

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDEE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME III

LES MÉLANGES HOMOGÈNES
LES DISSOLUTIONS

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

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

8, Rue de la Sorbonne, 8

1898

(Tous droits réservés)

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

AUTRES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

Le Potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à la théorie des phénomènes électriques. 1 vol. in-8°. Premier tirage, Paris, 1886 ; deuxième tirage, Paris, 1896.....	40 fr.
Hydrodynamique, élasticité, acoustique. 2 vol. in-4° (autographiés). Paris, 1891.....	28 fr.
Leçons sur l'électricité et le magnétisme. 3 vol. in-8°. Paris, 1891-1892 I ^{er} vol. — <i>Les corps conducteurs à l'état permanent</i>	46 fr.
II ^e vol — <i>Les aimants et les corps diélectriques</i>	14 fr.
III ^e vol. — <i>Les courants linéaires</i>	15 fr.
Introduction à la mécanique chimique. 1 vol. in-8°. Gand, 1893.....	4 fr.
Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. 1 vol. in-8°. Paris, 1896.....	6 fr.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME III

LES MÉLANGES HOMOGÈNES

LES DISSOLUTIONS

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

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

8, Rue de la Sorbonne, 8

1898

LIVRE VI

LES MÉLANGES HOMOGÈNES

CHAPITRE PREMIER

POTENTIEL THERMODYNAMIQUE D'UN MÉLANGE HOMOGÈNE.

§ 1. — *Rappel de quelques propriétés des fonctions homogènes.*

On dit, avec Euler, qu'une fonction

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

de n variables x_1, x_2, \dots, x_n est homogène et de degré m par rapport à ces variables si l'on a, quels que soient x_1, x_2, \dots, x_n et λ , l'identité

$$F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m F(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

THÉORÈME I. — *Si une fonction est homogène et de degré m par rapport aux variables x_1, x_2, \dots, x_n , ses dérivées partielles par rapport à chacune de ces variables sont des fonctions homogènes et de degré $(m - 1)$ de ces mêmes variables.*

Les identités, résultant de la définition précédente,

$$\begin{aligned} F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) &= \lambda^m F(x_1, x_2, \dots, x_n), \\ F[\lambda(x_1 + \Delta x_1), \lambda x_2, \dots, \lambda x_n] &= \lambda^m F(x_1 + \Delta x_1, x_2, \dots, x_n), \end{aligned}$$

donnent, en effet,

$$\begin{aligned} \frac{F[\lambda(x_1 + \Delta x_1), \lambda x_2, \dots, \lambda x_n] - F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\lambda \Delta x_1} \\ = \lambda^{m-1} \frac{F(x_1 + \Delta x_1, x_2, \dots, x_n) - F(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\Delta x_1} \end{aligned}$$

ou bien, en faisant tendre Δx_i vers 0 et passant à la limite,

$$\frac{\partial F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial(\lambda x_1)} = \lambda^{m-1} \frac{\partial F(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_1},$$

ce qui démontre le théorème énoncé.

THÉORÈME II (THÉORÈME D'EULER). — *Si la fonction $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ est homogène et de degré m par rapport aux variables x_1, x_2, \dots, x_n , on a l'identité*

$$x_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} + \dots + x_n \frac{\partial F}{\partial x_n} = mF.$$

On a, en effet, par hypothèse, l'identité

$$F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m F(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Les dérivées par rapport à λ des deux membres de cette identité doivent encore être identiques entre elles :

$$\begin{aligned} x_1 \frac{\partial F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial(\lambda x_1)} + x_2 \frac{\partial F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial(\lambda x_2)} \\ + \dots + x_n \frac{\partial F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial(\lambda x_n)} = m\lambda^{m-1} F(x_1, x_2, \dots, x_n). \end{aligned}$$

Si l'on transforme les divers termes du premier membre au moyen du théorème précédent, et si l'on supprime aux deux membres le facteur commun λ^{m-1} , on trouve l'égalité annoncée.

§ 2. — *Potentiel thermodynamique d'un mélange homogène.*

Un mélange homogène des fluides 1, 2, ..., n , soumis à la pression constante Π et porté à la température T , admet un potentiel thermodynamique total \mathcal{H} , qui dépend des masses M_1, M_2, \dots, M_n , des fluides mélangés, de la pression Π et de la température T :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Sous la même pression Π , à la même température T , mélangeons des masses $\lambda M_1, \lambda M_2, \dots, \lambda M_n$, des fluides 1, 2, ..., n ; nous obtenons un second mélange, de même nature que le précédent, mais de masse λ fois plus grande; si nous négligeons les actions que les diverses

parties d'un même mélange exercent les unes sur les autres, nous pouvons attribuer au second mélange un potentiel thermodynamique total λ fois plus grand qu'au premier mélange ; nous aurons donc, quel que soit λ ,

$$\mathcal{H}(\lambda M_1, \lambda M_2, \dots, \lambda M_n, \Pi, T) = \lambda \mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Le potentiel thermodynamique total d'un mélange homogène de n fluides est une fonction homogène et du premier degré des masses fluides mélangées.

