(T), T] + D_{k_x}(T).$$

Si l'on observe que les fonctions F_{a_x}, \dots, F_{k_x} sont des fonctions homogènes et du degré 0 de $\delta m_{a_x}, \dots, \delta m_{k_x}$, on voit qu'à chaque tem-

cette phase α croissent respectivement de dm_{a_α} , ..., dm_{k_α} aux dépens des autres phases β , ..., φ . Le potentiel thermodynamique H subit un accroissement

$$dH = F_{a_\alpha} dm_{a_\alpha} + F_{b_\alpha} dm_{b_\alpha} + \dots + F_{k_\alpha} dm_{k_\alpha} + D_{a_\alpha} dm_{a_\alpha} + D_{b_\alpha} dm_{b_\alpha} + \dots + D_{k_\alpha} dm_{k_\alpha}.$$

Les égalités (27) expriment que cet accroissement est égal à 0, quels que soient dm_{a_α} , dm_{b_α} , ..., dm_{k_α} ou, en d'autres termes, que la phase α est en équilibre avec les phases β , ..., φ , lesquelles sont déjà en équilibre entre elles; or cela n'est possible que si la température T a la valeur Θ . Ainsi, pour que la condition (26) se transforme en égalité, il faut et il suffit que la température T ait la valeur Θ ; hors ce cas, le signe d'inégalité doit seul être conservé dans la condition (26).

Cela peut encore s'exprimer d'une autre manière.

Si, au premier membre de la condition (26), nous substituons à δm_{a_α} , ..., δm_{k_α} un système de valeurs vérifiant les équations (22), ce premier membre devient une fonction $\Delta(T)$ de la seule variable T ; la fonction $\Delta(T)$ ne s'annule que pour $T = \Theta$; pour qu'un système d'où la phase α est absente puisse être en équilibre à la température T , différente de Θ , il faut et il suffit que l'on ait :

1° Les conditions qui expriment que les phases β , ..., φ , sont en équilibre entre elles ;

2° L'inégalité

$$(28) \quad \Delta(T) > 0.$$

Il est clair que le point $\tau [T = \Theta, H = p_\alpha(\Theta) = \varphi]$ partage la ligne C_α en deux portions : l'une, le long de laquelle $\Delta(T)$ est positif; l'autre, le long de laquelle $\Delta(T)$ est négatif; seuls, les points de la première partie de la courbe C_α correspondent à des états de véritable équilibre d'un système qui ne renferme pas la phase α .

Comment distinguerons-nous la portion de la ligne C_α le long de laquelle $\Delta(T)$ est positif?

$\Delta(T)$ ne pouvant changer de signe que lorsque T traverse la valeur Θ , il nous suffira de déterminer le signe, pour $T = \Theta$, de $\frac{d\Delta(T)}{dT}$. La portion de la ligne C_α , dont les points représentent des états de véritable équilibre d'un système d'où la phase α a été exclue est la portion le long de laquelle $(T - \Theta)$ a le signe de $\left[\frac{d\Delta(T)}{dT} \right]_{T=\Theta}$.

Le point \bar{c} est ainsi le point de rencontre de φ courbes de transformation $C_\alpha, C_\beta, \dots, C_\varphi$, définies respectivement par les équations

$$\begin{aligned} \Pi &= p_\alpha(T), \\ \Pi &= p_\beta(T), \\ &\dots \\ \Pi &= p_\varphi(T). \end{aligned}$$

Le point \bar{c} divise chacune de ces courbes en deux parties; chaque point de l'une de ces parties correspond à un état d'équilibre du système partagé en $(\varphi - 1)$ phases, la phase de même indice que la courbe étant exclue; les points de l'autre partie ne correspondent à aucun équilibre possible, du moins sans intervention de phénomènes de faux équilibre, réel ou apparent.

Un système où un composé chimique défini peut se présenter sous les trois états solide, liquide et gazeux, nous offre l'exemple d'un système où *un seul* composant indépendant ($c = 1$) peut être partagé en *trois* phases ($\varphi = c + 2$); à chaque groupement des trois phases deux à deux, correspond une courbe de transformation; ces trois courbes de transformation se coupent en un *point triple*, qui est en même temps un *point de transition*; au Livre III, Chapitre v (Tome II, p. 93), nous avons étudié en détail les propriétés de ce point.

Considérons une atmosphère de gaz, une solution aqueuse de ce gaz et deux hydrates solides distincts de ce gaz; *deux* composants indépendants, le gaz et l'eau, ($c = 2$) sont susceptibles d'être partagés en *quatre* phases ($\varphi = c + 2$); quatre courbes de transformation se coupent en un *point quadruple*, qui est, en même temps, un *point de transition*; au Livre VII, Chapitre vi, § 2 (Tome III, p. 280), nous avons fait une étude minutieuse de ce point quadruple; ce que nous en avons dit s'applique sans peine à tout point quadruple où deux composants indépendants se partagent en quatre phases ainsi constituées:

- 1° Une phase gazeuse de composition définie;
- 2° et 3° Deux phases solides de composition définie;
- 4° Un mélange liquide.

Tel est un système dont les composants indépendants sont le chlorure de calcium et l'eau, qui se partage en les quatre phases suivantes:

- 1° De la vapeur d'eau;
- 2° et 3° Deux hydrates solides de chlorure de calcium;
- 4° Une solution aqueuse de chlorure de calcium.

Tel est encore un système dont les composants indépendants sont le

bromure d'ammonium et l'ammoniaque, et qui se partage en quatre phases :

- 1° Du gaz ammoniac ;
- 2° et 3° Deux bromures d'ammonium ammoniacaux ;
- 4° Un mélange liquide de bromure d'ammonium et d'ammoniaque.

Mais d'autres types de points quadruples se peuvent rencontrer ; c'est ainsi qu'au lieu d'avoir affaire à un gaz de composition déterminée, on peut avoir affaire à un mélange gazeux ; en toute rigueur, cette circonstance se présente déjà dans le premier cas que nous avons cité, l'acide bromhydrique étant mélangé d'une petite quantité de vapeur d'eau, dont, par approximation, nous avons négligé la présence ; mais, dans bien des cas, les deux gaz mélangés sont en proportions comparables, en sorte qu'une approximation de ce genre ne serait plus de mise ; tels sont plusieurs des cas rencontrés, dans ses recherches, par M. H.-W. Bakhuis Roozboom, cas qui sont ainsi caractérisés :

- 1° Un gaz mixte ;
- 2° Un mélange liquide ;
- 3° et 4° Deux solides de composition déterminée.

Voici les éléments (\mathcal{C} et \mathcal{Q}) qui correspondent à quelques points quadruples de ce genre ; S_1 , S_2 , désignent les deux phases solides :

S_1	S_2	$\mathcal{C} - 273^\circ$	\mathcal{Q}	OBSERVATEURS
Glace	$SO_2, 7H_2O$	— 2°,6	241 millim.	B. Roozboom (1)
Glace	$Cl_2, 8H_2O$	— 0,24	244 »	»
Glace	$Br_2, 10H_2O$	— 0,3	43 »	»
$HBr, 2H_2O$	HBr, H_2O	— 15,5	2,5 atm.	»
Iode solide	ICl_α	7,9	11 millim.	W. Stortenbeker (2)
ICl_α	ICl^3	22,7	42 »	»
ICl^3	Chlore solide	— 102	< 4 atm.	»

M. Bakhuis Roozboom (3) a rencontré un autre type de points quadruples ; les quatre phases possibles sont ici les suivantes :

- 1° Un mélange gazeux ;
- 2° et 3° Deux mélanges liquides de composition différente ;
- 4° Un solide de composition déterminée.

(1) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. II, p. 449; 1888.

(2) STORTENBEKER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. III, p. 41; 1889. — *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, vol. VI; 1888.

(3) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. II, p. 477; 1888.

Ce type se présente lorsqu'une atmosphère formée d'un gaz et de vapeur d'eau peut se trouver au contact d'un hydrate solide du gaz, et de deux solutions aqueuses de ce gaz, l'une riche en eau, et l'autre pauvre; M. Bakhuis Roozboom l'a rencontré en étudiant la formation des hydrates $\text{SO}^27\text{H}^2\text{O}$, $\text{Cl}^28\text{H}^2\text{O}$, $\text{Br}^210\text{H}^2\text{O}$, HBrH^2O , HClH^2O . C'est seulement dans le premier cas qu'ont été tracées les quatre courbes de transformation qui se coupent au point quadruple; ces courbes ont la disposition que représente la figure 64; S désigne la phase solide, G la phase gazeuse, L_1 le liquide pauvre en acide sulfureux, L_2 le liquide riche en acide sulfureux.

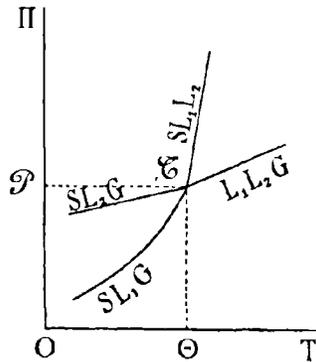


FIG. 64.

Supposons qu'un système, formé de *trois* composants indépendants ($c = 3$) puisse se partager en *cinq* phases distinctes ($\varphi = c + 2$); à chacun des groupements de quatre phases correspondra une *courbe de transformation*; les cinq courbes de transformation se couperont en un *point quintuple* qui sera, en même temps, un *point de transition*.

Prenons, par exemple, un système qui admet, pour composants indépendants, l'eau et deux sels distincts; supposons que ce système puisse se partager en cinq phases qui sont les suivantes :

- 1° De la vapeur d'eau;
- 2° Une solution aqueuse des deux sels;
- 3° Trois sels doubles distincts.

Il est entendu, d'ailleurs, que chacun de ces sels doubles peut, en particulier, être un sel simple et que l'un d'entre eux peut se réduire à n'être que de la glace.

Les cinq phases ne pourront coexister en équilibre qu'au point quintuple; celui-ci représente donc, sous la pression Q , le point de transition, tel qu'il a été défini au Livre VII, Chapitre VII (Tome III, p. 345).

M. Bakhuis Roozboom a montré ⁽¹⁾ comment devaient être disposées les cinq courbes de transformation au voisinage de deux points quintuples remarquables : le point quintuple de l'astrakanite et le point quintuple de l'acétate cupri-calcique.

A la température de 22°, peuvent coexister :

- 1° La vapeur d'eau V ;
- 2° Un mélange liquide L, formé d'eau, de sulfate de magnésium et de sulfate de sodium ;
- 3° Des cristaux N de sulfate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- 4° Des cristaux M de sulfate de magnésium hydraté $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- 5° Des cristaux d'astrakanite A, dont la formule est $\text{Na}^2\text{MgS}^2\text{O}^8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les cinq courbes de transformation ont la disposition marquée par la figure 65.

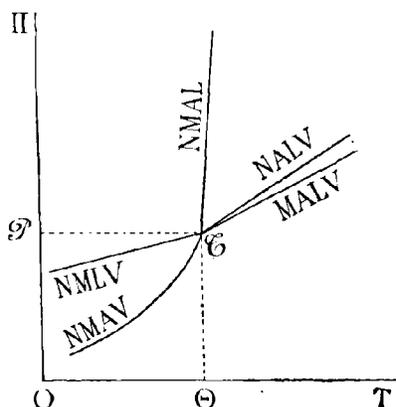


FIG. 65.

A une température voisine de 76°, peuvent coexister :

- 1° La vapeur d'eau V ;
- 2° Un mélange liquide L, formé d'eau, d'acétate de cuivre et d'acétate de calcium ;
- 3° Des cristaux C_1 d'acétate cuivrique $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 4° Des cristaux C_2 d'acétate calcique $\text{Ca}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 5° Des cristaux D d'acétate double $\text{CuCa}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les cinq courbes de transformation ont la disposition représentée en la figure 66.

⁽¹⁾ BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI, p. 333 ; 1888. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. II, p. 517 ; 1888.

Tous les points de transition sous pression constante que nous avons rencontrés dans l'étude des sels doubles correspondent ainsi à des points quintuples lorsqu'on envisage l'équilibre de chaque système en présence de la vapeur d'eau qu'il est susceptible d'émettre; tous ces points quintuples correspondent à une phase gazeuse de composition déterminée, à trois solides de composition définie, et enfin à un liquide mixte.

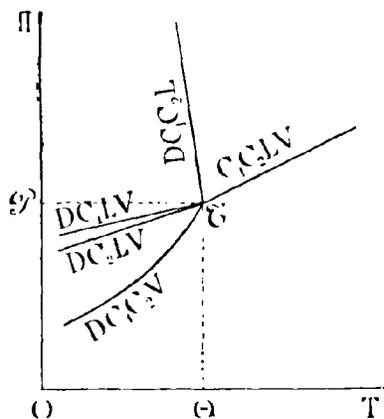


FIG. 66.

Mais on peut trouver d'autres types de points quintuples; M. Wilder D. Bancroft, qui a consacré plusieurs mémoires⁽¹⁾ à l'étude des systèmes formés de trois composants indépendants, a décrit et classé un grand nombre de points quintuples possibles.

Récemment, M. Schreinemakers⁽²⁾ a étudié un système formé de trois composants indépendants: l'eau, l'éther, le succinonitrile; ce système lui a permis de reconnaître l'existence de trois points quintuples différents:

A — 16° environ, se trouve un premier point quintuple où coexistent :

- 1° Une vapeur mixte;
- 2° Un liquide mixte;

(1) W.-D. BANCROFT, *On ternary mixtures*, I (*Physical Review*, vol. III, p. 21, p. 114 et p. 193; 1895); — II (*Physical Review*, vol. IV, p. 34; 1896); — III (*Journal of Physical Chemistry*, vol. I, p. 760; 1897). — *On quintuple points* (*Journal of Physical Chemistry*, vol. I, p. 337; 1897). — *A triangular diagram* (*ibid.*, vol. I, p. 403; 1897). — *Two liquid phases* (*ibid.*, vol. I, p. 414 et p. 647; 1897).

(2) SCHREINEMAKERS, *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 27 nov. 1897. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXV, p. 543; 1898.

- 3° De la glace ;
- 4° De l'éther solide ;
- 5° Du succinonitrile solide.

A — 4°,5 on rencontre un second point quintuple où coexistent :

- 1° Une vapeur mixte ;
- 2° Un liquide mixte riche en eau ;
- 3° Un liquide mixte riche en éther ;
- 4° De la glace ;
- 5° Du succinonitrile solide.

Enfin, à + 1°,2, se trouve un troisième point quintuple où coexistent :

- 1° Une vapeur mixte ;
- 2° Un liquide mixte riche en eau ;
- 3° Un liquide mixte riche en éther ;
- 4° Un liquide mixte riche en succinonitrile ;
- 5° Du succinonitrile solide.

On voit que ces trois points quintuples appartiennent à trois types différents ; le dernier est particulièrement remarquable par la coexistence de trois phases liquides.

L'idée de point multiple et de point de transition a été particulièrement développée par M. H.-W. Bakhuis Roozboom (1).

§ 3. — Du point indifférent en un système bivariant.

Lorsqu'un système est formé d'un certain nombre de composants indépendants répartis en un nombre égal de phases, la composition de chacune des phases est *déterminée* lorsqu'on se donne la pression Π et la température T ; en disant qu'elle est déterminée, nous entendons dire qu'entre la pression Π , la température T et les variables qui fixent la composition de chaque phase, il existe un nombre de relations égal au nombre de ces dernières variables ; mais une telle détermination n'exclut pas l'ambiguïté.

Nous savons que l'ambiguïté est exclue, si nous nous donnons, outre la température T , la masse totale de chacun des composants indépendants que renferme le système. Mais qu'arrive-t-il dans le cas où ces masses sont laissées indéterminées ?

(1) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, vol. V, p. 393, et vol. VI, p. 304 ; 1888.

Nous ne traiterons ici la question que dans le cas où *les composants indépendants du système tout entier sont en même temps les composants indépendants de chacune des phases en lesquelles le système est divisé.*

En outre, pour éviter des complications d'écriture, nous supposerons que le système soit formé de trois composants, distribués en trois phases; mais on reconnaîtra sans peine que la méthode suivie est entièrement générale et s'applique, quel que soit le nombre des composants distribués en un nombre égal de phases.

Imaginons qu'une phase se compose de masses m_0, m_1, m_2 , des trois composants indépendants 0, 1, 2. Posons

$$s_1 = \frac{m_1}{m_0}, \quad s_2 = \frac{m_2}{m_0}.$$

Les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 0, 1, 2, dans le mélange considéré peuvent être désignées par

$$\begin{aligned} f_0(s_1, s_2, \Pi, T), \\ f_1(s_1, s_2, \Pi, T), \\ f_2(s_1, s_2, \Pi, T). \end{aligned}$$

Nous aurons alors [Livre VII, Chapitre VII, égalités (3); Tome III, p. 306] l'identité

$$(29) \quad \frac{\partial f_1}{\partial s_2} = \frac{\partial f_2}{\partial s_1}$$

et aussi [*ibid.*, égalités (6)]

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial s_1} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_1} &= 0, \\ \frac{\partial f_0}{\partial s_2} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2} &= 0; \end{aligned} \right.$$

enfin, la forme quadratique en X_1, X_2

$$(31) \quad \frac{\partial f_1}{\partial s_1} X_1^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) X_1 X_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} X_2^2$$

est une forme définie positive.

Supposons que trois phases analogues à celle que nous venons de traiter composent le système. Aux lettres s_1, s_2, f_0, f_1, f_2 , relatives à la

première phase, substituons, pour la seconde, les lettres S_1, S_2, F_0, F_1, F_2 et, pour la troisième, les lettres $\sigma_1, \sigma_2, \varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$.

Les conditions d'équilibre du système pourront alors se mettre sous la forme

$$(32) \quad \begin{cases} f_0(s_1, s_2, \Pi, T) = \varphi_0(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T), \\ f_1(s_1, s_2, \Pi, T) = \varphi_1(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T), \\ f_2(s_1, s_2, \Pi, T) = \varphi_2(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T), \\ F_0(S_1, S_2, \Pi, T) = \varphi_0(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T), \\ F_1(S_1, S_2, \Pi, T) = \varphi_1(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T), \\ F_2(S_1, S_2, \Pi, T) = \varphi_2(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Ces six équations relient les six concentrations $s_1, s_2, S_1, S_2, \sigma_1, \sigma_2$ à la pression Π et à la température T .

La pression Π et la température T étant données, peut-il arriver que deux systèmes distincts de valeurs des six concentrations vérifient les équations (32)?

Supposons qu'il existe deux tels systèmes de valeurs; l'une au moins des concentrations n'a pas la même valeur dans les deux systèmes; supposons, par exemple, que s_1 ait, dans le premier système, la valeur s'_1 , et, dans le second système, la valeur s''_1 .

Entre les cinq dernières équations (32) et l'équation

$$(33) \quad \delta = f_0(s_1, s_2, \Pi, T) - \varphi_0(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T),$$

éliminons les cinq variables

$$s_2, S_1, S_2, \sigma_1, \sigma_2;$$

il nous restera une équation

$$(34) \quad \delta = \Delta(s_1, \Pi, T),$$

et il est clair que nous devons avoir

$$(35) \quad \Delta(s'_1, \Pi, T) = 0, \quad \Delta(s''_1, \Pi, T) = 0.$$

Il doit donc exister une valeur de s_1 , comprise entre s'_1 et s''_1 , telle que l'on ait

$$(36) \quad \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} = 0.$$

D'ailleurs, Δ est défini par l'équation (33), $s_1, s_2, S_1, S_2, \sigma_1, \sigma_2$ étant

assujettis à vérifier les cinq dernières équations (32) ; on a donc

$$(37) \quad \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} ds_1 = \frac{\partial f_0}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial f_0}{\partial s_2} ds_2 - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_2} d\sigma_2,$$

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \frac{\partial f_1}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial f_1}{\partial s_2} ds_2 - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2, \\ 0 = \frac{\partial f_2}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} ds_2 - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2, \end{array} \right.$$

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \frac{\partial F_0}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F_0}{\partial S_2} dS_2 - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_2} d\sigma_2, \\ 0 = \frac{\partial F_1}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F_1}{\partial S_2} dS_2 - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2, \\ 0 = \frac{\partial F_2}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F_2}{\partial S_2} dS_2 - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2. \end{array} \right.$$

Multiplions les deux membres de la première égalité (38) par s_1 , les deux membres de la seconde par s_2 et ajoutons membre à membre les résultats obtenus et l'équation (37), en tenant compte de l'identité (30). Nous trouvons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} ds_1 = & - \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_1} + s_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} + s_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \right) d\sigma_1 \\ & - \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_2} + s_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + s_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \right) d\sigma_2. \end{aligned}$$

Les identités, analogues aux identités (30),

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_1} + s_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} + s_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} &= 0, \\ \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_2} + s_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + s_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} &= 0 \end{aligned}$$

donnent alors

$$(40) \quad \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} ds_1 = \left[(\sigma_1 - s_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} + (\sigma_2 - s_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \right] d\sigma_1 \\ + \left[(\sigma_1 - s_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + (\sigma_2 - s_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \right] d\sigma_2.$$

Les égalités (39) donnent, de même,

$$(41) \quad 0 = \left[(\sigma_1 - S_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} + (\sigma_2 - S_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \right] d\sigma_1 \\ + \left[(\sigma_1 - S_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + (\sigma_2 - S_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \right] d\sigma_2.$$

Pour que $\frac{\partial \Delta}{\partial s_1}$ soit égal à 0, il faut et il suffit que l'on ait l'égalité

$$(42) \quad \begin{vmatrix} (\sigma_1 - s_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} + (\sigma_2 - s_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} & (\sigma_1 - s_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + (\sigma_2 - s_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \\ (\sigma_1 - S_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} + (\sigma_2 - S_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} & (\sigma_1 - S_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + (\sigma_2 - S_2) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \end{vmatrix} = 0,$$

les six variables

$$s_1, s_2, S_1, S_2, \sigma_1, \sigma_2$$

vérifiant, en outre, les cinq dernières égalités (33).

L'égalité (42) peut visiblement s'écrire

$$(43) \quad \begin{vmatrix} \sigma_1 - s_1 & \sigma_2 - s_2 \\ \sigma_1 - S_1 & \sigma_2 - S_2 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} & \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \end{vmatrix} = 0.$$

D'ailleurs, la forme quadratique en X_1, X_2

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} X_1^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \right) X_1 X_2 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} X_2^2,$$

analogue à la forme (31), est une forme définie positive, dont le discriminant

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} & \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \end{vmatrix}$$

est négatif; en sorte que l'égalité (43) se réduit à

$$(44) \quad \begin{vmatrix} \sigma_1 - s_1 & \sigma_2 - s_2 \\ \sigma_1 - S_1 & \sigma_2 - S_2 \end{vmatrix} = 0.$$

Interprétons cette égalité.

m_0, m_1, m_2 , sont les masses qui forment la première phase; M_0, M_1, M_2 celles qui forment la seconde; enfin μ_0, μ_1, μ_2 , celles qui forment la troisième. Peut-on imposer à ces masses des variations virtuelles qui laissent invariable la masse totale de chacun des composants 0, 1, 2, et qui laissent aussi invariable la composition de chaque phase ?

La première condition exige que l'on ait

$$\begin{aligned} dm_0 + dM_0 + d\mu_0 &= 0, \\ dm_1 + dM_1 + d\mu_1 &= 0, \\ dm_2 + dM_2 + d\mu_2 &= 0. \end{aligned}$$

La seconde condition se traduit par les égalités

$$\begin{aligned} dm_1 &= s_1 dm_0, & dm_2 &= s_2 dm_0, \\ dM_1 &= S_1 dM_0, & dM_2 &= S_2 dM_0, \\ d\mu_1 &= \sigma_1 d\mu_0, & d\mu_2 &= \sigma_2 d\mu_0. \end{aligned}$$

La question posée revient dès lors à celle-ci : Peut-on trouver un système de valeurs de dm_0 , dM_0 , $d\mu_0$, qui vérifient les équations

$$\begin{aligned} dm_0 + dM_0 + d\mu_0 &= 0, \\ s_1 dm_0 + S_1 dM_0 + \sigma_1 d\mu_0 &= 0, \\ s_2 dm_0 + S_2 dM_0 + \sigma_2 d\mu_0 &= 0? \end{aligned}$$

Pour qu'un tel système de valeurs existe, il faut et il suffit que l'on ait l'égalité

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ s_1 & S_1 & \sigma_1 \\ s_2 & S_2 & \sigma_2 \end{vmatrix} = 0,$$

qui se transforme immédiatement en l'égalité (43).

L'égalité (43) signifie donc que l'état du système est un état indifférent.

Nous arrivons ainsi au théorème suivant :

Supposons que, sous la pression Π et à la température T , un système formé de trois composants indépendants partagés en trois phases soit en équilibre lorsque les concentrations ont les valeurs

$$(43) \quad s'_1, s'_2, \quad S'_1, S'_2, \quad \sigma'_1, \sigma'_2,$$

et aussi lorsqu'elles ont les valeurs

$$(43 \text{ bis}) \quad s''_1, s''_2, \quad S''_1, S''_2, \quad \sigma''_1, \sigma''_2.$$

Prenons un ensemble de six concentrations, variables d'une manière continue,

$$(46) \quad s_1, s_2, \quad S_1, S_2, \quad \sigma_1, \sigma_2$$

et assujetties à vérifier cinq des six équations d'équilibre (32). Lorsque

l'ensemble des concentrations (46) passe des valeurs (45) aux valeurs (45 bis), le système chimique passe au moins une fois par un état indifférent.

Proposons-nous de déterminer l'expression de la quantité

$$d^2\Delta = \frac{\partial^2\Delta}{\partial s_1^2} ds_1^2.$$

L'égalité (40) nous donnera, par différentiation,

$$\begin{aligned} (47) \quad d^2\Delta = & (\sigma_1 - s_1) d \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\ & + (\sigma_2 - s_2) d \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\ & + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) (d\sigma_1 - ds_1) \\ & + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) (d\sigma_2 - ds_2), \end{aligned}$$

tandis que l'égalité (41), différentiée, donne

$$\begin{aligned} (48) \quad 0 = & (\sigma_1 - S_1) d \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\ & + (\sigma_2 - S_2) d \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\ & + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) (d\sigma_1 - dS_1) \\ & + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) (d\sigma_2 - dS_2). \end{aligned}$$

Multiplions les deux membres de l'égalité (47) par $(\sigma_2 - S_2)$, les deux membres de l'égalité (48) par $(\sigma_2 - s_2)$ et retranchons membre à membre les résultats obtenus. Nous trouvons

$$\begin{aligned} (49) \quad (\sigma_2 - S_2)d^2\Delta = & [(\sigma_1 - s_1)(\sigma_2 - S_2) - (\sigma_2 - s_2)(\sigma_1 - S_1)] d \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\ & + [(\sigma_2 - S_2)(d\sigma_1 - ds_1) - (\sigma_2 - s_2)(d\sigma_1 - dS_1)] \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\ & + [(\sigma_2 - S_2)(d\sigma_2 - ds_2) - (\sigma_2 - s_2)(d\sigma_2 - dS_2)] \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right). \end{aligned}$$

Mais les égalités (38) et les deux dernières égalités (39) permettent

de transformer les deux derniers termes de l'égalité (49) et donnent

$$\begin{aligned}
 (50) (\sigma_2 - S_2) d^2 \Delta = & [(\sigma_1 - s_1)(\sigma_2 - S_2) - (\sigma_2 - s_2)(\sigma_1 - S_1)] d \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 \right) \\
 & - (\sigma_1 - S_1) \left[\frac{\partial f_1}{\partial s_1} (ds_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) ds_1 d\sigma_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} (d\sigma_2)^2 \right] \\
 & - (s_2 - \sigma_2) \left[\frac{\partial F_1}{\partial S_1} (dS_1)^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial S_2} + \frac{\partial F_2}{\partial S_1} \right) dS_1 dS_2 + \frac{\partial F_2}{\partial S_2} (dS_2)^2 \right] \\
 & - (S_2 - s_2) \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} (d\sigma_1)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \right) d\sigma_1 d\sigma_2 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} (d\sigma_2)^2 \right].
 \end{aligned}$$

Dans le cas où l'état du système est un état indifférent, au second membre de l'égalité (50), l'égalité (44) fait disparaître le premier terme et donne

$$\begin{aligned}
 (51) (\sigma_2 - S_2) d^2 \Delta = & -(\sigma_2 - S_2) \left[\frac{\partial f_1}{\partial s_1} (ds_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) ds_1 d\sigma_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} (d\sigma_2)^2 \right] \\
 & - (s_2 - \sigma_2) \left[\frac{\partial F_1}{\partial S_1} (dS_1)^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial S_2} + \frac{\partial F_2}{\partial S_1} \right) dS_1 dS_2 + \frac{\partial F_2}{\partial S_2} (dS_2)^2 \right] \\
 & - (S_2 - s_2) \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} (d\sigma_1)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \right) d\sigma_1 d\sigma_2 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} (d\sigma_2)^2 \right].
 \end{aligned}$$

Au second membre, les six concentrations doivent être remplacées par les valeurs qui correspondent à l'état indifférent considéré; ces valeurs, liées à II et T par les cinq dernières équations (32) et par l'équation (44), peuvent être désignées par

$$(52) \quad s_1(\text{II}, \text{T}), \quad s_2(\text{II}, \text{T}), \quad S_1(\text{II}, \text{T}), \quad S_2(\text{II}, \text{T}), \quad \sigma_1(\text{II}, \text{T}), \quad \sigma_2(\text{II}, \text{T}).$$

Quant aux quantités ds_1 , ds_2 , dS_1 , dS_2 , $d\sigma_1$, $d\sigma_2$, elles doivent être remplacées par un système de valeurs vérifiant les équations homogènes et compatibles que l'on obtient en remplaçant, dans les équations (37), (38), (39), les six concentrations par les valeurs (52) et en faisant, dans l'équation (37), $\frac{\partial \Delta}{\partial s_i} = 0$.

On peut ainsi obtenir l'expression de $d^2 \Delta$.

Le signe de cette quantité nous intéresse seul.

Supposons, pour fixer les idées, que l'on ait

$$(53) \quad d^2 \Delta > 0,$$

ou que les valeurs (52) des six concentrations correspondent à un minimum de la fonction $\Delta(s_1, \text{II}, \text{T})$, considérée comme fonction de s_1 .

Peut-il arriver que l'on ait

$$(54) \quad D(\Pi, T) = \Delta[s_1(\Pi, T), \Pi, T] = 0?$$

Si l'on se reporte à la définition de Δ , on voit sans peine que cette question peut se transformer en celle-ci :

Peut-on trouver un ensemble de valeurs de

$$s_1, s_2, S_1, S_2, \sigma_1, \sigma_2, \Pi, T$$

qui vérifient à la fois les six équations (32) et l'équation (44)?

Ou bien encore en celle-ci :

Peut-il arriver quz, sous la pression Π , à la température T , le système prenne un état d'équilibre indifférent ?

Tel est le sens coneret que l'on peut attribuer à l'équation (54).

Supposons qu'il existe un ensemble de valeurs de Π, T , vérifiant l'équation (54); en général, il en existera une infinité. A toute valeur de Π , comprise entre certaines limites, correspondra une valeur de T — et, pour simplifier, nous admettrons que cette valeur est unique — telle que l'équation (54) soit vérifiée ; cette valeur de T détermine le *point indifférent sous la pression Π* . A toute valeur de T , comprise entre certaines limites, correspondra une valeur de Π — et, pour simplifier, nous admettrons que cette valeur est unique — telle que l'équation (54) soit vérifiée ; cette valeur de Π détermine le *point indifférent à la température T* .

Sous une pression constante Π , $D(\Pi, T) = \Delta[s_1(\Pi, T), \Pi, T]$ ne peut changer de signe que si la température T traverse la valeur Θ qui définit le point indifférent sous la pression Π ; il suffit donc, pour connaître, en général, le signe de Δ sous la pression Π , de connaître ce signe pour les valeurs de T voisines de Θ , signe qui est alors celui de

$$(55) \quad \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{T=\Theta}(\Pi - \Theta) = \left[\frac{\partial \Delta}{\partial T} + \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} \frac{\partial s_1(\Pi, T)}{\partial T}\right]_{T=\Theta}(\Pi - \Theta).$$

De même, à une température donnée T , $D(\Pi, T) = \Delta[s_1(\Pi, T), \Pi, T]$ ne peut changer de signe que si la pression Π traverse la valeur \mathcal{Q} qui définit le point indifférent à la température T ; il suffit donc, pour connaître, en général, le signe de Δ à la température T , de connaître ce signe pour les valeurs de Π voisines de \mathcal{Q} , signe qui est alors celui de

$$(56) \quad \left(\frac{\partial D}{\partial \Pi}\right)_{\Pi=\mathcal{Q}}(\Pi - \mathcal{Q}) = \left[\frac{\partial \Delta}{\partial \Pi} + \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} \frac{\partial s_1(\Pi, T)}{\partial \Pi}\right]_{\Pi=\mathcal{Q}}(\Pi - \mathcal{Q}).$$

La définition de Δ et de D donne

$$\frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} + \frac{\partial f_0}{\partial s_1} \frac{\partial s_1}{\partial T} + \frac{\partial f_0}{\partial s_2} \frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T}.$$

Mais $s_1(\Pi, T)$, $s_2(\Pi, T)$, $\sigma_1(\Pi, T)$, $\sigma_2(\Pi, T)$ vérifient la deuxième et la troisième égalités (32) qui donnent

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial f_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + \frac{\partial f_1}{\partial s_1} \frac{\partial s_1}{\partial T} + \frac{\partial f_1}{\partial s_2} \frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T}, \\ 0 &= \frac{\partial f_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \frac{\partial s_1}{\partial T} + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T}. \end{aligned}$$

Ajoutons membre à membre ces trois égalités, après avoir multiplié les deux membres de la seconde par s_1 , les deux membres de la troisième par s_2 , et tenons compte des identités (30) et des identités analogues.