Posons

$$(1) \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_1} = F_1, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_2} = F_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_n} = F_n.$$

et appliquons à la fonction \mathcal{H} le théorème d'Euler ; nous aurons

$$(2) \quad \mathcal{H} = M_1 F_1 + M_2 F_2 + \dots + M_n F_n.$$

Il résulte de cette formule que les fonctions F_1, F_2, \dots, F_n sont des grandeurs de même espèce que le quotient d'un potentiel ou d'un travail par une masse ; ce sont donc des grandeurs de même espèce qu'une fonction potentielle. Nous les nommerons respectivement *fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1, 2, ..., n dans le mélange.*

En vertu du théorème I du paragraphe précédent, les fonctions F_1, F_2, \dots, F_n sont des fonctions homogènes et du degré 0 des variables M_1, M_2, \dots, M_n ; à chacune de ces fonctions, appliquons le théorème d'Euler et nous trouverons les identités

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial F_1}{\partial M_n} = 0, \\ M_1 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial F_2}{\partial M_n} = 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ M_1 \frac{\partial F_n}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_n}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0. \end{array} \right.$$

Les identités

$$\frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i},$$

qui résultent de la définition des fonctions F_1, F_2, \dots, F_n , donnée par

les égalités (1), permettent de substituer aux égalités (3) les égalités

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} + \dots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_1} = 0, \\ M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_2} = 0, \\ \dots \\ M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_n} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_n} + \dots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0. \end{array} \right.$$

§ 3. — Cas particulier d'un mélange de deux substances.

Supposons que le mélange soit formé seulement des masses M_1 , M_2 , de deux substances 1 et 2.

Les fonctions F_1 , F_2 , étant des fonctions homogènes et du degré 0 des masses M_1 , M_2 , c'est-à-dire des fonctions qui ne changent pas lorsqu'on multiplie à la fois les deux masses M_1 , M_2 , par un même nombre λ , ne dépendent de M_1 , M_2 que par le rapport

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

qui est la *concentration* du mélange où le corps 1 est le *dissolvant*, et le corps 2 le *corps dissous*.

Nous pouvons poser

$$\begin{aligned} F_1(M_1, M_2, \Pi, T) &= f_1(s, \Pi, T), \\ F_2(M_1, M_2, \Pi, T) &= f_2(s, \Pi, T). \end{aligned}$$

De ces formules nous déduirons les égalités

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1}{\partial M_1} = -\frac{M_2}{M_1^2} \frac{\partial f_1}{\partial s}, \\ \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = \frac{\partial F_2}{\partial M_1} = \frac{1}{M_1} \frac{\partial f_1}{\partial s} = -\frac{M_2}{M_1^2} \frac{\partial f_2}{\partial s}, \\ \frac{\partial F_2}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1} \frac{\partial f_2}{\partial s}. \end{array} \right.$$

La première des égalités (3) ou des égalités (4) devient alors

$$(6) \quad \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

formule dont nous ferons un très fréquent usage.

§ 4. — Mélange de gaz parfaits.

Prenons un mélange formé par des masses M_1, M_2, \dots, M_n de n gaz parfaits. Soient T la température et Π la pression totale. Les pressions partielles des n gaz mélangés sont les quantités p_1, p_2, \dots, p_n , définies par les égalités

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_1 = \frac{M_1 \Sigma_1}{M_1 \Sigma_1 + M_2 \Sigma_2 + \dots + M_n \Sigma_n} \Pi, \\ p_2 = \frac{M_2 \Sigma_2}{M_1 \Sigma_1 + M_2 \Sigma_2 + \dots + M_n \Sigma_n} \Pi, \\ \dots \\ p_n = \frac{M_n \Sigma_n}{M_1 \Sigma_1 + M_2 \Sigma_2 + \dots + M_n \Sigma_n} \Pi, \end{array} \right.$$

où $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_n$ sont les volumes spécifiques des gaz 1, 2, ..., n , dans les conditions normales de température et de pression.

D'autre part, nous savons [Livre V, Chapitre II, égalité (16), tome II, p. 266] que le potentiel thermodynamique du mélange sous la pression constante Π , à la température T , a pour valeur

$$(8) \quad \mathcal{H} (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) = M_1 \Phi_1 (p_1, T) + M_2 \Phi_2 (p_2, T) + \dots + M_n \Phi_n (p_n, T),$$

$\Phi_i (p_i, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du gaz i , sous la pression constante p_i , à la température T .