Nous trouvons

$$\begin{aligned} (57) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} &= \frac{\partial f_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} + s_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} \right) + s_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right) \\ &\quad + (\sigma_1 - s_1) \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right) \\ &\quad + (\sigma_2 - s_2) \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right). \end{aligned}$$

Les trois dernières équations (32) sont également vérifiées par $S_1(\Pi, T)$, $S_2(\Pi, T)$, $\sigma_1(\Pi, T)$, $\sigma_2(\Pi, T)$, ce qui donne

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial F_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} + \frac{\partial F_0}{\partial S_1} \frac{\partial S_1}{\partial T} + \frac{\partial F_0}{\partial S_2} \frac{\partial S_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T}, \\ 0 &= \frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + \frac{\partial F_1}{\partial S_1} \frac{\partial S_1}{\partial T} + \frac{\partial F_1}{\partial S_2} \frac{\partial S_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T}, \\ 0 &= \frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} + \frac{\partial F_2}{\partial S_1} \frac{\partial S_1}{\partial T} + \frac{\partial F_2}{\partial S_2} \frac{\partial S_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T}. \end{aligned}$$

De ces égalités on déduit sans peine celle-ci :

$$\begin{aligned} (58) \quad 0 &= \frac{\partial F_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} + S_1 \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} \right) + S_2 \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right) \\ &\quad + (\sigma_1 - S_1) \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right) \\ &\quad + (\sigma_2 - S_2) \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right). \end{aligned}$$

Multiplions les deux membres de l'égalité (57) par $(\sigma_2 - S_2)$, les deux membres de l'égalité (58) par $-(\sigma_2 - s_2)$ et ajoutons membre à membre les égalités obtenues, en observant que

$$s_1(\Pi, T), s_2(\Pi, T), S_1(\Pi, T), S_2(\Pi, T), \sigma_1(\Pi, T), \sigma_2(\Pi, T)$$

vérifient l'égalité (44); nous trouvons

$$(59) (\sigma_2 - S_2) \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} = (\sigma_2 - S_2) \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial T} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial T} \right) + (s_2 - \sigma_2) \left(\frac{\partial F_0}{\partial T} + S_1 \frac{\partial F_1}{\partial T} + S_2 \frac{\partial F_2}{\partial T} \right) + (S_2 - s_2) \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} + \sigma_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + \sigma_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right).$$

On trouverait de même

$$(60) (\sigma_2 - S_2) \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial \Pi} = (\sigma_2 - S_2) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \Pi} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} \right) + (s_2 - \sigma_2) \left(\frac{\partial F_0}{\partial \Pi} + S_1 \frac{\partial F_1}{\partial \Pi} + S_2 \frac{\partial F_2}{\partial \Pi} \right) + (S_2 - s_2) \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \Pi} + \sigma_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \Pi} + \sigma_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \Pi} \right).$$

Interprétons, tout d'abord, cette dernière relation.

Le volume du système a pour valeur

$$(61) \quad V = m_0 \frac{\partial f_0}{\partial \Pi} + m_1 \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} + m_2 \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} + M_0 \frac{\partial F_0}{\partial \Pi} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial \Pi} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial \Pi} + \mu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \Pi} + \mu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \Pi} + \mu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \Pi}.$$

Supposons que, le système étant pris dans l'état indifférent

$$s_1(\Pi, T), s_2(\Pi, T), S_1(\Pi, T), S_2(\Pi, T), \sigma_1(\Pi, T), \sigma_2(\Pi, T),$$

la masse m_0 croisse de dm_0 , et qu'en même temps les autres masses subissent des variations telles que les concentrations des diverses phases demeurent invariables, ainsi que les masses des divers composants

indépendants ; on aura, on le voit sans peine,

$$(62) \left\{ \begin{array}{l} dm_1 = s_1 dm_0, \quad dm_2 = s_2 dm_0, \\ dM_0 = \frac{s_2 - \sigma_2}{\sigma_2 - S_2} dm_0, \quad dM_1 = \frac{s_2 - \sigma_2}{\sigma_2 - S_2} S_1 dm_0, \quad dM_2 = \frac{s_2 - \sigma_2}{\sigma_2 - S_2} S_2 dm_0, \\ d\mu_0 = \frac{S_2 - s_2}{\sigma_2 - S_2} dm_0, \quad d\mu_1 = \frac{S_2 - s_2}{\sigma_2 - S_2} \sigma_1 dm_0, \quad d\mu_2 = \frac{S_2 - s_2}{\sigma_2 - S_2} \sigma_2 dm_0. \end{array} \right.$$

En cette modification, le volume V du système subit un accroissement

$$(63) \quad dV = U(\Pi, T) dm_0$$

et il est clair, par les égalités (60), (61) et (62), que l'on a

$$(54) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial \Pi} = U(\Pi, T),$$

quels que soient Π et T .

Si S désigne l'entropie du système, et E l'équivalent mécanique de la chaleur, on a, en général,

$$(65) \quad \begin{aligned} ES = & -m_0 \frac{\partial f_0}{\partial T} - m_1 \frac{\partial f_1}{\partial T} - m_2 \frac{\partial f_2}{\partial T} \\ & - M_0 \frac{\partial F_0}{\partial T} - M_1 \frac{\partial F_1}{\partial T} - M_2 \frac{\partial F_2}{\partial T} \\ & - \mu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} - \mu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} - \mu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial T}. \end{aligned}$$

Supposons que le système, en état indifférent, subisse la modification définie par les égalités (62) ; l'entropie subit un accroissement

$$(66) \quad dS = \Sigma(\Pi, T) dm_0$$

et l'on a visiblement, quels que soient Π , T ,

$$(67) \quad \frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} = -E\Sigma(\Pi, T).$$

Cette égalité prend un sens plus concret dans le cas où la température T est la température $\Theta(\Pi)$ du point indifférent relatif à la pression Π ; dans ce cas, la modification définie par les égalités (62) est réversible ; si l'on désigne par $L(\Pi) dm_0$ la quantité de chaleur qu'elle

dégage, on a

$$L(\Pi) = \Theta(\Pi) \Sigma[\Pi, \Theta(\Pi)]$$

et l'égalité (67) donne

$$(68) \quad \left[\frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T = \Theta} = \frac{EL(\Pi)}{\Theta(\Pi)}$$

Les égalités (64) et (68) ramènent à des déterminations expérimentales la détermination du signe de chacun des deux coefficients $\left(\frac{\partial D}{\partial \Pi}\right)_{\Pi = \varphi, T = \Theta}$ et $\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{T = \Theta}$.

Supposons que, sous la pression Π , à la température Θ du point indifférent relatif à cette pression, la transformation qui accroît de dm_0 la masse m_0 , en laissant invariable la composition de chacune des trois phases, soit accompagnée d'un *dégagement de chaleur*; nous aurons

$$(69) \quad L(\Pi) > 0$$

et, partant, en vertu de l'égalité (68),

$$(70) \quad \left[\frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T = \Theta} > 0.$$

Dès lors, on voit que la quantité $D(\Pi, T)$, où Π est maintenu invariable, passe de valeurs négatives à des valeurs positives lorsque T , en croissant, franchit la température $\Theta(\Pi)$ du point indifférent sous la pression Π .

Si l'on observe qu'en vertu de l'inégalité (53),

$$D(\Pi, T) = \Delta[s_1(\Pi, T), \Pi, T]$$

est un minimum de $\Delta(s_1, \Pi, T)$ considéré comme fonction de s_1 , on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante :

Sous la pression Π , à la température T , voisine de $\Theta(\Pi)$ et supérieure à $\Theta(\Pi)$, il n'existe aucune valeur de s_1 , voisine de $s_1(\Pi, T)$, qui annule $\Delta(s_1, \Pi, T)$; à la température T , voisine de $\Theta(\Pi)$ et inférieure à $\Theta(\Pi)$, il existe deux valeurs de s_1 , $s_1'(\Pi, T)$, $s_1''(\Pi, T)$, qui annulent $\Delta(s_1, \Pi, T)$; ces deux valeurs sont séparées l'une de l'autre par $s_1(\Pi, T)$; elles tendent l'une vers l'autre lorsque T tend vers $\Theta(\Pi)$.

Cette proposition, à son tour, équivaut à la suivante : *Sous la pression Π , à une température T autre que la température $\Theta(\Pi)$ du point indifférent et inférieure à cette dernière température, on peut observer à l'état d'équilibre un système dont les trois phases ont les concentrations*

$$(45) \quad s'_1(\Pi, T), s'_2(\Pi, T), \quad S'_1(\Pi, T), S'_2(\Pi, T), \quad \sigma'_1(\Pi, T), \sigma'_2(\Pi, T),$$

et aussi un système dont les trois phases ont les concentrations

$$(45 \text{ bis}) \quad s''_1(\Pi, T), s''_2(\Pi, T), \quad S''_1(\Pi, T), S''_2(\Pi, T), \quad \sigma''_1(\Pi, T), \sigma''_2(\Pi, T).$$

Ces deux systèmes de concentrations tendent l'un vers l'autre lorsque la température T tend vers $\Theta(\Pi)$.

Lorsque T surpasse $\Theta(\Pi)$, on ne peut plus trouver aucun système en équilibre dont les phases aient des concentrations voisines des précédentes.

Cette proposition devrait être intervertie, si l'inégalité (69) était remplacée par l'inégalité

$$(69 \text{ bis}) \quad L(\Pi) < 0.$$

Supposons qu'à la température T , sous la pression $\mathcal{P}(T)$, qui correspond au point indifférent relatif à cette température, la transformation qui fait croître de dm_0 la masse m_0 sans changer la composition de chacune des trois phases soit accompagnée d'une *augmentation de volume*, hypothèse que traduit l'inégalité

$$(71) \quad U[\mathcal{P}(T), T] > 0.$$

En vertu de l'égalité (64), l'inégalité (71) entraîne, à son tour, l'inégalité

$$(72) \quad \left[\frac{\partial D(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{\Pi = \mathcal{P}} > 0.$$

Dès lors, on voit que la fonction $D(\Pi, T)$, où T est maintenu invariable, passe de valeurs négatives à des valeurs positives lorsque Π , en croissant, franchit la pression $\mathcal{P}(T)$ du point indifférent relatif à la température T .

Si l'on observe qu'en vertu de l'inégalité (53),

$$D(\Pi, T) = \Delta [s_i(\Pi, T), \Pi, T]$$

est un minimum de $\Delta(s_1, \Pi, T)$ considéré comme fonction de s_1 , on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante :

A la température T , sous la pression Π , voisine de $\mathcal{Q}(T)$ et supérieure à $\mathcal{Q}(T)$, il n'existe aucune valeur de s_1 , voisine de $s_1(\Pi, T)$, qui annule $\Delta(s_1, \Pi, T)$; sous la pression Π , voisine de $\mathcal{Q}(T)$ et inférieure à $\mathcal{Q}(T)$, il existe deux valeurs de s_1 , $s'_1(\Pi, T)$, $s''_1(\Pi, T)$, qui annulent $\Delta(s_1, \Pi, T)$; ces deux valeurs sont séparées l'une de l'autre par $s_1(\Pi, T)$; elles tendent l'une vers l'autre lorsque Π tend vers $\mathcal{Q}(T)$.

Cette proposition, à son tour, équivaut à la suivante :

A la température T , sous la pression Π , voisine de la pression $\mathcal{Q}(T)$ du point indifférent et inférieure à cette pression, on peut observer à l'état d'équilibre un système dont les trois phases ont les concentrations (45), et aussi un système dont les trois phases ont les concentrations (45 bis).

Ces deux systèmes de concentrations tendent l'un vers l'autre lorsque la pression Π tend vers $\mathcal{Q}(T)$.

Lorsque Π surpasse $\mathcal{Q}(T)$, on ne peut plus trouver aucun système en équilibre dont les phases aient des concentrations voisines des précédentes.

Cette proposition devrait être intervertie si l'inégalité (71) était remplacée par l'inégalité

$$(71 \text{ bis}) \quad U[\mathcal{Q}(T), T] < 0.$$

Enfin toutes les propositions précédentes devraient être changées de sens si, au lieu de l'inégalité (53), on avait l'inégalité

$$(53 \text{ bis}) \quad d^2\Delta < 0.$$

Prenons, sous la pression Π , une température T voisine de la température $\Theta(\Pi)$ du point indifférent et située d'un côté tel de cette température qu'il existe deux systèmes distincts de concentrations des trois phases capables d'assurer l'équilibre. Soient $s'_1(\Pi, T)$, $s''_1(\Pi, T)$, les valeurs des s_1 dans ces deux systèmes. Nous aurons identiquement

$$(73) \quad \begin{cases} \Delta[s'_1(\Pi, T), \Pi, T] = 0, \\ \Delta[s''_1(\Pi, T), \Pi, T] = 0. \end{cases}$$

Ces égalités (73) nous donnent

$$(74) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Delta(s'_1, \Pi, T)}{\partial s'_1} \frac{\partial s'_1(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial \Delta(s'_1, \Pi, T)}{\partial T} = 0, \\ \frac{\partial \Delta(s''_1, \Pi, T)}{\partial s''_1} \frac{\partial s''_1(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial \Delta(s''_1, \Pi, T)}{\partial T} = 0. \end{array} \right.$$

Supposons que, Π demeurant constant, la température T tende vers $\Theta(\Pi)$, les deux fonctions $s'_i(\Pi, T)$, $s''_i(\Pi, T)$ tendent vers une même limite finie; il en est de même, en général, des deux fonctions $\frac{\partial \Delta(s'_i, \Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial \Delta(s''_i, \Pi, T)}{\partial T}$. Les deux fonctions $s'_i(\Pi, T)$, $s''_i(\Pi, T)$ sont, nous le savons, séparées l'une de l'autre par une racine s_i de l'équation

$$\frac{\partial}{\partial s_i} \Delta(s_i, \Pi, T) = 0,$$

en sorte que $\frac{\partial}{\partial s'_i} \Delta(s'_i, \Pi, T)$, $\frac{\partial}{\partial s''_i} \Delta(s''_i, \Pi, T)$ sont deux quantités de signes contraires; nous savons, d'ailleurs, que ces deux quantités tendent vers 0 lorsque T tend vers $\Theta(\Pi)$. Les égalités 74) donnent donc la proposition suivante :

Lorsque, sous une pression donnée Π , la température T tend vers la température $\Theta(\Pi)$ du point indifférent, les deux fonctions $\frac{\partial s'_i(\Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial s''_i(\Pi, T)}{\partial T}$ sont deux quantités de signes contraires dont les valeurs absolues croissent au-delà de toute limite.

On démontrerait de même que chacun des couples

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial s'_2(\Pi, T)}{\partial T}, & \frac{\partial s''_2(\Pi, T)}{\partial T}, \\ \frac{\partial S'_1(\Pi, T)}{\partial T}, & \frac{\partial S''_1(\Pi, T)}{\partial T}, \\ \frac{\partial S'_2(\Pi, T)}{\partial T}, & \frac{\partial S''_2(\Pi, T)}{\partial T}, \\ \frac{\partial \sigma'_1(\Pi, T)}{\partial T}, & \frac{\partial \sigma''_1(\Pi, T)}{\partial T}, \\ \frac{\partial \sigma'_2(\Pi, T)}{\partial T}, & \frac{\partial \sigma''_2(\Pi, T)}{\partial T}, \end{array}$$

est formé de deux quantités de signes contraires, dont les valeurs absolues croissent au-delà de toute limite lorsque T tend vers $\Theta(\Pi)$.

On établirait d'une manière analogue la proposition suivante :

Lorsque, à une température donnée T , la pression tend vers la pres-

sion $\mathcal{F}(\mathbf{T})$ relative au point indifférent, chacun des six couples

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial s'_1(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, & \frac{\partial s''_1(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, \\ \frac{\partial s'_2(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, & \frac{\partial s''_2(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, \\ \frac{\partial S'_1(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, & \frac{\partial S''_1(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, \\ \frac{\partial S'_2(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, & \frac{\partial S''_2(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, \\ \frac{\partial \sigma'_1(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, & \frac{\partial \sigma''_1(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, \\ \frac{\partial \sigma'_2(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, & \frac{\partial \sigma''_2(\Pi, \mathbf{T})}{\partial \Pi}, \end{array}$$

est formé de deux quantités de signes contraires dont les valeurs absolues croissent au-delà de la limite.

Ces deux derniers théorèmes sont dus à M. J. Willard Gibbs⁽¹⁾.

Les propositions que nous venons d'établir en ce paragraphe sont évidemment la généralisation des propositions que nous avons étudiées, au Livre VIII, Chapitre 1, pour le cas d'un mélange double, c'est-à-dire de deux composants séparés en deux phases.

Elles peuvent s'étendre au cas où les composants indépendants de chacune des phases ne sont pas identiques aux composants indépendants du système entier ; nous n'exposerons pas ici cette extension d'une manière générale ; nous nous contenterons de rappeler qu'elle a été exposée en deux cas particuliers : au Livre VII, Chapitre v, §§ 1, 2 et 3, pour un système formé de deux composants indépendants et partagé en deux phases ; au Livre VII, Chapitre vii, § 3, pour un système formé de trois composants indépendants et partagé en trois phases.

(1) J. WILLARD GIBBS, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, p. 156.

CHAPITRE III

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA STATIQUE CHIMIQUE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES, MAINTENUS SOUS UN VOLUME DONNÉ

§ 1. — *Conditions d'équilibre d'un système hétérogène, maintenu sous un volume donné. — Loi des phases.*

Nous conserverons, dans le présent Chapitre, les définitions et les notations du Chapitre I. Nous désignerons par V le volume total du système, par $V_\alpha, V_\beta, \dots, V_\varphi$, les volumes respectifs des φ phases en lesquelles il est partagé. Nous aurons

$$(1) \quad V_\alpha + V_\beta + \dots + V_\varphi = V.$$

Une modification virtuelle, qui doit laisser invariable le volume du système, sera assujettie à la condition

$$(2) \quad \delta V_\alpha + \delta V_\beta + \dots + \delta V_\varphi = 0.$$

Le potentiel thermodynamique interne du système \mathcal{F} sera de la forme

$$(3) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_\alpha + \mathcal{F}_\beta + \dots + \mathcal{F}_\varphi,$$

$\mathcal{F}_\alpha, \mathcal{F}_\beta, \dots, \mathcal{F}_\varphi$ étant les potentiels thermodynamiques internes de chacune des phases $\alpha, \beta, \dots, \varphi$, considérée isolément.

Les conditions d'équilibre du système maintenu sous le volume constant V s'exprimeront en écrivant que l'on a

$$(4) \quad \delta \mathcal{F} = 0$$

variables

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\varphi, \\ r_{a_\alpha}, r_{b_\alpha}, \dots, r_{k_\alpha}, \dots, r_{k_\varphi}, \\ \Gamma, \end{array} \right.$$

$(\varphi - 1 + \theta + \varphi)$ ou, en vertu de l'égalité (8),

$$(18) \quad 2\varphi + k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi - c - 1$$

équations (13), (14) et (15), et ces équations sont indépendantes des quantités

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}_\alpha, \mathcal{R}_\beta, \dots, \mathcal{R}_\varphi, \\ V_\alpha, V_\beta, \dots, V_\varphi, \\ \mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \dots, \mathcal{R}_c, \\ V. \end{array} \right.$$

Entre ces quantités, nous avons les c relations (25) du Chapitre 1 où les quantités R ont les valeurs définies par les égalités (23) du même Chapitre, et les $(\varphi + 1)$ relations (1) et (10) du présent Chapitre, soit, en tout,

$$(20) \quad c + \varphi + 1$$

relations.

La marche à suivre dans la solution du problème qui nous occupe dépend de la valeur de la *variance* du système, c'est-à-dire de l'excès du nombre (16) sur le nombre (18); cet excès a pour valeur

$$(21) \quad v = c + 2 - \varphi.$$

Cette égalité (21), comparée à l'égalité (26) du Chapitre 1, nous montre que, *pour un système composé d'un nombre donné c de composants indépendants partagés en un nombre donné φ de phases, la variance est la même, que le système soit maintenu sous pression constante ou sous volume constant.*

Mais une différence essentielle entre les systèmes maintenus sous pression constante et les systèmes maintenus sous volume constant s'introduit par la comparaison du nombre des quantités (19) au nombre (20) des relations dans lesquelles elles figurent. Si l'on suppose données les quantités

$$V, \mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \dots, \mathcal{R}_c,$$

les 2φ inconnues

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \partial\pi_\alpha, \partial\pi_\beta, \dots, \partial\pi_\varphi, \\ V_\alpha, V_\beta, \dots, V_\varphi, \end{array} \right.$$

figurent dans

$$(20) \quad c + \varphi + 1$$

équations. Le nombre de ces équations surpasse donc le nombre des inconnues (22) lorsque c surpasse $(\varphi - 1)$, c'est-à-dire lorsque le système est bi- ou plurivariant. Dans le cas d'un système maintenu sous pression constante, une surabondance analogue ne se présente que lorsque c surpasse φ , c'est-à-dire lorsque le système est plurivariant.

Pour les SYSTÈMES DE VARIANCE NÉGATIVE, le nombre (16) des variables (17) étant inférieur au nombre (18) des équations qui régissent ces variables, ces équations ne pourront, en général, être vérifiées; *on ne peut, en général, observer en équilibre un système à variance négative.*

Pour les SYSTÈMES INVARIANTS, caractérisés par l'égalité $v = 0$, le nombre (16) est égal au nombre (18); les variables (17) sont donc, en général, déterminées, et cela sans qu'on ait besoin de connaître les quantités

$$V, \partial\pi_1, \partial\pi_2, \dots, \partial\pi_c.$$

Maintenu sous volume constant, un système univariant ne peut être en équilibre qu'à une température déterminée; cette température ne dépend ni du volume livré au système, ni des masses des composants indépendants répandus dans ce volume; la composition et la densité de chaque phase sont également déterminées, indépendamment du volume du système et des masses des composants qui le forment.

Les inconnues (17) une fois déterminées, et les quantités $V, \partial\pi_1, \partial\pi_2, \dots, \partial\pi_c$, ayant des valeurs données, pour déterminer les 2φ inconnues (22), nous aurons un nombre (20) d'équations, nombre qui devient, dans le cas actuel, égal à $(2\varphi - 1)$. Les inconnues (22) ne seront donc pas entièrement déterminées; nous pourrons choisir arbitrairement l'une d'entre elles.

Lorsqu'on se donne le volume du système et les masses des composants indépendants, le volume et la masse de chaque phase ne sont pas entièrement déterminés; on peut choisir arbitrairement soit la masse, soit le volume de l'une des phases.

Considérons maintenant les SYSTÈMES UNIVARIANTS, pour lesquels $v = 1$.

Le nombre (16) surpasse d'une unité le nombre (18); on peut choisir arbitrairement une des variables (17), par exemple la température T ; les autres seront alors déterminées par des équations où ne figurent pas les quantités

$$V, \partial\pi_1, \partial\pi_2, \dots, \partial\pi_c.$$

Maintenu sous volume constant, un système univariant peut être, en général, observé en équilibre à toute température; la température une fois donnée, la densité et la composition de chaque phase seront déterminées sans qu'il soit nécessaire de connaître le volume du système et les masses des composants indépendants qui le forment.

Les inconnues (17) une fois déterminées et les valeurs de $V, \partial\pi_1, \partial\pi_2, \dots, \partial\pi_c$ étant données, pour déterminer les 2φ inconnues (22), nous aurons un nombre (20) d'équations qui sera, dans le cas actuel, égal à 2φ . Les inconnues (22) sont donc, en général, déterminées.

Lorsqu'on connaît la température, les masses des composants indépendants qui forment un système univariant et le volume livré au système, la masse et le volume de chaque phase sont, en général, déterminés.

Considérons enfin un SYSTÈME BIVARIANT OU PLURIVARIANT et POSONS

$$(23) \quad v = 1 + p,$$

p désignant un nombre entier positif. Nous aurons alors, en vertu de l'égalité (21),

$$c = p + \varphi - 1.$$

Les 2φ inconnues (22) sont liées par

$$(20) \quad c + \varphi + 1$$

équations, c'est-à-dire, dans le cas actuel, par

$$2\varphi + p$$

équations; le nombre de ces équations surpassant de p le nombre des inconnues (22), il faudra exprimer que p de ces équations, qui sont les équations (25) du Chapitre I et les équations (1) et (10) du présent Chapitre, sont, lorsqu'on les considère comme des équations où les inconnues sont les quantités (22), conséquences de 2φ autres.

Si nous observons que les quantités $R_{1\alpha}, R_{2\alpha}, \dots, R_{c\alpha}, R_{c\varphi}$, sont, en vertu des égalités (23) du Chapitre I, fonctions de $r_{a\alpha}, r'_{b\alpha}, \dots, r_{k\alpha}, \dots, r_{k\varphi}$, nous reconnaitrons sans peine que nous obtenons de la sorte entre

les quantités

$$(24) \quad \begin{cases} u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\varphi, \\ r_{a\alpha}, r_{b\alpha}, \dots, r_{k\varphi} \end{cases}$$

et les données

$$V, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_c,$$

p équations :

$$(25) \quad \begin{cases} \delta_1(u_\alpha, \dots, u_\varphi, r_{a\alpha}, \dots, r_{k\varphi}, V, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_c) = 0, \\ \delta_2(u_\alpha, \dots, u_\varphi, r_{a\alpha}, \dots, r_{k\varphi}, V, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_c) = 0, \\ \dots \\ \delta_p(u_\alpha, \dots, u_\varphi, r_{a\alpha}, \dots, r_{k\varphi}, V, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_c) = 0. \end{cases}$$

Les

$$\varphi + k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi$$

inconnues (24) seront donc liées :

1° Par les

$$(18) \quad 2\varphi + k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi - c - 1$$

équations (13), (14), (15), qui dépendent en outre de T ;

2° Par les p équations (25), qui dépendent en outre de

$$V, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_c.$$

Le nombre de ces équations est

$$2\varphi + k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi + p - c - 1$$

ou bien, en vertu des égalités (21) et (23),

$$\varphi + k_\alpha + k_\beta + \dots + k_\varphi.$$

Ce nombre est donc égal au nombre des inconnues (24), qui sont ainsi déterminées lorsque l'on connaît les quantités

$$T, V, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_c.$$

Un système bi-ou plurivariant peut être, en général, observé en équilibre, alors que la température, le volume du système et les masses des composants indépendants ont des valeurs arbitrairement choisies ; lorsque ces valeurs sont connues, la densité et la composition de chaque phase sont, en général, déterminées.

Les équations (25) étant dès lors vérifiées, les $(2\varphi + p)$ équations obtenues en joignant les équations (1) et (10) du présent Chapitre aux équations (25) du Chapitre I se réduiront à 2φ d'entre elles, qui détermineront les 2φ inconnues

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_\alpha, \mathfrak{M}_\beta, \dots, \mathfrak{M}_\varphi, \\ V_\alpha, V_\beta, \dots, V_\varphi. \end{aligned}$$

Lorsqu'on se donne la température, le volume du système et les masses des composants indépendants, la masse et le volume de chaque phase sont déterminés.

§ 2. — *La composition et les densités d'un système en équilibre sont déterminées sans ambiguïté.*

Nous pouvons énoncer et démontrer le théorème suivant, corrélatif du théorème exposé au Chapitre I, § 4,

Considérons un système chimique quelconque. Supposons que la température T du système, le volume V qu'il occupe et les masses $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_c$ des composants qui le forment aient des valeurs déterminées. Si le système est susceptible de deux états d'équilibre distincts, et si ces deux états sont formés du même nombre de phases de même nature, chaque phase, en l'un des états d'équilibre, a la même composition et le même volume spécifique que la phase correspondante en l'autre état d'équilibre.

Soient

$$(26) \quad V_\alpha, m_{a\alpha}, m_{b\alpha}, \dots, m_{k\alpha},$$

le volume de la phase α et les masses indépendantes qui la forment, dans le premier état.

Soient

$$(26 \text{ bis}) \quad V'_\alpha, m'_{a\alpha}, m'_{b\alpha}, \dots, m'_{k\alpha},$$

les valeurs des mêmes quantités dans le second état, pour la phase de même nature que la précédente.

Considérons les fonctions $\Phi_\alpha, \varphi_{a\alpha}, \dots, \varphi_{k\alpha}$, définies par les égalités (11) et (12); lorsque nous y donnerons aux variables $V_\alpha, m_{a\alpha}, \dots, m_{k\alpha}$, les valeurs (26), nous désignerons ces fonctions par les symboles $\Phi_\alpha, \varphi_{a\alpha}, \dots, \varphi_{k\alpha}$; lorsque nous y remplacerons les mêmes grandeurs par les

valeur θ , comprise entre 0 et 1, telle que l'on ait

$$(31) \quad \frac{d^4\Psi(\theta)}{d\theta} = 0.$$

Si l'on tient compte des égalités (11), (12), (29) et (30), on trouve aisément que cette égalité (31) peut s'écrire

$$(32) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{[\partial U_\alpha(\theta)]^2} (V'_\alpha - V_\alpha)^2 \\ & + 2 \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{\partial U_\alpha(\theta) \partial \mu_{a\alpha}(\theta)} (m'_{a\alpha} - m_{a\alpha}) + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{\partial U_\alpha(\theta) \partial \mu_{k\alpha}(\theta)} (m'_{k\alpha} - m_{k\alpha}) \right] (V'_\alpha - V_\alpha) \\ & + \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{[\partial \mu_{a\alpha}(\theta)]^2} (m'_{a\alpha} - m_{a\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{[\partial \mu_{k\alpha}(\theta)]^2} (m'_{k\alpha} - m_{k\alpha})^2 \\ & + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{\partial \mu_{i\alpha}(\theta) \partial \mu_{j\alpha}(\theta)} (m'_{i\alpha} - m_{i\alpha})(m'_{j\alpha} - m_{j\alpha}) \\ & + \text{etc.} \end{aligned} = 0.$$

Dans cette égalité, $\mathcal{F}_\alpha(x)$ désigne ce que devient la fonction \mathcal{F}_α , lorsqu'on y donne aux variables $V_\alpha, m_{a\alpha}, \dots, m_{k\alpha}$, les valeurs $U_\alpha(x), \mu_{a\alpha}(x), \dots, \mu_{k\alpha}(x)$, définies par les égalités (29).

Supposons que le volume $U_\alpha(x)$ de la phase α et les masses indépendantes $\mu_{a\alpha}(x), \dots, \mu_{k\alpha}(x)$ qui forment cette phase éprouvent des variations

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta V_\alpha &= \varepsilon (V'_\alpha - V_\alpha), \\ \delta m_{a\alpha} &= \varepsilon (m'_{a\alpha} - m_{a\alpha}), \\ &\dots \\ \delta m_{k\alpha} &= \varepsilon (m'_{k\alpha} - m_{k\alpha}). \end{aligned} \right.$$

La pression extérieure capable de maintenir la phase α en équilibre subira une variation

$$\delta \Pi_\alpha = \varepsilon \varpi_\alpha(x).$$

Dès lors, en vertu de l'égalité (29) du Livre VI, Chapitre 1 (Tome III, p. 14), l'égalité (32) pourra s'écrire

$$(34) \quad \begin{aligned} & \frac{1}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha(\theta)}{[\partial U_\alpha(\theta)]^2}} [\varpi_\alpha(\theta)]^2 \\ & + \frac{\partial^2 H_\alpha(\theta)}{[\partial \mu_{a\alpha}(\theta)]^2} (m'_{a\alpha} - m_{a\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial^2 H_\alpha(\theta)}{[\partial \mu_{k\alpha}(\theta)]^2} (m'_{k\alpha} - m_{k\alpha})^2 \\ & + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 H_\alpha(\theta)}{\partial \mu_{i\alpha}(\theta) \partial \mu_{j\alpha}(\theta)} (m'_{i\alpha} - m_{i\alpha})(m'_{j\alpha} - m_{j\alpha}) \\ & + \text{etc.} \end{aligned} = 0.$$

En vertu des égalités et inégalités (30), (31) et (32) du Livre VI, Chapitre I (Tome III, p. 14), cette égalité (34) ne peut avoir lieu que si l'on a :

1° Pour chacune des phases $\alpha, \beta, \dots, \varphi$, une égalité telle que

$$(35) \quad \frac{\partial^2 \Pi_\alpha(\theta)}{[\partial \mu_{a\alpha}(\theta)]^2} (m'_{a\alpha} - m_{a\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial^2 H_\alpha(\theta)}{[\partial \mu_{k\alpha}(\theta)]^2} (m'_{k\alpha} - m_{k\alpha})^2 \\ + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 H_\alpha(\theta)}{\partial \mu_{i\alpha}(\theta) \partial \mu_{j\alpha}(\theta)} (m'_{i\alpha} - m_{i\alpha}) (m'_{j\alpha} - m_{j\alpha}) = 0.$$

2° Les égalités

$$(36) \quad \varpi_\alpha(\theta) = 0, \quad \varpi_\beta(\theta) = 0, \quad \dots, \quad \varpi_\varphi(\theta) = 0.$$

En vertu des égalités (31) du Livre VI, Chapitre I (Tome III, p. 14), les égalités (35) équivalent aux égalités

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m'_{a\alpha} - m_{a\alpha}}{\mu_{a\alpha}(\theta)} = \frac{m'_{b\alpha} - m_{b\alpha}}{\mu_{b\alpha}(\theta)} = \dots = \frac{m'_{k\alpha} - m_{k\alpha}}{\mu_{k\alpha}(\theta)}, \\ \dots \\ \frac{m'_{a\varphi} - m_{a\varphi}}{\mu_{a\varphi}(\theta)} = \frac{m'_{b\varphi} - m_{b\varphi}}{\mu_{b\varphi}(\theta)} = \dots = \frac{m'_{k\varphi} - m_{k\varphi}}{\mu_{k\varphi}(\theta)}, \end{array} \right.$$

que les égalités (29) transforment en

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m'_{a\alpha}}{m_{a\alpha}} = \frac{m'_{b\alpha}}{m_{b\alpha}} = \dots = \frac{m'_{k\alpha}}{m_{k\alpha}}, \\ \dots \\ \frac{m'_{a\varphi}}{m_{a\varphi}} = \frac{m'_{b\varphi}}{m_{b\varphi}} = \dots = \frac{m'_{k\varphi}}{m_{k\varphi}}. \end{array} \right.$$

Ces égalités expriment que chacune des phases $\alpha, \beta, \dots, \varphi$, a la même composition dans les deux états d'équilibre du système.