D'ailleurs, nous avons [Livre I, Chapitre VII, égalité (27), tome I, p. 135]

$$(9) \quad \Phi_i (p_i, T) = R \Sigma_i T \log p_i - E C_i T \log T + \alpha_i T + \beta_i,$$

C_i étant la chaleur spécifique sous pression constante du gaz i et

α_i, β_i , étant deux constantes. Les égalités (7), (8), (9) donnent:

$$(10) \quad \mathcal{H} (M_1, \dots, M_n, \Pi, T) = M_1 R \Sigma_1 T \log \frac{M_1 \Sigma_1 \Pi}{M_1 \Sigma_1 + \dots + M_n \Sigma_n} \\ - M_1 (EC_1 T \log T - \alpha_1 T - \beta_1) \\ + \dots \dots \dots \\ + M_n R \Sigma_n T \log \frac{M_n \Sigma_n \Pi}{M_1 \Sigma_1 + \dots + M_n \Sigma_n} \\ - M_n (EC_n T \log T - \alpha_n T - \beta_n).$$

De cette égalité (10) on déduit

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_1} = F_1 = R \Sigma_1 T \log \frac{M_1 \Sigma_1 \Pi}{M_1 \Sigma_1 + \dots + M_n \Sigma_n} \\ \quad - EC_1 T \log T + \alpha_1 T + \beta_1 \\ \quad = \Phi_1 (p_1, T), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_n} = F_n = R \Sigma_n T \log \frac{M_n \Sigma_n \Pi}{M_1 \Sigma_1 + \dots + M_n \Sigma_n} \\ \quad - EC_n T \log T + \alpha_n T + \beta_n \\ \quad = \Phi_n (p_n, T). \end{array} \right.$$

Imaginons, en particulier, que le nombre des gaz mélangés se réduise à deux et posons encore

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

Les égalités (11) deviendront

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_1 (s, \Pi, T) = R \Sigma_1 T \log \frac{\Sigma_1}{\Sigma_1 + s \Sigma_2} \Pi \\ \quad - EC_1 T \log T + \alpha_1 T + \beta_1, \\ f_2 (s, \Pi, T) = R \Sigma_2 T \log \frac{\Sigma_2 s}{\Sigma_1 + s \Sigma_2} \Pi \\ \quad - EC_2 T \log T + \alpha_2 T + \beta_2. \end{array} \right.$$

§ 5. — *Formules relatives au volume spécifique d'un mélange.*

Soit V le volume occupé par un certain mélange, sous la pression Π , à la température T; nous aurons [Livres I, Chapitre VI, égalité (8), tome I, p. 116]

$$(13) \quad \frac{\partial \mathcal{H} (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T)}{\partial \Pi} = V.$$

Supposons, en particulier, que le mélange soit formé seulement de deux corps; nous pourrions écrire

$$V = (M_1 + M_2) v,$$

v étant le volume spécifique du mélange; il est facile de voir que ce volume spécifique est une fonction homogène et du degré 0 des masses M_1, M_2 ; en d'autres termes, que c'est une fonction des seules variables s, Π, T . Nous pouvons donc écrire

$$(14) \quad \frac{\partial \mathcal{E}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (M_1 + M_2) v(s, \Pi, T).$$

En différentiant cette égalité successivement par rapport à M_1 et à M_2 et en tenant compte des égalités (4), nous trouvons les égalités

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} &= v(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1}, \\ \frac{\partial F_2(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} &= v(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_2}, \end{aligned}$$

ou bien encore les égalités

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} &= v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} &= v(s, \Pi, T) + (1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}, \end{aligned} \right.$$

qui sont d'un usage continuuel.

§ 6. — *Stabilité de l'équilibre d'un mélange homogène* (1).

Considérons un mélange de n fluides 1, 2, ..., n ; supposons que ce mélange, porté à la température T , soit soustrait à l'action de toute

(1) L'établissement de toutes les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre hydrostatique d'un mélange de plusieurs fluides est une question compliquée qui ne saurait être comprise dans le plan du présent ouvrage. On la trouvera traitée dans les écrits suivants:

Dissolutions et Mélanges. 1^{er} Mémoire: L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés (Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, t. III, B; 1893).

Sur la stabilité de l'équilibre d'une masse fluide dont les éléments sont soumis à leurs actions mutuelles (Journal de Mathématiques pures et appliquées, 5^e série, t. III, p. 151; 1897).

force extérieure, autre qu'une pression uniforme Π ; il est bien clair que le mélange en équilibre sera homogène. Admettons que cet équilibre soit stable, que la diffusion tende nécessairement à rétablir l'homogénéité du mélange, si cette homogénéité a été légèrement troublée, et cherchons les propriétés qui en découlent pour les fonctions

$$F_1, F_2, \dots, F_n.$$

Supposons que le mélange, primitivement homogène, renferme des masses $2M_1, 2M_2, \dots, 2M_n$, des fluides 1, 2, ..., n ; le potentiel thermodynamique du mélange sous la pression constante Π sera

$$\mathcal{H}(2M_1, 2M_2, \dots, 2M_n, \Pi, T)$$

ou bien, puisque la fonction \mathcal{H} est homogène et du premier degré par rapport aux masses des fluides mélangés,

$$2\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Au moyen d'une surface S , partageons le mélange en deux parties A et B, de même masse totale ; chacune de ces deux parties renferme des masses M_1, M_2, \dots, M_n des fluides 1, 2, ..., n . De la partie A à la partie B, faisons passer des masses infiniment petites $\delta M_1, \delta M_2, \dots, \delta M_n$, des fluides 1, 2, ..., n . Si l'on a

$$(16) \quad \frac{\delta M_1}{M_1} = \frac{\delta M_2}{M_2} = \dots = \frac{\delta M_n}{M_n},$$

les deux parties A et B auront encore, après ce transport, la même composition ; le mélange sera encore homogène, et le potentiel thermodynamique total n'aura pas varié ; si, au contraire, les égalités (16) ne sont pas vérifiées, le mélange sera devenu hétérogène ; le mélange homogène étant, par hypothèse, en équilibre stable, le transport considéré aura fait croître le potentiel thermodynamique du mélange.