D'après les égalités (37), les variations (33) n'entraînent aucune variation de composition de la phase α ; pour qu'elles n'entraînent aucune variation de la pression extérieure qui maintient cette phase en équilibre [ce qu'exprime la première égalité (36)], il faut et il suffit qu'elles n'entraînent aucune variation du volume spécifique de la phase α . Or ce volume spécifique éprouve une variation

$$\delta u_\alpha = \frac{[\mu_{a\alpha}(\theta) + \dots + \mu_{k\alpha}(\theta)] \delta V_\alpha - U_\alpha(\theta) [\delta m_{a\alpha} + \dots + \delta m_{k\alpha}]}{[\mu_{a\alpha}(\theta) + \dots + \mu_{k\alpha}(\theta)]^2}.$$

La première égalité (36) équivaut donc à l'égalité

$$(39) [\mu_{a\alpha}(\theta) + \dots + \mu_{k\alpha}(\theta)] \delta V_{\alpha} - U_{\alpha}(\theta) [\delta m_{a\alpha} + \dots + \delta m_{k\alpha}] = 0.$$

Posons

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}_{\alpha} &= m_{a\alpha} + \dots + m_{k\alpha}, \\ \mathfrak{N}'_{\alpha} &= m'_{a\alpha} + \dots + m'_{k\alpha}, \end{aligned}$$

et nous trouverons aisément, au moyen des égalités (29) et (33), que l'égalité (39) se transforme en

$$\frac{V_{\alpha}}{\mathfrak{N}_{\alpha}} = \frac{V'_{\alpha}}{\mathfrak{N}'_{\alpha}},$$

égalité qui exprime que la phase α a même volume spécifique dans les deux états du système.

Le théorème énoncé est donc démontré.

§ 3. — Des états indifférents pour un volume donné.

Le théorème précédent appelle un complément qui réponde à cette question :

La température T , le volume V et les masses $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \dots, \mathfrak{N}_c$ ayant des valeurs données, les masses totales $\mathfrak{N}_{\alpha}, \mathfrak{N}_{\beta}, \dots, \mathfrak{N}_{\varphi}$ des différentes phases et les volumes $V_{\alpha}, V_{\beta}, \dots, V_{\varphi}$ de ces phases ont-ils des valeurs données ?

Cette question, rapprochée du théorème précédent, se ramène immédiatement à la suivante :

Les masses $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \dots, \mathfrak{N}_c$ des composants indépendants qui forment un système, la composition et la densité de chacune des phases en lesquelles ce système se partage étant déterminées, ce système peut-il affecter deux distributions différentes sous le même volume V ?

Dans le cas où la réponse à cette question sera affirmative, nous dirons que *le système est indifférent sous le volume constant V .*

Gardons les notations employées au § 2 du Chapitre 1 pour traiter des systèmes indifférents dont le volume est laissé arbitraire ; aux conditions qui définissent un semblable système, nous aurons à joindre la condition que le volume du système ait la même valeur dans les deux distributions.

Si nous désignons par $u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\varphi$, les volumes spécifiques des différentes phases, qui sont les mêmes dans les deux distributions, cette condition sera la suivante

$$u_\alpha(\mathfrak{N}'_\alpha - \mathfrak{N}_\alpha) + u_\beta(\mathfrak{N}'_\beta - \mathfrak{N}_\beta) + \dots + u_\varphi(\mathfrak{N}'_\varphi - \mathfrak{N}_\varphi) = 0,$$

que les égalités (40) du Chapitre I transformeront en

$$(40) \quad u_\alpha \mathfrak{N}_\alpha P_\alpha + u_\beta \mathfrak{N}_\beta P_\beta + \dots + u_\varphi \mathfrak{N}_\varphi P_\varphi = 0.$$

Donc, pour qu'un état d'un système soit un état indifférent sous volume constant, il faut et il suffit qu'il existe φ quantités $P_\alpha, P_\beta, \dots, P_\varphi$, vérifiant les c équations (9) du présent Chapitre et l'équation (40); soit, en tout, $(c + 1)$ équations homogènes en $P_\alpha, P_\beta, \dots, P_\varphi$.

D'où ce premier théorème :

Un système où le nombre des phases surpasse d'au moins deux unités le nombre des composants indépendants est, en général, dans un état indifférent sous volume constant. Au contraire, lorsque le nombre des phases ne surpasse pas le nombre des composants augmenté de l'unité, le système n'est pas, en général, indifférent sous volume constant.

En raisonnant comme au § 2 du Chapitre I, on obtiendra sans peine les propositions suivantes :

Si des masses données $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \dots, \mathfrak{N}_c$, de c composants indépendants d'un système peuvent être partagées en φ phases de telle manière que le système soit en état indifférent sous volume constant, on peut, d'une infinité de façons, le partager en φ phases, de telle sorte que chaque phase ait toujours la même composition, le même volume spécifique et que sa masse seule change, le volume total du système demeurant, d'ailleurs, invariable; les états, en nombre infini, que l'on obtient ainsi, forment une suite continue; ils sont tous indifférents sous volume constant.

Pour qu'on puisse imposer à un système une modification virtuelle qui laisse invariables le volume total du système, la composition et la densité de chaque phase, il faut et il suffit que le système soit indifférent sous volume constant.

§ 4. — Stabilité de l'équilibre d'un système maintenu sous volume constant.

Des considérations analogues à celles qui ont été développées au § 5 du Chapitre I nous montrent que l'on sera assuré que l'équilibre d'un

système, dont la température et le volume sont maintenus constants, est un équilibre stable si l'on a l'inégalité

$$(41) \quad \xi^2 \mathcal{F} > 0$$

pour toute modification virtuelle du système.

Tenons compte de l'égalité (3); observons que les variables $V_\alpha, V_\beta, \dots, V_\varphi$ ne sont liées que par la relation linéaire et homogène (1), ce qui permet de prendre

$$\delta^2 V_\alpha = 0, \quad \delta^2 V_\beta = 0, \quad \dots, \quad \delta^2 V_\varphi = 0;$$

que les variables $m_{\alpha\alpha}, \dots, m_{k\alpha}, \dots, m_{k\varphi}$, ne sont également liées que par des relations linéaires et homogènes, ce qui permet de prendre

$$\delta^2 m_{\alpha\alpha} = 0, \dots, \delta^2 m_{k\alpha} = 0, \dots, \delta^2 m_{k\varphi} = 0,$$

et nous trouverons que l'inégalité (41) peut s'écrire

$$(42) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha}{\partial V_\alpha^2} (\delta V_\alpha)^2 \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha}{\partial V_\alpha \partial m_{\alpha\alpha}} \delta m_{\alpha\alpha} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha}{\partial V_\alpha \partial m_{k\alpha}} \delta m_{k\alpha} \right) \delta V_\alpha \\ & + \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha}{\partial m_{\alpha\alpha}^2} (\delta m_{\alpha\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha}{\partial m_{k\alpha}^2} (\delta m_{k\alpha})^2 \\ & + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_\alpha}{\partial m_{i\alpha} \partial m_{j\alpha}} \delta m_{i\alpha} \delta m_{j\alpha} \\ & + \text{etc.} \end{aligned} > 0.$$

Soit $\delta\Pi_\alpha$ l'accroissement qu'il faudrait faire subir à la pression extérieure pour maintenir en équilibre, après la modification virtuelle considérée, la phase α considérée isolément. La comparaison des égalités (27) et (28) du Livre VI, Chapitre 1 (Tome III, p. 13) transforme l'inégalité (42) en la suivante :

$$(43) \quad \begin{aligned} & \frac{1}{\partial V_\alpha^2} (\delta\Pi_\alpha)^2 \\ & + \frac{\partial^2 H_\alpha}{\partial m_{\alpha\alpha}^2} (\delta m_{\alpha\alpha})^2 + \dots + \frac{\partial^2 H_\alpha}{\partial m_{k\alpha}^2} (\delta m_{k\alpha})^2 + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 H_\alpha}{\partial m_{i\alpha} \partial m_{j\alpha}} \delta m_{i\alpha} \delta m_{j\alpha} \\ & + \text{etc.} \end{aligned} > 0.$$

fèrent. Dans ces conditions, il ne peut exister d'équilibre chimique instable.

§ 5. — *Retour aux lois de déplacement de l'équilibre.*

Nous avons étudié et discuté, au Livre I, Chapitres VIII, X et XI, diverses lois de déplacement de l'équilibre : *déplacement isothermique de l'équilibre* (Tome I, p. 138), avec ses variétés : *déplacement de l'équilibre par variations de la pression* (Tome I, p. 142) et *déplacement de l'équilibre par variation du volume* (Tome I, p. 150) ; *déplacement isentropique de l'équilibre* (Tome I, p. 168) ; enfin, *déplacement de l'équilibre par une variation de la température* (Tome I, p. 181). Toutes ces lois supposent la stabilité de l'état d'équilibre auquel on les applique ; c'est ainsi que, les systèmes bivariants n'étant point en équilibre stable sous une pression donnée, la loi du déplacement de l'équilibre par variation de la pression ne leur est point applicable ; au contraire, ces mêmes systèmes étant en équilibre stable sous un volume donné, la loi du déplacement de l'équilibre par variation du volume leur est applicable (Tome I, p. 150 et p. 154).

Les états d'équilibre qui ne sont pas stables sont des états d'équilibre indifférent.

Sauf des cas tout à fait exceptionnels, les seuls systèmes en équilibre indifférent que l'on puisse rencontrer sont les suivants :

1° Les systèmes univariants, à toute température et sous toute pression, lorsque la pression est maintenue constante ;

2° Les systèmes bivariants, à une température qui a, pour chaque pression, une valeur déterminée, lorsqu'on suppose la pression maintenue constante.

A ces systèmes, on ne peut appliquer ni la loi du déplacement de l'équilibre par variation de pression, ni la loi du déplacement de l'équilibre par variation de la température.

Pour les systèmes univariants, la première de ces deux lois est suppléée par la *loi de G. Robin* (Tome I, p. 155), et la seconde par la *loi de J. Moutier* (Tome I, p. 187), auxquelles il convient de joindre la *relation de Clapeyron et Clausius*, qui les relie l'une à l'autre.

Pour les systèmes bivariants en état indifférent, ces deux lois sont remplacées par les *théorèmes de M. J. Willard Gibbs*, démontrés à la fin du Chapitre précédent.

Les règles des phases, qui classent les diverses formes possibles de véritable équilibre chimique d'une manière si nette, précisent non moins nettement les conditions dans lesquelles il est permis d'user, pour étudier l'influence qu'exercent sur un système les variations de température et de pression, des diverses lois connues.

FIN

INDEX ALPHABÉTIQUE

DES

NOMS D'AUTEURS

CITÉS DANS CET OUVRAGE

A

ABRIA, t. III, pp. 141, 170.
ALEMBERT (d'), t. I, pp. 22, 214.
ALEXEW, t. IV, pp. 160, 166, 167.
AMAGAT, t. II, pp. 144, 148, 151, 193, 194, 202, 205, 206.
AMPÈRE, t. II, p. 235; — t. III, pp. 54, 77, 98; — t. IV, p. 185.
AMPOLA, t. IV, p. 275.
ANDREWS, t. II, pp. 140, 144, 174; — t. IV, pp. 64, 73, 87, 139, 140.
APPELL, t. I, p. 206.
ARNOLD, t. III, p. 222.
ARRHENIUS, t. III, pp. 71, 94, 108, 110, 144; — t. IV, p. 186.
AUSTEN, t. III, p. 122.
AVOGRADO, t. II, p. 235; — t. III, pp. 54, 77, 98; — t. IV, p. 185.

B

BABO (von), t. III, pp. 134, 147, 159, 183; — t. IV, pp. 183, 191.
BAKHUIS ROOZBOOM, t. II, p. 127; — t. III, pp. 123, 231, 232, 254, 259, 260, 265, 272, 273, 275, 279, 280, 303, 342 à 344, 359, 361, 362; — t. IV, pp. 167, 226, 227, 229, 231, 247, 251, 252, 264, 265, 272, 273, 277, 279, 280, 299, 325 à 327, 329.

BANCROFT, t. IV, pp. 280, 294, 325.
BATELLI, t. II, pp. 58, 193.
BECKMANN, t. IV, p. 207.
BÉRARD, t. II, pp. 241, 255, 287, 313, 344, 354.
BERTHELOT, t. I, p. 187, 249, 254, 264, 265, 279, 280, 292, 293, 324; — t. III, pp. 104, 106, 109, 111, 113, 141.
BERTHOLLET, t. I, p. v; — t. III, pp. 104, 196.
BERTRAND (Joseph), t. II, pp. 16, 32, 41, 81.
BINEAU, t. II, p. 310; — t. IV, pp. 52, 56.
BLAGDEN, t. III, pp. 196, 216.
BLÜMCKE, t. IV, pp. 149, 151, 155, 178.
BOYLE, t. I, pp. 123, 132, 134.
BRANDES, t. IV, p. 167.
BRAUN, t. I, p. 149; — t. III, pp. 126, 130.
BROWN, t. IV, p. 34.
BRUNER, t. III, p. 270.
BRUNI, t. IV, pp. 275, 276.
BUNSEN, t. II, pp. 57, 59; — t. IV, p. 189.

C

CAGNIARD DE LATOUR, t. II, pp. 148, 151.
CAHOURS, t. II, pp. 300, 301, 310.
CAILLETET, t. I, p. 253; — t. II, pp. 144, 148, 151, 152, 154, 163, 231; — t. IV, pp. 137 à 140, 164.

- CARNOT (Sadi), t. I, pp. 31, 60, 63, 84; — t. II, pp. 7, 54.
 CARVETH, t. III, p. 378.
 CAUBET, t. IV, p. 142 à 144, 118.
 CAUCHY, t. II, p. 167.
 CAYLEY, t. IV, p. 107.
 CAZIN, t. II, pp. 243, 249, 252.
 CHANCEL, t. III, pp. 128, 137.
 CHAPPUIS, t. I, p. 279.
 CHAPRON, t. III, p. 70.
 CHARPY, t. III, pp. 232, 357.
 CHATELIER (LÉ). Voir *Le Chatelier*.
 CLAPEYRON, t. I, p. 81; — t. II, pp. 6, 9, 54, 60, 78, 115, 125, 154, 183, 210; — t. III, pp. 128, 156, 231, 279; — t. IV, pp. 38, 204, 223, 224, 227, 313, 316, 363.
 CLAUDIUS, t. I, pp. 31, 49, 61, 73, 77, 78, 82, 83, 96, 132, 134, 212; — t. II, pp. 6, 7, 13, 54, 56, 60, 78, 115, 125, 148, 150, 154, 175, 183, 184, 193, 195, 198, 210, 212, 230, 231, 255, 287, 313, 344; — t. III, pp. 128, 156, 279; — t. IV, pp. 38, 151, 204, 223, 227, 313, 316, 363.
 CLÉMENT, t. I, p. 40.
 COHEN, t. II, p. 252.
 COLARDEAU, t. II, pp. 144, 148, 152, 163; — t. IV, p. 140.
 COLDING, t. I, p. 130.
 COPPET (de), t. III, pp. 200, 217, 254.
 COULIER, t. II, p. 51.
 CRAFTS, t. II, pp. 301, 309.
 CROIZIER, t. I, p. VIII; — t. II, p. 82.
- D**
- DALTON, t. I, p. 128.
 DAMIEN, t. II, p. 61.
 DEBRAY, t. I, pp. 185, 186, 202, 232, 241, 253; — t. II, pp. 73, 78 à 80, 84, 333, 357, 367.
 DE COPPET. Voir *Coppet (de)*.
 DE HEEN. V. *Heen (de)*.
 DE KOWALSKI. V. *Kowalski (de)*.
 DE LAROCHE. V. *Laroche (de)*.
 DELUC, t. III, pp. 203, 216.
 DE LUCCHI. V. *Lucchi (de)*.
 DEMERLIAC, t. II, pp. 60, 62.
 DEMONDÉSIR, t. I, p. 265.
- DESAINS (Edouard), t. I, p. 55.
 DESORMES, t. I, p. 40.
 DEVENTER (van), t. III, pp. 361, 373.
 DEVILLE (SAINTE-CLAIRE). V. *Sainte-Claire Deville*.
 DE VISSER. V. *Visser (de)*.
 DE VRIES. V. *Vries (de)*.
 DEWAR, t. II, pp. 56, 144; — t. IV, p. 41.
 DIETERICH, t. II, p. 106; — t. III, pp. 161, 202.
 DITTE, t. I, pp. 149, 185, 186, 192, 231, 233, 241, 253, 264; — t. II, pp. 357, 358, 360, 361.
 DITTMAR, t. IV, pp. 52, 56, 60.
 DIRICHLET (LEJEUNE). V. *Lejeune-Dirichlet*.
 DONNAN, t. IV, p. 303.
 DONNY, t. II, p. 19.
 DRION, t. II, pp. 150, 168.
 DECLAUX, t. IV, pp. 158, 167, 171.
 DUFOUR, t. II, p. 19.
 DULONG, t. II, pp. 241, 249.
 DUMAS, t. II, p. 11.
 DUPRÉ (Athanas), t. II, pp. 13, 80, 110, 327.
 DUPRÉ (August), t. III, p. 141; — t. IV, p. 216.
 DWELSHAUWERS-DÉRY (F.-V.), t. II, p. 164.
- E**
- ENGEL, t. IV, pp. 235, 242.
 ESTREICHER ROZBIERSKI, t. IV, p. 304.
 EULER, t. III, p. 1.
 EYK (van), t. IV, p. 277.
- F**
- FABRE, t. II, p. 360.
 FAIRBAIRN, t. II, p. 9.
 FARADAY, t. II, p. 149.
 FAYRE, t. II, p. 85; — t. III, pp. 141, 170; — t. IV, p. 227.
 FERCHE, t. II, pp. 60, 107.
 FISCHER, t. II, pp. 103, 107.
 FRIEDEL (Georges), t. IV, p. 227.
 FROWEIN, t. II, p. 91.
- G**
- GALITZINE, t. II, p. 164.
 GARELLI, t. IV, pp. 275, 276.

- GAUTIER (Armand), t. I, pp. 231, 232, 272, 277; — t. II, p. 363.
- GAY-LUSSAC, t. I, pp. 43, 126, 128, 132; — t. II, pp. 9, 116, 241, 255; — t. III, pp. 69, 143, 147, 157, 159, 163, 169, 173 à 175, 177, 181, 183, 185, 187, 188, 189; — t. IV, p. 188.
- GERNEZ, t. II, pp. 19, 63, 66, 71, 95, 99.
- GIBBS (J. Willard), t. I, pp. v, 91, 92, 163, 206; — t. II, pp. 46, 51, 267, 268, 273, 301, 303, 309, 325; — t. III, pp. 41, 70, 76, 231; — t. IV, pp. 13, 19, 30, 51, 98, 101, 113, 115, 120, 121, 124, 129, 130, 158, 161, 218, 219, 276, 279, 280, 299, 301, 345, 363.
- GILBAUT, t. IV, p. 137.
- GOUY, t. II, pp. 163, 164; — t. III, p. 70.
- GRAHAM, t. III, p. 56.
- GROTRIAN, t. II, p. 51.
- GULDBERG, t. III, p. 112.
- GUTHRIE, t. III, pp. 219 à 221, 231, 232; — t. IV, p. 163.
- H**
- HAUTEFEUILLE, t. I, pp. 185, 186, 192, 202, 240, 244, 253, 254, 279; — t. II, pp. 73, 85, 110, 112, 125, 296, 301, 357; — t. IV, pp. 137, 140, 226, 227.
- HEEN (de), t. II, p. 164.
- HEIDE (van der), t. III, p. 367.
- HÉLIER, t. I, pp. 231, 232, 272, 277; — t. II, p. 363.
- HELMHOLTZ (Hermann von), t. I, pp. v, 91, 92, 164; — t. II, pp. 212, 216, 225.
- HELMHOLTZ (Robert von), t. II, pp. 103, 404, 406.
- HENRICK, t. III, p. 363.
- HENRY, t. III, p. 144; — t. IV, pp. 182, 184 à 186, 189, 210, 211.
- HESS, t. I, p. 49; — t. III, p. 141.
- HEYCOCK, t. III, p. 222.
- HITTORF, t. II, p. 109.
- HIRN, t. II, p. 230.
- HOFF (van t'). V. *Van t'Hoff*.
- HOITSEMA, t. IV, pp. 226, 227.
- HOPKINS, t. II, p. 58.
- HORSIMANN, t. I, pp. v, 84, 88, 91; — t. II, pp. 86, 91, 113, 267, 273, 349, 333, 335, 337, 368; — t. III, pp. 41, 76, 174.
- HUGONOT, t. I, p. 281.
- I**
- ISAMBERT, t. II, pp. 73, 80, 333, 335, 336; — t. III, p. 272; — t. IV, pp. 229, 231, 233 à 238.
- J**
- JAMIN, t. IV, p. 138.
- JOANNIS, t. II, pp. 73, 79, 82.
- JOLY (A.), t. I, pp. 186, 232, 242, 357.
- JOLY (J.), t. II, p. 205.
- JOULE, t. I, pp. 30, 126, 177, 178.
- K**
- KELVIN (Lord). V. *Thomson (William)*.
- KIRCHHOFF, t. I, pp. 53, 96; — t. II, pp. 91, 95, 104; — t. III, pp. 135, 144, 158, 161, 168, 170, 177, 183, 184, 189; — t. IV, pp. 189, 218.
- KLOBBIE, t. IV, p. 2.
- KONOVALOW, t. IV, pp. 13, 19, 30, 33 à 35, 51, 98, 101, 113, 115, 120, 121, 124, 129, 130, 158, 196, 199, 219, 276, 299.
- KORTEWEG, t. IV, p. 107.
- KOWALSKI (de), t. IV, p. 172.
- KUENEN, t. II, p. 164; — t. IV, pp. 41, 108, 111, 113 à 115, 120, 129, 131, 141, 142, 147.
- KUNDT, t. II, p. 245.
- KURILOFF, t. III, pp. 215, 360.
- KUSTER, t. IV, pp. 275, 276.
- L**
- LAGRANGE, t. I, pp. 19, 23.
- LAPLACE, t. I, pp. V, 43, 49, 136; — t. III, p. 216.
- LAROCHE (de), t. II, pp. 241, 255, 287, 313, 344, 354.
- LATOUR (CAGNIARD de). V. *Cagniard de Latour*.
- LAVOISIER, t. I, p. 49; — t. III, p. 216.
- LE CHATELIER (Henri), t. I, pp. 133, 154, 233, 272, 277; — t. II, p. 60; — t. III, pp. 128, 137, 144, 221, 234, 235, 263, 272; — t. IV, pp. 158, 229, 231.
- LÉE (Van der), t. IV, p. 162.

- LEHMANN, t. IV, p. 252.
 LEJEUNE-DIRICHLET, t. I, pp. 25, 137.
 LEMOINE, t. I, pp. 149, 253 ; — t. II, pp. 111, 286, 296, 298 ; — t. III, p. 112.
 LEVOL, t. III, p. 222.
 LINEBARGER, t. III, p. 253 ; — t. IV, pp. 35, 168, 207.
 LEWEL, t. III, p. 254.
 LEWENHERZ, t. IV, pp. 302, 303.
 LOIR, t. II, p. 150.
 LORENTZ, t. III, p. 336.
 LUGCHI (de), t. II, p. 252.
 LULLE (Raymond), t. IV, p. 167.
 LUSSANA, t. II, pp. 64, 68, 206.
- M**
- MALLARD, t. I, pp. 133, 272, 277 ; — t. II, pp. 60, 68.
 MANEUVRIER, t. I, p. 42 ; — t. II, p. 243, 252.
 MARCHIS, t. IV, pp. 206, 209, 237.
 MARGULES, t. IV, pp. 499, 246.
 MARIIGNAC, t. III, p. 148.
 MARIOTTE, t. I, pp. 43, 123, 132, 134 ; — t. II, pp. 9, 103, 116, 241, 255 ; — t. III, pp. 69, 157, 159, 163, 169, 173 à 175, 177, 181, 183, 185, 187 à 189.
 MASSIEU, t. I, pp. 407, 411 ; — t. II, p. 16.
 MASSON, t. II, pp. 243, 249, 252.
 MATHIAS, t. II, pp. 143, 144, 151 à 154, 199, 201, 216, 218, 219 ; — t. III, p. 148 ; — t. IV, pp. 144, 164.
 MAXWELL, t. I, p. 92 ; — t. II, pp. 170, 183, 192, 197 ; — t. IV, pp. 97, 151, 178.
 MAYER (Robert), t. I, pp. 31, 131.
 MAYER (Victor), t. I, p. 277.
 MEIER, t. II, pp. 302, 309.
 MENTSCHUTKINE, t. III, p. 104.
 MEYER (Oskar Emil), t. II, p. 167.
 MEYERHOFFER, t. III, pp. 234, 263, 343, 344, 362, 368, 369 ; — t. IV, pp. 303, 304.
 MITSCHERLICH, t. II, pp. 301, 310 ; — t. IV, p. 275.
 MOHR, t. IV, p. 273.
 MOITESSIER, t. IV, p. 235, 242.
 MOND, t. IV, p. 227.
 MONNET, t. III, pp. 137, 141, 148.
- MORREN, t. I, pp. 233, 254.
 MOUSSON, t. II, p. 56.
 MOUTIER, t. I, pp. v, 42, 74, 77, 81, 187, 203 ; — t. II, pp. 6, 54, 56, 78, 85, 95, 96, 100, 104, 109, 116, 126, 147 ; — t. III, p. 184 ; — t. IV, pp. 151, 227, 297, 363.
 MÜLLER, t. II, pp. 249, 252, 310.
 MYERS, t. II, pp. 333.
- N**
- NATANSON, t. II, pp. 229, 310 ; — t. III, p. 156.
 NAUMANN, t. II, pp. 310, 335 ; — t. IV, pp. 233, 236 à 238.
 NERNST, t. IV, p. 207.
 NEUBERG, t. IV, p. 167.
 NEUMANN (Carl), t. II, p. 268.
 NEVILLE, t. III, p. 222.
 NEWTON, t. I, p. 5.
 NICOL, t. III, p. 254.
- O**
- OERSTEDT, t. II, p. 55.
 OGIER, t. II, p. 324.
 OSMOND, t. III, p. 222.
 OSTWALD, t. I, p. VIII ; — t. IV, p. 279.
- P**
- PAGE, t. III, p. 141.
 PARMENTIER, t. III, pp. 128, 137.
 PATERNO, t. IV, p. 275.
 PAUCHON, t. III, p. 128.
 PÉAN DE SAINT-GILLES, t. I, p. 187 ; — t. III, pp. 104, 113.
 PÉLABON, t. I, pp. 149, 186, 192, 231, 233, 241, 253, 264 ; — t. II, pp. 358 à 364, 368.
 PÉROT, t. II, p. 11.
 PÉROT, t. I, p. 233.
 PERSON, t. I, pp. 55, 184.
 PESLIN, t. II, p. 84.
 PFAÜNDLER, t. III, pp. 142, 233.
 PFEFFER, t. III, pp. 56, 66, 67, 87.
 PHILIPPUS, t. I, p. 168.
 PICKERING, t. III, p. 233.
 PICTET, t. I, pp. 233, 264, 272 ; — t. IV, pp. 2, 41, 158.
 PIERRE (Isidore), t. IV, p. 207.

PLANCK, t. I, p. 83 ; — t. III, p. 99.
 PLAYFAIR, t. II, p. 310.
 POISSON, t. I, p. 136.
 PONSOT, t. III, p. 220.
 PROUST, t. I, p. 202.
 PUCHOT, t. IV, p. 207.

R

RAMSAY, t. II, p. 103 ; — t. IV, p. 227.
 RANKINE, t. II, p. 230.
 RAULT, t. III, pp. 81, 88, 161 à 164, 196, 200 ; — t. IV, p. 186.
 RAVEAU, t. II, pp. 161, 218, 229.
 RAYLEIGH (Lord), t. II, p. 267.
 REECH, t. I, p. 40, 42, 136, 172.
 REGNAULT, t. I, pp. 126, 132, 177 ; — t. II, pp. 5, 8, 94, 99, 106, 219, 241, 325 ; — t. IV, pp. 195, 204, 205, 207 à 211, 216, 219, 242.
 REICHER, t. II, pp. 60, 72 ; — t. III, pp. 361, 373.
 RETGERS, t. IV, pp. 247, 264, 274.
 RIECKE, t. II, p. 110 ; — t. III, p. 93.
 RIEMANN, t. II, p. 147.
 RIJN van ALKEMADE (van), t. III, p. 336.
 RIVALS, t. III, p. 137.
 ROBIN, t. I, p. 158 ; — t. II, pp. 4, 53, 56, 77, 79, 147 ; — t. IV, pp. 297, 363.
 ROBINSON, t. II, p. 298.
 ROMANOW, t. IV, p. 163.
 RÖNTGEN, t. II, p. 243.
 ROOZBOOM (BAKHUIS). V. *Bakhuis Roozboom*.
 ROSCOE, t. IV, pp. 35, 52, 53, 56, 60.
 ROHMUND, t. IV, pp. 160, 163, 164, 166.
 RUDORFF, t. IV, pp. 246, 247, 251.

S

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Henri), t. I, pp. v, 133, 185, 192, 202, 242, 243, 253, 254, 265 ; — t. II, pp. 298, 310, 327, 367.
 SAINT-GILLES (Péan de). V. *Péan de Saint-Gilles*.
 SAJOTCHEWSKI, t. II, p. 144.
 SARRAU, t. II, pp. 178, 186, 193, 194 ; — t. IV, pp. 87, 95.

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — T. IV.

SAUNDERS, t. IV, p. 304.
 SAUREL, t. IV, p. 178.
 SCHIFF, t. IV, p. 167.
 SCHLÖSING, t. I, p. 265.
 SCHNEGG, t. III, p. 233.
 SCHNEIDER, t. IV, p. 189.
 SCHREINEMAKERS, t. III, pp. 309, 336, 342 à 344, 355, 356, 359, 362 ; — t. IV, pp. 163, 166, 168, 169, 172, 176, 325.
 SEBERT, t. I, p. 293.
 SHIELDS, t. IV, p. 227.
 SILBERMANN, t. II, p. 85 ; — t. III, pp. 141, 170.
 SNELL, t. IV, pp. 168, 169, 172, 176, 178.
 SORBY, t. III, p. 222.
 SORET, t. II, p. 302.
 SPRING, t. III, p. 374 ; — t. IV, p. 163.
 STACKELBERG (von), t. III, pp. 126, 130.
 STOKES, t. IV, p. 139.
 STORTENBEKER, t. III, pp. 234, 256, 262 ; — t. IV, pp. 230, 231, 265, 266, 270, 325.
 STRECKER, t. II, p. 249.
 SVANTE ARRHENIUS. V. *Arrhenius (Svante)*.
 SYDNEY YOUNG. V. *Young (Sydney)*.

T

TAMMANN, t. III, p. 161 ; — t. IV, p. 227.
 TATE, t. II, p. 9.
 THILORIER, t. II, p. 150.
 THOMAS, t. II, p. 152.
 THORPE, t. IV, p. 34.
 THOMSEN, t. I, p. 94 ; — t. II, p. 91 ; — t. III, pp. 113, 141, 170.
 THOMSON (J.-J.), t. II, pp. 55, 95, 170, 174, 177, 179, 187, 192, 197 ; — t. III, pp. 130, 148, 251 ; — t. IV, pp. 65, 66, 70, 73, 75, 77, 79 à 87, 90, 91, 96, 102, 150, 178.
 THOMSON (William, lord KELVIN), t. I, pp. 61, 177 ; — t. II, p. 55.
 TORRICELLI, t. I, p. 27.
 TRAUBE, t. IV, p. 167.
 TREVOR, t. IV, pp. 294, 295.
 TROOST, t. I, pp. 185, 186, 192, 202, 210, 243, 244, 253, 254 ; — t. II, pp. 73, 85, 110, 112, 126, 301, 310, 357 ; — t. IV, pp. 226, 227.

24

V

- VAN DER LÉE. V. *Lée (van der)*,
 VAN DEVENTER. V. *Deventer van*.
 VAN DER WAALS. V. *Waals (van der)*.
 VAN EYK. V. *Eyk (van)*.
 VAN RIJN VAN ALKEMADE. V. *Rijn van Alkemade (van)*.
 VAN T'HOFF, t. I, pp. 184, 197, 277; — t. III, pp. 55, 69, 71, 87, 97, 112, 115, 143, 144, 147, 163, 199, 201, 202, 234, 263, 344, 361, 363, 368, 369, 373, 374; — t. IV, pp. 185, 186, 188, 210, 247, 249, 303, 304.
 VERSCHAFFELT, t. IV, p. 148.
 VIEILLE, t. I, p. 292.
 VILLARD, t. II, p. 164; — t. III, pp. 271 à 273, 304; — t. IV, p. 229, 231.
 VISSER (de), t. II, p. 59.
 VON BABO. V. *Babo (von)*.
 VON HELMHOLTZ. V. *Helmholtz (von)*.
 VON STACKELBERG. V. *Stackelberg (von)*.
 VRIES (de), t. III, p. 83.

W

- WAAGE, t. III, p. 112.
 WAALS (van der), t. II, pp. 147, 149, 192, 198, 200; — t. IV, pp. 101, 104, 108, 113, 114, 120, 138, 140.
 WANKLYN, t. II, pp. 298, 310.
 WARBURG, t. II, p. 245.
 WIEDEMANN (Gustav), t. II, pp. 73, 325.
 WINKELMANN, t. IV, p. 216.
 WITKOWSKI, t. I, p. 133; — t. II, p. 206.
 WOLF, t. II, p. 168.
 WROBLEWSKI, t. II, p. 144; — t. III, p. 272; — t. IV, p. 41.
 WÜLLNER, t. II, pp. 51, 252; — t. III, pp. 159, 184; — t. IV, pp. 183, 191.
 WÜRTZ, t. II, p. 301.

Y

- YOUNG (Sydney), t. II, pp. 103, 152.