A la fin de ce transport, la partie A renferme des masses $(M_1 - \delta M_1), (M_2 - \delta M_2), \dots, (M_n - \delta M_n)$; son potentiel thermodynamique, développé jusqu'aux infiniment petits du second ordre, a pour valeur, d'après les égalités (1),

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \\ & - F_1(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \delta M_1 \\ & \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ & - F_n(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \delta M_n \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial F_1}{\partial M_1} (\delta M_1)^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} (\delta M_n)^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_i} + \frac{\partial F_j}{\partial M_j} \right) \delta M_i \delta M_j \right], \end{aligned}$$

le signe \sum indiquant une sommation qui s'étend à toutes les combinaisons sans répétition des indices 1, 2, ..., n deux à deux.

La partie B renferme des masses $(M_1 + \delta M_1), (M_2 + \delta M_2), \dots, (M_n + \delta M_n)$: son potentiel thermodynamique, développé jusqu'aux infiniment petits du second ordre, a pour valeur

$$\begin{aligned} & 2\mathcal{E}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \\ & + F_1(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \delta M_1 \\ & + \dots \\ & + F_n(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \delta M_n \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial F_1}{\partial M_1} (\delta M_1)^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} (\delta M_n)^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) \delta M_i \delta M_j \right]. \end{aligned}$$

Le potentiel thermodynamique final du mélange a donc pour valeur

$$\begin{aligned} & 2\mathcal{E}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \\ & + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} (\delta M_1)^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} (\delta M_n)^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) \delta M_i \delta M_j. \end{aligned}$$

Son accroissement durant le transport considéré se réduit à

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_1} (\delta M_1)^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} (\delta M_n)^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) \delta M_i \delta M_j.$$

Nous arrivons alors aux deux propositions suivantes :

Toutes les fois que les quantités $\delta M_1, \dots, \delta M_n$ vérifient les égalités (16), on a

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_1} (\delta M_1)^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} (\delta M_n)^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) \delta M_i \delta M_j = 0.$$

Toutes les fois que les quantités $\delta M_1, \dots, \delta M_n$ ne vérifient pas les égalités (16), on a

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_1} (\delta M_1)^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} (\delta M_n)^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) \delta M_i \delta M_j > 0.$$

La première de ces deux propositions ne nous apprend rien de nouveau; il est facile de voir, en effet, qu'elle découle immédiatement des égalités (3).

La seconde peut se mettre sous une forme un peu différente.

Soient X_1, X_2, \dots, X_n , n quantités finies quelconques ; on peut toujours prendre

$$\delta M_1 = X_1 \delta t, \quad \delta M_2 = X_2 \delta t, \quad \dots, \quad \delta M_n = X_n \delta t,$$

δt étant une quantité infiniment petite. On voit alors que, du théorème précédent, on peut donner l'énoncé suivant :

Soient X_1, X_2, \dots, X_n , n quantités finies quelconques qui ne vérifient pas les égalités

$$(17) \quad \frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2} = \dots = \frac{X_n}{M_n}$$

On a, assurément, l'inégalité :

$$(18) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} X_1^2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial M_n} X_n^2 + \sum \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) X_i X_j > 0.$$

Appliquons ce théorème au cas d'un mélange de deux substances ; les égalités (16) deviennent, dans ce cas,

$$(19) \quad X_2 = s X_1,$$

tandis que l'inégalité (18) devient, en vertu des égalités (5),

$$-s \frac{\partial f_1}{\partial s} X_1^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s} - s \frac{\partial f_2}{\partial s} \right) X_1 X_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s} X_2^2 > 0.$$

L'égalité (6) permet d'écrire cette inégalité sous les deux formes

$$\begin{aligned} -\frac{\partial f_1}{\partial s} (X_2 - s X_1)^2 &> 0, \\ \frac{\partial f_2}{\partial s} (X_2 - s X_1)^2 &> 0. \end{aligned}$$

Ces inégalités doivent être vérifiées toutes les fois que l'égalité (19) n'est pas vérifiée ; pour cela, *il faut et il suffit que l'on ait, quelles que soient les valeurs des variables s, Π, T , les deux inégalités*

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial s} f_1 (s, \Pi, T) < 0,$$

$$(21) \quad \frac{\partial}{\partial s} f_2 (s, \Pi, T) > 0.$$

En vertu de l'égalité (6), chacune de ces inégalités entraîne l'autre.