INDEX ALPHABÉTIQUE
DES
SUBSTANCES CHIMIQUES
ÉTUDIÉES EN CET OUVRAGE

(Le nom d'un sel doit être cherché au nom du radical métallique)

- A**
- Acétique (Acide)*, t. I, p. 187; — t. II, pp. 59, 95, 301, 310, 326; — t. III, pp. 109, 197; — t. IV, pp. 34, 53, 158, 167.
- Acétone*, t. II, p. 213; — t. III, p. 109; — t. IV, pp. 168, 169, 178.
- Acétylacétone*, t. IV, p. 163.
- Acétylène*, t. I, p. 254; — t. IV, p. 115.
- Acétylène (Hydrate d')*, t. III, p. 273.
- Air atmosphérique*, t. I, pp. 132, 133, 202, 206; — t. IV, pp. 41, 137, 138.
- Alcool amylique*, t. IV, pp. 163, 167.
- *butylique*, t. IV, pp. 34, 163, 172.
- *cétylique*, v. *Sperma ceti*.
- *éthylrique*, t. I, p. 187; — t. II, pp. 17, 152, 168; — t. III, pp. 105, 106, 141; — t. IV, pp. 34, 167, 169, 172, 189, 199, 216.
- *méthylrique*, t. II, pp. 17, 152; — t. IV, pp. 34, 163, 168, 199, 216.
- *propylique*, t. II, p. 152; — t. IV, pp. 34, 168.
- Alliage de Levol*, t. III, p. 222.
- *de Lipowitz*, t. II, p. 59.
- *de Wood*, t. II, p. 59.
- Alun*, t. I, p. 148; — t. III, p. 125; — t. IV, p. 167.
- Alun ammoniacal*, t. III, p. 219.
- Ammoniaque*, t. I, pp. 233, 265; — t. II, pp. 17, 73, 80; — t. IV, pp. 186, 325.
- Ammonium (Azotate d')*, t. II, pp. 64, 68, 69; — t. III, pp. 202, 217; — t. IV, p. 246.
- (*Bisulfure d'*), t. II, p. 336.
- (*Bromure d'*), t. IV, p. 168.
- (*Carbamate d'*), t. II, pp. 327 à 331, pp. 333 à 335.
- (*Chlorure d'*), t. I, p. 148; — t. III, pp. 83, 125, 202, 219, 356; — t. IV, pp. 168, 246, 251, 252, 272, 273.
- (*Cyanure d'*), t. II, pp. 336, 337; — t. IV, pp. 233 à 237.
- (*Phosphate d'*), t. IV, p. 168.
- (*Sulfate d'*), t. III, p. 342; — t. IV, pp. 167, 168, 247.
- Ammonium ammoniacal (Bromure d')*, t. III, pp. 279, 304; — t. IV, p. 325.
- Ammonium (Potass-)*, v. *Potassamonium*.
- Ammonium (Sod-)*, v. *Sodammonium*.
- Analcime*, t. IV, p. 227.
- Aniline*, t. IV, p. 163.

- Anthracène*, t. IV, p. 275.
Argent, t. I, pp. 185, 202; — t. II, pp. 80, 368; — t. III, p. 222.
Argent (Azotate d'), t. III, p. 202.
 — (*Iodure d'*), t. II, p. 63.
 — (*Oxyde d'*), t. I, pp. 185, 202, 254; — t. II, p. 80.
 — (*Sulfure d'*), t. II, p. 368.
Argent ammoniacal (Azotate d'), t. II, p. 82.
 — — (*Chlorure d'*), t. II, p. 82.
 — — (*Cyanure d'*), t. II, p. 82.
 — — (*Iodure d'*), t. II, p. 82.
Arsenic, t. II, p. 239.
Arsénié (Hydrogène), V. *Hydrogène arsénié*.
Astrakanite, t. III, p. 360; — t. IV, pp. 305, 327.
Azote, t. I, pp. 233, 265; — t. II, pp. 144, 193, 194, 241, 242, 247; — t. IV, pp. 139, 189.
Azoteux (Oxyde), t. II, pp. 17, 144, 151, 153, 219, 247, 252; — t. IV, p. 111, 115, 131, 189.
Azoteux (Oxyde hydraté), t. III, p. 273.
Azotique (Acide), t. III, p. 144; — t. IV, p. 53.
Azotique (Oxyde), t. II, pp. 247, 249.
- B**
- Baryte*, t. III, p. 219.
Baryum (Azotate de), t. III, pp. 202, 219, 221; — t. IV, p. 247.
 — — (*Chlorure de*), t. II, p. 91; — t. III, pp. 219, 221; — t. IV, p. 246.
Benzine, t. II, pp. 60, 62, 107, 213; — t. III, pp. 197, 360; — t. IV, pp. 35, 158, 163, 166, 275.
Benzine (Picrate de), t. III, p. 360.
Benzoïque (Acide), t. III, pp. 405, 406; — t. IV, pp. 163, 166.
Bischoffite, t. IV, p. 305.
Bismuth, t. III, pp. 222, 357; — t. IV, p. 163.
Blanc de baleine, V. *Sperma ceti*.
Boracite, t. II, p. 66.
Brome, t. II, p. 241.
Brome (Hydrate de), t. III, pp. 272, 304; t. IV, pp. 325, 326.
Bromhydrique (Acide), t. II, p. 249; — t. IV, p. 53.
Bromhydriques (Hydrates), t. III, pp. 233, 273, 279, 280, 304; — t. IV, pp. 325, 326.
Butyrique (Acide), t. IV, p. 34.
- C**
- Cadmium*, t. II, p. 239; — t. III, p. 222.
Cadmium (Sulfate de), t. IV, p. 168.
Calcite, t. IV, p. 274.
Calcium (Acétate de), t. III, pp. 360, 373; t. IV, p. 327.
 — (*Azotate de*), t. III, p. 221.
 — (*Carbonate de*), t. II, pp. 73, 78, 84; — t. IV, p. 274.
 — (*Chlorure de*), t. III, pp. 233, 265, 267, 280, 304, 362; — t. IV, 168, 324.
 — (*Hydrate de*), t. III, p. 128.
 — (*Isobutyrate de*), t. III, p. 128, 137.
 — (*Orthobutyrate de*), t. III, p. 128.
 — (*Sulfate*), t. III, p. 121.
Calcium ammoniacal (Chlorure de), t. II, p. 81.
Caoutchouc, t. I, p. 178.
Carbazol, t. IV, p. 275.
Carbone, t. I, p. 202.
Carbone (Chlorure de), t. II, pp. 17, 213; — t. IV, pp. 34, 35.
 — (*Oxyde de*), t. I, pp. 185, 231, 254, 265, 277; — t. II, pp. 247, 249, 363.
 — (*Sulfure de*), t. I, p. 277; — t. II, pp. 13, 17, 168, 213; — t. IV, pp. 34, 41, 163, 216.
Carbonique (Anhydride), t. I, pp. 133, 185, 202, 265; — t. II, pp. 17, 73, 78, 144, 148, 149, 151, 153, 154, 163, 193, 194, 196, 202, 205, 219, 247, 252; — t. IV, pp. 2, 41, 115, 137 à 139, 141 à 143, 147, 148, 158, 189.
Carbonique (Hydrate), t. III, p. 272.
Carnallite, t. III, pp. 344, 362, 369; — t. IV, pp. 303, 305.
Cerium (Sulfate de), t. III, p. 123.
Chabasie, t. IV, p. 225.

Chaux, t. II, pp. 73, 78; — t. III, p. 219.
Chloral (Hydrate de), t. IV, p. 235.
Chlore, t. I, pp. 241, 277; — t. II, p. 241; — t. IV, p. 325.
Chlore (Hydrate de), t. III, pp. 272, 304, 325; — t. IV, pp. 325, 326.
Chlorhydrique (Acide), t. I, pp. 185, 233, 254, 265; — t. II, pp. 247, 249; — t. III, pp. 343, 344, 359; — t. IV, pp. 52, 56, 60, 139.
Chlorhydrique (Hydrate), t. III, pp. 233, 272, 304, 326.
Chlorobenzine, t. IV, p. 163.
Chloroforme, t. II, pp. 17, 213.
Chlorure de méthyle, t. IV, pp. 141 à 143, 147, 148.
Chlorures métalliques ammoniacaux, t. II, pp. 73, 80, 81.
Cire, t. II, pp. 58, 61.
Citrique (Acide), t. III, pp. 83, 202.
Cobalt (Chlorure de), t. IV, pp. 168, 265. — (*Sulfate de*), t. IV, p. 168.
Collidine 3, t. IV, p. 163.
Coton-poudre, t. I, p. 293.
Cuivre, t. III, p. 222.
Cuivre (Acétate de), t. III, pp. 360, 373; — t. IV, p. 327.
 — (*Chlorure de*), t. III, pp. 343, 344, 362; — t. IV, pp. 168, 247.
 — (*Sulfate de*), t. II, p. 91; — t. III, pp. 202, 219, 242; — t. IV, pp. 168, 247, 261, 266 à 270.
Cuivreux (Oxyde), t. II, pp. 73, 78.
Cuivrique (Oxyde), t. II, pp. 73, 78.
Cyamélide, t. I, p. 244; — t. II, p. 127.
Cyanique (Acide), t. I, p. 244; — t. II, p. 127.
Cyanogène, t. I, p. 264.
Cyanurique (Acide), t. II, p. 127.

D

Desmine, t. IV, p. 228.
Diéthylamine, t. III, p. 232; — t. IV, p. 163.
Diéthylammonium (Sulfure de), t. IV, p. 237.
Diphénylamine, t. II, pp. 59, 61.
Dolomite, t. IV, p. 274.
Dynamite, t. I, p. 293.

E

Eau, t. I, pp. 133, 177, 178, 185, 201, 231, 254; — t. II, pp. 9, 11, 17, 55, 104, 106, 144, 148, 193, 212, 230, 252, 367, 368. (Dans tous les cas où l'eau est mélangée à un autre corps, chercher au nom de cet autre corps.)
Étain, t. III, pp. 222, 357.
Éthane, t. IV, pp. 111, 114, 115, 131.
Éther, t. II, pp. 13, 17, 169, 193, 202, 213, 230; — t. III, pp. 110, 161; — t. IV, pp. 2, 157, 167, 204 à 207, 328, 329.
Éther amygdalérianique, t. IV, p. 207. — *éthylacétique*, t. I, p. 187; — t. IV, p. 34. — *éthylbenzoïque*, t. III, pp. 105, 106. — *éthylchlorhydrique*, t. II, p. 17.
Éthylamine, t. III, p. 232.
Éthylène, t. II, pp. 151, 193, 194, 202.
Éthylène (Bibromure d'), t. III, p. 197. — (*Hydrate d'*), t. III, p. 272.

F

Fer, t. II, p. 367; — t. III, p. 222.
Fer (Carbure de), t. III, p. 222. — (*Chlorure de*), t. III, p. 233, 259, 280, 343, 344, 359; — t. IV, pp. 251, 252, 272, 273. — (*Oxyde magnétique de*), t. II, p. 367. — (*Sulfate de*), t. IV, pp. 68, 247, 261, 266, 267.
Fluorhydrique (Acide), t. IV, p. 53.
Formène, v. *Méthane*.
Formique (Acide), t. II, pp. 301, 310; — t. III, p. 197; — t. IV, pp. 34, 53.
Furfurol, t. IV, p. 163.

G

Glace, v. *Eau*.
Glaserite, t. IV, p. 305.
Glauberite, t. IV, p. 305.
Glycérine, t. I, p. 187.
Grisou, t. I, p. 233.

H

Heulandite, t. IV, p. 228.
Hexane, t. IV, p. 163.

Huile de baleine, t. I, pp. 177, 178.
Hydrogène, t. I, pp. 149, 201, 231, 232, 265, 277, 293; — t. II, pp. 73, 193, 194, 241, 242, 247, 362 à 364, 368; — t. IV, pp. 138, 148, 189.
Hydrogène arsenié, t. I, pp. 264, 279.
Hydrogène phosphoré (*Bromhydrate d'*), v. *Phosphonium* (*Bromure de*).
Hydrogène sulfuré, v. *Sulfhydrique* (*Acide*).
Hydrure de palladium, v. *Palladium hydrogéné*.
Hydrure de potassium, v. *Potassium hydrogéné*.
Hydrure de sodium, v. *Sodium hydrogéné*.
Hyperruthénique (*Acide*), t. I, pp. 186, 202, 232, 241; — t. II, p. 357.
Hypoazotique (*Acide*), v. *Peroxyde d'azote*.

I

Iode, t. I, p. 149; — t. II, pp. 239, 302.
Iode (*Chlorures d'*), t. III, pp. 234, 261, 267; — t. IV, p. 325.
Iodhydrique (*Acide*), t. I, p. 149; — t. II, pp. 249, 286, 296, 298, 309; — t. IV, p. 53.

K

Kainite, t. IV, p. 305.
Kieserite, t. IV, p. 305.

L

Langbeinite, t. IV, p. 305.
Léonite, t. IV, p. 305.
Lithium (*Azotate de*), t. III, p. 358.
 — (*Borate de*), t. III, p. 234.
 — (*Carbonate de*), t. III, pp. 221, 235.
 — (*Chlorure de*), t. III, p. 202; — t. IV, p. 168.
 — (*Sulfate de*), t. III, p. 221; — t. IV, p. 168.
Lorwéite, t. IV, p. 305.

M

Magnésite, t. IV, p. 274.

Magnésium (*Carbonate de*), t. IV, p. 274.
 — (*Chlorure de*), t. III, pp. 234, 263, 344, 369; — t. IV, pp. 302, 303, 305.
 — (*Platinocyanure de*), t. IV, p. 228.
 — (*Sulfate de*), t. II, p. 91; — t. III, pp. 202, 249, 267, 361, 367; — t. IV, pp. 167, 168, 247, 261, 266, 267, 270, 302 à 305, 327.
Malique (*Acide*), t. III, pp. 83, 202.
Manganèse (*Acétate de*), t. IV, p. 168.
 — (*Chlorure de*), t. IV, pp. 168, 265.
 — (*Sulfate de*), t. III, p. 255; — t. IV, pp. 167, 168, 268, 270.

Mercure, t. II, p. 17.
Mercure (*Iodure de*), t. II, pp. 65, 239, 245, 246.
 — (*Oxyde de*), t. II, p. 332.
Métanitrobenzoïque (*Acide*), t. IV, p. 166.
Méthane, t. I, pp. 231, 277; — t. II, pp. 193, 194, 363.
Méthyle (*Chlorure de*), v. *Chlorure de méthyle*.
Méthyléthylcétone, t. IV, pp. 163, 164.
Moutarde (*Essence de*), t. IV, p. 163.

N

Naphtaline, t. II, pp. 59, 61; — t. IV, p. 275.
Naphtol α , t. III, pp. 235, 360; — t. IV, p. 275.
Naphtol β (*Picrate de*), t. III, pp. 235, 360.
Naphtylamine, t. II, pp. 59, 61, 62.
Nickel (*Sulfate de*), t. IV, pp. 168, 270.
Nicotine, t. IV, p. 158.
Nitre, v. *Potassium Azotate de*.
Nitreaux, *Nitrique*, v. *Azoteux*, *Azotique*.
Nitrique (*Cellulose*), v. *Coton-poudre*.
Nitrobenzine, t. III, p. 197.
Nitroglycérine, v. *Dynamite*.
Nitronaphtaline, t. II, pp. 59, 61.

O

Olivine, t. IV, p. 274.

- Oxygène*, t. I, pp. 186, 201, 231, 232, 265, 277, 293; — t. II, pp. 73, 78, 144, 193, 194, 241, 242, 363.
- Ozone*, t. I, pp. 186, 254, 279; — t. II, p. 239.
- P**
- Palladium hydrogéné*, t. II, pp. 73, 85; — t. IV, pp. 221, 226, 227.
- Paraffine*, t. II, pp. 57 à 59, 61.
- Paratoluidine*, t. II, pp. 59, 61, 62.
- Perazotique (Oxyde)*, t. II, pp. 240, 301, 310, 311, 324.
- Perlite*, t. III, p. 222.
- Pétrole*, t. IV, p. 158.
- Phénanthrène*, t. IV, p. 275.
- Phénol*, t. IV, pp. 160, 163.
- Phénylammonium (Phénolate de)*, t. IV, p. 163.
- Phosphonium (Bromure de)*, t. II, p. 336.
- Phosphore*, t. I, p. 243; — t. II, pp. 71, 107, 109 à 117, 239, 245, 246.
- Phosphore (Chlorures de)*, t. II, pp. 298, 301.
- Pierique (Acide)*, t. III, p. 235.
- Platine*, t. I, p. 241.
- Platine (Chlorures de)*, t. I, p. 241; — t. II, p. 357.
- Plomb*, t. III, pp. 222, 357.
- Plomb (Nitrate de)*, t. III, pp. 202, 221; — t. IV, pp. 246, 247.
- Potassammonium*, t. II, pp. 73, 82.
- Potasse*, t. I, p. 233; — t. III, p. 144; — t. IV, pp. 167, 168.
- Potassium (Acétate de)*, t. III, p. 83; — t. IV, p. 168.
- (*Azotate de*), t. II, p. 66; — t. III, pp. 83, 184, 202, 217, 221, 356, 358; — t. IV, pp. 246, 277.
- (*Bromure de*), t. III, pp. 83, 202; — t. IV, p. 168.
- (*Carbonate de*), t. III, pp. 83, 235; — t. IV, pp. 167, 168.
- (*Chlorate de*), t. III, p. 202, 219; — t. IV, pp. 231, 264.
- (*Chlorure de*), t. III, pp. 83, 202, 217, 344, 356, 362, 367; — t. IV, pp. 168, 169, 178, 246, 303 à 305.
- Potassium (Chromate de)*, t. III, p. 221.
- (*Citrate de*), t. III, p. 83.
- (*Cyanure de*), t. IV, p. 168.
- (*Ferrocyanure de*), t. III, p. 219; — t. IV, p. 168.
- (*Iodure de*), t. III, p. 202; — t. IV, p. 246.
- (*Perchlorate de*), t. III, p. 219.
- (*Permanganate de*), t. III, p. 219.
- (*Phosphate de*), t. III, p. 83.
- (*Sulfate de*), t. III, pp. 83, 202, 217, 221, 367; — t. IV, pp. 247, 274, 303 à 305.
- Potassium hydrogéné*, t. II, p. 85.
- Propionique (Acide)*, t. IV, p. 35.
- Propionitrile*, t. IV, p. 163.
- Pyrite*, t. IV, p. 274.
- Pyroxène*, t. IV, p. 274.
- R**
- Reichardtite*, t. IV, p. 305.
- Résorcine*, t. IV, pp. 163, 166.
- Rubidium (Chlorure de)*, t. IV, p. 168.
- Ruthénium (Bioxyde de)*, t. I, pp. 186, 202, 232, 241; — t. II, p. 357.
- S**
- Salicylique (Acide)*, t. IV, p. 167.
- Schænite*, t. III, pp. 362, 367; — t. IV, pp. 303, 305.
- Sélenhydrique (Acide)*, t. I, pp. 149, 185, 186, 193, 231, 241, 264; — t. II, pp. 347, 357 à 361.
- Sélénium*, *Ibid.*
- Silicium*, t. I, p. 240.
- Silicium (Chlorures de)*, t. I, p. 240; — t. II, p. 357.
- (*Fluorures de*), t. I, p. 241.
- Sodammonium*, t. II, pp. 73, 82.
- Sodium (Acétate de)*, t. III, pp. 138, 141, 148.
- (*Azotate de*), t. III, pp. 83, 202, 221, 358; — t. IV, p. 168.
- (*Borate de*), t. III, p. 235.
- (*Bromure de*), t. IV, p. 168.
- (*Carbonate de*), t. III, pp. 221, 267; — t. IV, pp. 167, 168.