§ 7. — *Formules relatives à un mélange maintenu sous volume constant.*

Après nous être occupés d'un mélange maintenu sous pression constante, disons quelques mots d'un mélange maintenu sous volume constant.

Soient :

T, la température absolue ;

V, le volume du mélange ;

M_1, M_2, \dots, M_n , les masses des corps composants.

Désignons par $\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T)$ le potentiel thermodynamique interne du système.

Ce potentiel est une fonction uniforme des variables $M_1, M_2, \dots, M_n, V, T$

Si, sans changer la température T, on multiplie par un même nombre λ les masses M_1, M_2, \dots, M_n et le volume V, il est clair que l'on multiplie aussi par λ la fonction $\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T)$; donc la fonction $\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T)$ est une fonction homogène et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n, V .

Si Π est la pression capable de maintenir le système en équilibre sous le volume V, à la température T, nous avons [Livre I, Chapitre VI, égalité (22), tome I, p. 120]

$$(22) \quad \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T)}{\partial V} = -\Pi.$$

Cette équation peut se résoudre par rapport à V sous la forme

$$(23) \quad V = V(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T),$$

qui nous fait connaître le volume occupé par le mélange en équilibre, sous la pression Π , à la température T.

Si, dans l'expression

$$\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T) + \Pi V,$$

nous remplaçons V par son expression (23), nous obtenons (tome I, p. 115) la fonction

$$\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Nous avons donc identiquement

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_i} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M_i} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} + \Pi \right) \frac{\partial V}{\partial M_i}.$$

Mais V étant par hypothèse, dans cette égalité, remplacé par son expression (23), l'égalité (22) est vérifiée, ce qui, au second membre de l'égalité précédente, fait disparaître le dernier terme. Il reste donc la première des égalités

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_1} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M_1}, \\ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_2} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M_2}, \\ \dots \\ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_n} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M_n}. \end{array} \right.$$

Les autres se démontrent d'une manière analogue.

Ces égalités deviennent des identités, si aux seconds membres on remplace V par son expression (23); différencions l'une de ces identités, celle qui occupe le rang i , par rapport à M_j ; nous aurons

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M_i \partial M_j} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_i \partial M_j} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_i \partial V} \frac{\partial V}{\partial M_j}.$$

D'autre part, l'égalité (22) devient une identité si l'on y remplace V par son expression (23); différencions cette égalité par rapport à M_j ; nous trouverons

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_j} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2} \frac{\partial V}{\partial M_j} = 0.$$

Ces deux dernières égalités donnent l'égalité suivante qui est vraie, quels que soient les indices i et j , pourvu qu'au second membre on remplace V par son expression (23) :

$$(25) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M_i \partial M_j} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_i \partial M_j} - \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_i} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_j}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2}}.$$

Cette égalité (25) peut s'écrire autrement.

Soient X_1, X_2, \dots, X_n , n arbitraires. En vertu des égalités (25), il est

clair que l'on aura, quels que soient X_1, X_2, \dots, X_n ,

$$(26) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j \\ &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j \\ & \quad - \frac{1}{\partial V^2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_1} X_1 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_2} X_2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_n} X_n \right)^2. \end{aligned}$$

Le premier membre de cette égalité (26) n'est autre chose que la forme quadratique qui sert de premier membre à l'égalité (18).

Cette égalité nous servira à établir divers résultats importants.

Considérons, en particulier, le problème suivant, dont le rôle en mécanique chimique apparaîtra plus tard :

Un mélange formé des masses M_1, M_2, \dots, M_n des corps 1, 2, ..., n , occupe le volume V , à la température T . La température T étant maintenue invariable, on suppose que les $(n + 1)$ autres variables indépendantes M_1, M_2, \dots, M_n, V éprouvent des variations $\delta M_1, \delta M_2, \dots, \delta M_n, \delta V$, et l'on considère la variation seconde $\delta^2 \mathcal{F}$ du potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T)$. On a

$$(27) \quad \begin{aligned} 2\delta^2 \mathcal{F} &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_1^2} (\delta M_1)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_2^2} (\delta M_2)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_n^2} (\delta M_n)^2 \\ & \quad + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_i \partial M_j} \delta M_i \delta M_j \\ & \quad + 2 \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_1} \delta M_1 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_2} \delta M_2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_n} \delta M_n \right) \delta V + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2} (\delta V)^2. \end{aligned}$$

D'autre part, lorsque les variables M_1, M_2, \dots, M_n, V éprouvent des variations $\delta M_1, \delta M_2, \dots, \delta M_n, \delta V$, la pression Π , susceptible de maintenir le système en équilibre, qui est définie par l'égalité (22), éprouve une variation $\delta \Pi$, et l'on a

$$(28) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_1} \delta M_1 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_2} \delta M_2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_n} \delta M_n + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2} \delta V = -\delta \Pi.$$

En élevant au carré les deux membres de cette égalité (28), on trouve

$$(29) \quad \begin{aligned} (\delta \Pi)^2 &= \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_1} \delta M_1 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_2} \delta M_2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_n} \delta M_n \right)^2 \\ & \quad + 2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_1} \delta M_1 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_2} \delta M_2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_n} \delta M_n \right) \delta V \\ & \quad + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2} \right)^2 (\delta V)^2. \end{aligned}$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (27) devient

$$\begin{aligned}
 2\delta^2\mathcal{F} &= \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_1^2}(\delta M_1)^2 + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_2^2}(\delta M_2)^2 + \dots + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_n^2}(\delta M_n)^2 \\
 &\quad + 2\sum\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_i\partial M_j}\delta M_i\delta M_j \\
 &\quad - \frac{1}{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V^2}}\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V\partial M_1}\delta M_1 + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V\partial M_2}\delta M_2 + \dots + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V\partial M_n}\delta M_n\right)^2 \\
 &\quad + \frac{1}{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V^2}}(\delta\Pi)^2.
 \end{aligned}$$

Cette égalité, jointe à l'identité (26), donne

$$\begin{aligned}
 (29) \quad 2\delta^2\mathcal{F} &= \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_1^2}(\delta M_1)^2 + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_2^2}(\delta M_2)^2 + \dots + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_n^2}(\delta M_n)^2 \\
 &\quad + 2\sum\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_i\partial M_j}\delta M_i\delta M_j + \frac{1}{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V^2}}(\delta\Pi)^2.
 \end{aligned}$$

La quantité $\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V^2}$ a un sens fort simple. Supposons que, maintenant invariables les masses M_1, M_2, \dots, M_n qui forment le mélange et la température T , nous fassions croître le volume de dV ; la pression croît de $d\Pi$ et, d'après l'égalité (22),

$$d\Pi = -\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V^2}dV.$$

D'après la loi du déplacement isothermique de l'équilibre (t. I, p. 140) $d\Pi$ et dV doivent être de signe contraire; on a donc

$$(30) \quad \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial V^2} > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (29) et au théorème démontré au paragraphe précédent, nous donne la proposition suivante :

Pour que $\delta^2\mathcal{F}$ soit égal à 0, il est nécessaire et suffisant que les deux conditions suivantes soient remplies :

1° On a

$$(31) \quad \frac{\delta M_1}{M_1} = \frac{\delta M_2}{M_2} = \dots = \frac{\delta M_n}{M_n}.$$

La composition du mélange n'est point modifiée par les variations que sa masse éprouve.

2° On a

$$(32) \quad \xi \Pi = 0.$$

La pression qui maintient le mélange en équilibre ne change pas.

Si ces conditions ne sont pas toutes deux vérifiées, $\delta^2 \mathcal{F}$ est toujours positif.

CHAPITRE II

DE L'ÉTAT DES CORPS EN DISSOLUTION

§ 1. — *Énoncé du problème.*

Lorsqu'on jette un sel dans l'eau, il s'y dissout en général ; que renferme la dissolution ainsi formée ? La première idée qui se présente à l'esprit est qu'elle renferme simplement le sel et l'eau ; les physiciens et les chimistes ont longtemps admis qu'il en était ainsi ; puis, à la suite d'innombrables recherches expérimentales, ils ont été amenés à formuler des hypothèses nombreuses et diverses sur l'état des corps en dissolution ; ils ont supposé que certains sels se combinaient à l'eau pour former des hydrates qui, parfois, partiellement dissociés, coexisteraient avec le sel anhydre ; ils ont admis que les sels doubles se séparaient, partiellement ou totalement, en sels simples ; une théorie récente imagine même qu'un sel en dissolution se dédouble partiellement en deux restes ou *ions*, l'un électro-positif, l'autre électro-négatif.

Ces hypothèses touchant l'état des corps en dissolution sont, pour la plupart, encore fort douteuses et fort débattues ; il en résulte que les physiciens et les chimistes attachent une grande importance à toutes les considérations qui leur semblent capables d'appuyer l'une de ces hypothèses ou de la battre en brèche ; mais il en résulte aussi que toute proposition obtenue en supposant une constitution particulière à un mélange ou à une dissolution prend un caractère problématique.

Dès lors, placé en présence des nombreuses applications qui ont été faites de la thermodynamique à la théorie des dissolutions, le physicien est amené à se poser les deux questions suivantes :

Les formules obtenues en appliquant les principes de la thermodyna-

mique à des systèmes qui renferment des dissolutions ou des mélanges, dépendent-elles de l'état que présentent, au sein de ces dissolutions ou de ces mélanges, les corps qui les constituent ?

Ces formules fournissent-elles des critères capables de décider entre les diverses suppositions que l'on peut faire sur cet état ?

À ces deux questions, nous serons amenés à répondre : non.

Toute formule obtenue en appliquant les principes de la thermodynamique, à l'exclusion de toute autre loi, à un système qui renferme des dissolutions ou des mélanges en équilibre véritable, demeure valable, quelque supposition que l'on fasse sur l'état des corps composant ces mélanges ou ces dissolutions.

Ce que les formules dont il s'agit gagnent ainsi en certitude, elles le perdent en portée; il est inutile d'y chercher des arguments pour ou contre telle ou telle théorie sur l'état des corps en dissolution.