- Sodium* (*Chlorure de*), t. I, pp. 148, 157; — t. III, pp. 83, 125, 202, 217, 219, 221; — t. IV, pp. 168, 304, 305.
- (*Hyposulfite de*), t. III, p. 142.
- (*Phosphate de*), t. III, pp. 221, 235; — t. IV, pp. 167, 168.
- (*Sulfate de*), t. I, p. 148; — t. III, pp. 125, 128, 202, 221, 254, 361; — t. IV, pp. 167, 168, 305, 327.
- Sodium hydrogène*, t. II, p. 85.
- Soude*, t. I, p. 233; — t. III, p. 141; — t. IV, pp. 167, 168.
- Soufre*, t. I, pp. 202, 207; — t. II, pp. 17, 58, 62, 66, 71, 72, 239, 304, 362, 363; — t. IV, p. 163.
- Sperma ceti*, t. II, pp. 57 à 59, 61.
- Stéarine*, t. II, p. 58.
- Strontiane*, t. III, p. 219.
- Strontium* (*Azotate de*), t. III, p. 221; — t. IV, p. 168.
- (*Chlorure de*), t. II, p. 91; — t. IV, p. 168.
- Succinique* (*Acide*), t. I, p. 187.
- Succinonitrile*, t. IV, pp. 163, 166, 168, 169, 328, 329.
- Sucre de canne*, t. III, pp. 66, 67, 83, 87, 202.
- Sucre de canne interverti*, t. III, pp. 83, 202.
- Sulhydrique* (*Acide*), t. II, pp. 17, 252, 362, 363, 368; — t. IV, p. 186.
- Sulfureux* (*Anhydride*), t. I, pp. 185, 202, 254, 265; — t. II, pp. 17, 144, 151, 216, 219, 223, 247, 252; — t. IV, pp. 2, 41, 158, 186.
- Sulfureux* (*Hydrate*), t. III, pp. 272, 304; — t. IV, pp. 325, 326.
- Sulfurique* (*Acide*), t. I, p. 233; — t. III, pp. 141, 233.
- Sylvite*, t. IV, p. 305.

T

- Tartrique* (*Acide*), t. III, pp. 83, 202.
- Tellure*, t. II, p. 357.
- Tellurhydrique* (*Acide*), t. II, p. 357.
- Térébenthine* (*Essence de*), t. II, p. 17.
- Thallium* (*Azotate de*), t. IV, p. 277.
- (*Chlorate de*), t. IV, pp. 251, 265.
- Thénardite*, t. IV, p. 305.
- Thorium* (*Sulfate de*), t. III, p. 255.
- Toluène*, t. IV, p. 163.
- Tournesol*, t. I, p. 233.
- Trichloracétique* (*Acide*), t. III, p. 137.
- Triéthylamine*, t. III, p. 232; — t. IV, p. 163.
- Trinitro* (*ortho*) *phénylnitramine potassique*, t. IV, p. 167.

W

- Würitzite*, t. I, p. 243.

Z

- Zéolites*, t. IV, pp. 221, 227.
- Zinc*, t. I, pp. 242, 243; — t. III, p. 222; — t. IV, p. 163.
- Zinc* (*Oxyde de*), t. I, p. 242.
- (*Sulfate de*), t. II, p. 91; — t. III, pp. 202, 219; — t. IV, pp. 167, 168, 247, 267, 269, 270.
- (*Sulfure de*), t. I, p. 243.
- Zinc ammoniacal* (*Chlorure de*), t. II, p. 82.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME IV

LIVRE VIII

LES MÉLANGES DOUBLES

CHAPITRE I

Théorèmes généraux sur les mélanges doubles

	Pages.
§ 1. Définition d'un mélange double.....	1
§ 2. Conditions d'équilibre d'un mélange double.....	2
§ 3. Discussion des conditions d'équilibre.....	5
§ 4. Discussion des conditions d'équilibre (<i>Suite</i>). État indifférent à une température donnée. Premier théorème de Gibbs et Konovalow.....	13
§ 5. Discussion des conditions d'équilibre (<i>Suite</i>). État indifférent sous une pression donnée. Deuxième théorème de Gibbs et de Konovalow.....	19
§ 6. Stabilité de l'équilibre d'un mélange double.....	30
§ 7. Déplacement de l'équilibre par les variations de pression.....	32
§ 8. Déplacement de l'équilibre par les variations de la température....	35
§ 9. Équations analogues à l'équation de Clapeyron et de Clausius....	38
§ 10. Coexistence de trois couches.....	40

CHAPITRE II

Théorie de la distillation

§ 1. Application des théorèmes précédents à la vaporisation d'un mélange de liquides volatils éloigné de son état critique.....	42
§ 2. Distillation d'un mélange de deux liquides.....	48
§ 3. Distillation à température constante.....	53

CHAPITRE III

Les états critiques d'un mélange

	Pages.
§ 1. Ligne critique d'un mélange.....	61
§ 2. Hypothèse analogue à l'hypothèse de James Thomson.....	63
§ 3. Passage des variables normales aux variables inverses.....	65
§ 4. Le potentiel thermodynamique sous pression constante.....	70
§ 5. Variation des fonctions potentielles thermodynamiques avec la concentration.....	75
§ 6. Propriétés de la ligne critique. Théorème analogue au théorème de Sarrau.....	87
§ 7. Théorème analogue au théorème de Maxwell.....	93
§ 8. Retour aux théorèmes de Gibbs et de Konovalow.....	98
§ 9. La surface ψ de van der Waals.....	101

CHAPITRE IV

Liquéfaction d'un mélange gazeux

§ 1. Les surfaces S et s	109
§ 2. Les hypothèses de van der Waals et de Kuenen.....	113
§ 3. La ligne de rosée d'un mélange gazeux et la ligne d'ébullition d'un mélange liquide.....	115
§ 4. La ligne limite d'un mélange de concentration donnée.....	119
§ 5. Disposition d'une ligne limite loin des conditions critiques.....	121
§ 6. Disposition d'une ligne limite au voisinage des conditions critiques.....	127
§ 7. Conséquences expérimentales des théorèmes précédents. Échauffement d'un mélange sous pression constante.....	132
§ 8. Conséquences expérimentales des théorèmes précédents (<i>Suite</i>). Compression d'un mélange à température constante.....	134
§ 9. Les isothermes d'un mélange.....	144
§ 10. Le théorème de M. Blümcke.....	149

CHAPITRE V

Les mélanges doubles liquides

§ 1. Exposé des phénomènes. Réfutation d'une première interprétation.....	157
§ 2. Point critique d'un mélange double liquide.....	161
§ 3. Mélanges doubles liquides et solubilité des corps solides.....	164
§ 4. Mélanges doubles liquides formés de trois corps.....	167
§ 5. Conditions dans lesquelles se trouble un mélange homogène de trois corps.....	172
§ 6. Extension du théorème de Maxwell et de M. Blümcke.....	178

CHAPITRE VI

Les solutions gazeuses

	Pages.
§ 1. Les mélanges doubles dont une couche est formée de gaz parfaits.....	179
§ 2. Loi de Henry.....	182
§ 3. Phénomènes thermiques relatifs aux solutions gazeuses.....	186
§ 4. Solubilité d'un mélange gazeux.....	189

CHAPITRE VII

Les mélanges de liquides volatils

§ 1. Propriétés générales des vapeurs émises par un mélange de liquides volatils.....	194
§ 2. Une observation de Regnault.....	204
§ 3. Phénomènes calorifiques qui accompagnent le mélange de deux liquides volatils.....	211
§ 4. Application des formules précédentes aux mélanges qui suivent la loi de Regnault.....	219
§ 5. Vaporisation d'un mélange séparé en deux couches. Le palladium hydrogéné. Les zéolites.....	221

CHAPITRE VIII

Quelques cas de dissociation

§ 1. Énoncé des problèmes qui seront étudiés dans ce Chapitre. Généralités sur ces problèmes.....	229
§ 2. L'observation de MM. Moitessier et Engel.....	235
§ 3. Étude thermique des phénomènes précédents.....	238

CHAPITRE IX

Les mélanges isomorphes

§ 1. De l'existence et des propriétés des mélanges isomorphes.....	244
§ 2. Des conditions d'équilibre entre une dissolution et un cristal mixte.....	252
§ 3. Des corps isodimorphes.....	261
§ 4. Cristaux mixtes et sel double.....	270
§ 5. Cristaux mixtes de sels non isomorphes.....	275

LIVRE IX

STATIQUE CHIMIQUE GÉNÉRALE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

INTRODUCTION.....	Pages. 279
-------------------	---------------

CHAPITRE I

Principes généraux de la statique chimique des systèmes hétérogènes
maintenus sous une pression donnée

§ 1. Définitions diverses.....	281
§ 2. De l'état indifférent d'un système hétérogène.....	286
§ 3. Conditions d'équilibre d'un système hétérogène, maintenu sous pression constante. — Loi des phases.....	290
I. — Systèmes à variance négative.....	294
II. — Systèmes invariants.....	294
III. — Systèmes univariants.....	296
IV. — Systèmes bivariants.....	297
V. — Systèmes plurivariants.....	299
V, A. — Systèmes trivariants.....	301
V, B. — Systèmes quadrivariants.....	302
§ 4. La composition d'un système en équilibre est déterminée sans ambiguïté.....	305
§ 5. Stabilité de l'équilibre d'un système maintenu sous pression con- stante.....	310

CHAPITRE II

Théorèmes généraux sur les systèmes univariants et bivariants

§ 1. Extension de la relation de Clapeyron et de Clausius à tous les systèmes univariants.....	313
§ 2. Théorie générale des points de transition.....	317
§ 3. Du point indifférent en un système bivalent.....	329

CHAPITRE III

**Principes généraux de la statique chimique des systèmes hétérogènes
maintenus sous un volume donné**

	Pages.
§ 1. Conditions d'équilibre d'un système hétérogène, maintenu sous un volume donné. — Loi des phases.....	346
§ 2. La composition et les densités d'un système en équilibre sont déterminées sans ambiguïté.....	354
§ 3. Des états indifférents pour un volume donné.....	359
§ 4. Stabilité de l'équilibre d'un système maintenu sous volume constant.....	360
§ 5. Retour aux lois de déplacement de l'équilibre.....	363
INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS CITÉS DANS CET OUVRAGE.....	365
INDEX ALPHABÉTIQUE DES SUBSTANCES CHIMIQUES ÉTUDIÉES EN CET OUVRAGE... ..	371

TOURS
IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES
6, Rue Gambetta, 6

VIENT DE PARAÎTRE

LES

MODIFICATIONS PERMANENTES DU VERRE

ET LE DÉPLACEMENT DU ZÉRO DES THERMOMÈTRES

PAR

L. MARCHIS

MAÎTRE DE CONFÉRENCES A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Un fort vol. gr. in-8° de 447 p..... 10 fr.

Nous donnons ci-dessous une analyse de cet ouvrage par M. le professeur Bancroft, dans le *Journal of Physical Chemistry*.

This book contains an application of Duhem's theory of permanent changes to the change of the zero in thermometers, assuming both a physical and a chemical hysteresis. The true reading of a thermometer is obtained only when the glass is in the state of permanent equilibrium or « natural » state. Simply bringing a thermometer to a given temperature and holding it there is an unsatisfactory way of reaching permanent equilibrium. The best way of obtaining this result is to make the temperature oscillate between certain limits. On the first heating the volume of the glass will change in a way that can be represented by a curve, the volume and temperature being the coordinates. On the first cooling the system passes along a second curve which does not bring the thermometer back to the initial volume at the original temperature. After repeated oscillations the system at length passes through a closed cycle intersected by the curve for the natural state. By bringing the two temperatures very close together the thermometer can be brought infinitely near the « natural » state. The author has shown experimentally that the displacement of the zero takes place much more rapidly when the temperature oscillates between perceptible limits than when the temperature is kept as nearly constant as may be. Brillouin advanced the hypothesis that the displacement of the zero in a thermometer kept for a given length of time at a practically constant temperature was due solely to the oscillations of the temperature, while Young claimed that the time of remaining at the practically constant temperature was the sole factor to be considered. Duhem's theory and the experiments of Marchis decide conclusively in favor of Brillouin's hypothesis.

The book itself consists of an introduction, eight chapters, a conclusion and a note. The first chapter is devoted to a discussion of the thermometers, the thermostats and the plan of campaign. The second chapter consists of a « study of the permanent isobaric changes in systems depending on a single normal variable ». In the third chapter we find a discussion of the effect of temperature oscillations on the displacement of the zero. Chapter four contains a general study of systems depending on two variables, each showing hysteresis, while the next two chapters are devoted to the application of the theory to special problems in thermometry. The seventh chapter deals with the possibility of chemical modifications in the glass while the best method of treating thermometers in order to obtain accurate measurements is discussed in the last chapter. In the appended note the theory is applied to explain the behavior of some of the nickel steels studied by Guillaume.

This study of thermometry is a brilliant application of Duhem's theory to a very difficult problem and the volume will appeal both to those who are interested in mathematical theory and to those who are attempting to make accurate thermometric measurements. It must be admitted however that the book is not easy reading in spite of the continual application of the theory to experimental results, and that to get real pleasure out of it calls for more enthusiasm or more mathematical training than chemists usually have.

Wilder D. Bancroft.

DERNIÈRES PUBLICATIONS DE LA LIBRAIRIE HERMANN

- POINCARÉ.** Sur les propriétés du potentiel et les fonctions abéliennes. 1899. 4 fr. »
- VAN THOFF.** — Leçons de chimie physique. Tome I, Dynamique chimique. 1899. Grand in-8°. 10 fr. »
- MARCHIS.** — Les déformations permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres. 1899. Grand in-8°. 10 fr. »
- DEMARTRES.** — Cours de calcul différentiel et intégral à l'usage des candidats à la licence. 1894-96. 3 vol. in-4°. 24 fr. »
- DUHEM.** — Cours de physique mathématique : Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique. 1891. 2 vol. in-4°. Lithogr. 28 fr. »
- DUHEM.** — Traité élémentaire de mécanique chimique, fondée sur la thermodynamique. Tome I. 1897. 10 fr. »
Tome II. 1898. 12 fr. »
Tome III. 1899. 12 fr. »
- KENIGS.** — Leçons de cinématique théorique, professées à l'Université de Paris, avec notes de COSSERAT ET DARBOUX. 1899. Grand in-8°. 15 fr. »
- BALL.** — Récréations mathématiques et problèmes des temps anciens et modernes. Trad. J. FITZ-PATRICK. 1898. Grand in-8°. 9 fr. »
- LIPPMANN.** — Leçons d'acoustique et d'optique. 1899. In-8° 2^e éd. 15 fr. »
- AMPÈRE.** — Théorie mathématique des phénomènes électro-dynamiques. 2^me tirage. 1883. Grand in-8°. 5 fr. »
- PAINLEVÉ.** — Théorie analytique des équations différentielles. 1897. Grand in-4°. 20 fr. »
- POINCARÉ.** — Les équations de la physique mathématique. Tome 1895. Grand in-8°. 5 fr. »
- GOURSAT.** — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du 1^{er} ordre. 1891. 12 fr. »
- GOURSAT.** — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre. 2 vol. grand in-8°. 18 fr. »
- DUHEM (P.).** — Une science nouvelle : la Chimie physique. 1899. In-8°. 2 fr. »
- DUCLAUX.** — Cours de Physique et Météorologie. 1891. 7 fr. 50
- TUMLIRZ.** — Théorie électro-magnétique de la lumière. Traduction Van der Mensbrugge. 1895. 5 fr.

La LIBRAIRIE A. HERMANN achete et échange les ouvrages et collections scientifiques français et étrangers. Elle se charge à prix modérés de l'impression et de la vente d'ouvrages, Thèses, Monographies, etc.

Tours. — Imprimerie DESLIS FRÈRES.