Mais précisons le sens des questions qu'il s'agit d'examiner.

Supposons que l'on ait pris des masses M_1, M_2, \dots, M_n , de certains corps 1, 2, ..., n , et qu'on en ait formé un mélange homogène, soumis à la pression Π et porté à la température T ; au sein de ce mélange, certaines réactions se sont produites, en sorte que le mélange ne renferme plus les masses M_1, M_2, \dots, M_n , des corps 1, 2, ..., n , mais des masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ de certains corps $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Nous dirons que les variables M_1, M_2, \dots, M_n définissent la *composition apparente* du mélange, et que les variables $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ définissent la *composition vraie* du mélange en équilibre.

La masse M_1 du corps 1 doit se retrouver tout entière, sous une forme ou sous une autre, dans les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ des corps $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Supposons, par exemple, que le corps 1 contribue seulement à former les corps α, β, γ .

Imaginons que le corps α se compose du corps 1 uni à quelque autre corps. Si p_1 est le poids moléculaire du corps 1, si ϖ_α est le poids moléculaire du corps α , et s'il faut m molécules du corps 1 pour former une molécule du corps α , la formation de la masse μ_α du corps α aura exigé une masse $\frac{mp_1}{\varpi_\alpha} \mu_\alpha$ du corps 1.

Imaginons de même que les corps β et γ soient formés par deux restes provenant de la décomposition du corps 1, ces restes étant soit isolés, soit unis à d'autres corps; soient p'_1 et p''_1 les poids moléculaires des deux restes en question; supposons qu'une molécule du corps β renferme m' molécules du premier reste et qu'une molécule du corps γ renferme m'' molécules du second reste; soient enfin $\varpi_\beta, \varpi_\gamma$, les poids

moléculaires des corps β , γ ; la formation des masses μ_β , μ_γ , des corps β , γ , emploiera une masse $\left(\frac{m'p'_1}{\omega_\beta} \mu_\beta + \frac{m''p''_1}{\omega_\gamma} \mu_\gamma\right)$ du corps 1.

On aura donc

$$\frac{mp_1}{\omega_\alpha} \mu_\alpha + \frac{m'p'_1}{\omega_\beta} \mu_\beta + \frac{m''p''_1}{\omega_\gamma} \mu_\gamma = M_1.$$

On aura, en général, n égalités de la forme

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1\mu_\alpha + B_1\mu_\beta + \dots + L_1\mu_\lambda = M_1, \\ A_2\mu_\alpha + B_2\mu_\beta + \dots + L_2\mu_\lambda = M_2, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ A_n\mu_\alpha + B_n\mu_\beta + \dots + L_n\mu_\lambda = M_n, \end{array} \right.$$

A_i , B_i , ..., L_i , étant des constantes *purement numériques*, que l'on peut calculer lorsque l'on connaît les formules chimiques des corps 1, 2, ..., n , d'une part, des corps α , β , ..., λ , d'autre part. Nous dirons que *ces constantes caractérisent l'état chimique réel pris au sein du mélange par les corps mélangés*. Une formule dépendra des hypothèses faites touchant cet état, si quelques-unes des constantes A_i , B_i , ..., L_i , y figurent.

Tout ce que nous enseigne la thermodynamique relativement au mélange en équilibre sous la pression Π , à la température T , mélange contenant, par conséquent, les masses μ_α , μ_β , ..., μ_λ des corps α , β , ..., λ , se réduit aux propositions qui ont été établies au Chapitre I et dont voici l'énoncé (PROPOSITIONS A) :

1° *Le système admet, sous la pression constante Π , à la température T , un potentiel thermodynamique sous pression constante, fonction uniforme des variables μ_α , ..., μ_β , Π , T :*

$$H(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T).$$

2° *Cette fonction est homogène et du premier degré en μ_α , μ_β , ..., μ_λ .*

3° *On a*

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\alpha^2} \xi_\alpha^2 + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\beta^2} \xi_\beta^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\lambda^2} \xi_\lambda^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\alpha \partial \mu_\beta} \xi_\alpha \xi_\beta > 0,$$

toutes les fois que ξ_α , ξ_β , ..., ξ_λ désignent λ quantités ne vérifiant pas les égalités

$$(3) \quad \frac{\xi_\alpha}{\mu_\alpha} = \frac{\xi_\beta}{\mu_\beta} = \dots = \frac{\xi_\lambda}{\mu_\lambda}.$$

Toutes les fois, au contraire, que les quantités $\xi_\alpha, \xi_\beta, \dots, \xi_\lambda$ vérifient ces égalités, on a

$$(2 \text{ bis}) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\alpha^2} \xi_\alpha^2 + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\beta^2} \xi_\beta^2 + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\lambda^2} \xi_\lambda^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} \xi_\varphi \xi_\psi = 0.$$

4° Le système admet, sous le volume constant V , à la température T , un potentiel thermodynamique sous volume constant, fonction uniforme des variables $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V, T$:

$$f(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V, T).$$

5° Cette fonction est homogène et du premier degré en $V, \mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$.

6° Quelles que soient les quantités $\xi_\alpha, \xi_\beta, \dots, \xi_\lambda$, on a l'égalité

$$(4) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\alpha^2} \xi_\alpha^2 + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\beta^2} \xi_\beta^2 + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\lambda^2} \xi_\lambda^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} \xi_\varphi \xi_\psi \\ &= \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\alpha^2} \xi_\alpha^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\beta^2} \xi_\beta^2 + \dots + \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\lambda^2} \xi_\lambda^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} \xi_\varphi \xi_\psi \\ & - \frac{1}{\partial V^2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\alpha} \xi_\alpha + \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\beta} \xi_\beta + \dots + \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\lambda} \xi_\lambda \right)^2. \end{aligned}$$

Telles sont les seules propositions que puissent nous fournir les seuls principes de la thermodynamique joints à ces deux vérités incontestables :

Le mélange est homogène ;

Cet état homogène est stable sous l'action d'une pression extérieure normale et uniforme ; la diffusion ne tend pas à détruire l'homogénéité.

Pour obtenir une proposition distincte de celles-là, il faudrait introduire quelque hypothèse étrangère aux principes de la thermodynamique.

Dès lors, la question posée revient à celle-ci :

Si l'on n'applique au mélange en équilibre aucune proposition autre que celles que nous venons de rappeler, peut-on être conduit à une formule dépendant de quelques-unes des constantes A_i, B_i, \dots, L_i ?

Pour répondre à cette question, voici le théorème que nous allons établir :

Les propositions précédentes (PROPOSITIONS A) sont rigoureusement équivalentes à celles-ci (PROPOSITIONS B) :

1° Le mélange où l'équilibre chimique est supposé établi admet, sous

la pression constante Π , à la température T , un potentiel thermodynamique, fonction uniforme des variables $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$:

$$\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

2° Cette fonction est homogène et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n .

3° On a

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j > 0,$$

toutes les fois que l'on n'a pas

$$(6) \quad \frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2} = \dots = \frac{X_n}{M_n}.$$

Lorsque, au contraire, les égalités (6) sont vérifiées, on a

$$(5 \text{ bis}) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j = 0.$$

4° Le système, où l'équilibre chimique est supposé établi, admet, sous le volume constant V , à la température T , un potentiel thermodynamique, fonction uniforme des variables $M_1, M_2, \dots, M_n, V, T$:

$$\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T).$$

6° Cette fonction est homogène et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n, V .

7° Quelles que soient les quantités X_1, X_2, \dots, X_n , on a

$$(7) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j \\ &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j \\ & - \frac{1}{\partial V^2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_1} X_1 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_2} X_2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V \partial M_n} X_n \right)^2. \end{aligned}$$

Ces propositions B sont précisément celles que l'on obtiendrait si l'on appliquait les principes de la thermodynamique au mélange, en supposant que sa composition vraie est identique à sa composition apparente; elles sont absolument indépendantes des valeurs que l'on peut attribuer aux constantes A_i, B_i, \dots, L_i ; il en est assurément de même de toutes les formules que l'on en peut déduire; partant, il en est de

même de toutes les formules que l'on peut déduire des propositions A, qui sont rigoureusement équivalentes aux propositions B; d'où la conclusion suivante :

L'application des seuls principes de la thermodynamique à un système renfermant un mélange en équilibre ne peut jamais conduire à une formule dépendant de quelques-unes des valeurs attribuées aux constantes A_i, B_i, \dots, L_i .

En d'autres termes: *Les formules que l'on obtient en appliquant les seuls principes de la thermodynamique à un système qui renferme des dissolutions ou des mélanges sont indépendantes de la constitution chimique réelle que l'on attribue aux corps dissous ou mélangés; elles ne dépendent que de la composition apparente des dissolutions ou mélanges.*

Il est clair que l'établissement du théorème que nous avons énoncé doit reposer sur les propriétés de l'équilibre chimique qui s'établit au sein d'un système homogène; ce sont ces propriétés que nous allons établir aux deux paragraphes suivants.

§ 2. — *Lois générales de l'équilibre chimique au sein d'un système homogène, maintenu sous une pression donnée.*

Mélangions, sous la pression Π , à la température T , des masses M_1, M_2, \dots, M_n des corps 1, 2, ..., n . Des réactions chimiques se produisent dans le système; au bout d'un temps plus ou moins long, l'équilibre s'établit; le système renferme alors des masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ des corps $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Lorsque l'on connaît les variables $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$, comment sont déterminées les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$?

Ces masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ doivent, que le système soit ou non en équilibre, vérifier les équations (1).

Pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que si, sous la pression constante Π , à la température T , on impose aux masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ des variations infiniment petites compatibles avec les conditions (1), la variation correspondante de la fonction H soit égale à 0.

En d'autres termes, *les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre du système s'obtiennent en exprimant que l'on a*

$$(8) \quad \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} \delta \mu_\alpha + \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} \delta \mu_\beta + \dots + \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} \delta \mu_\lambda = 0,$$

en même temps que $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ vérifient les équations (1) et que $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$ vérifient les équations

$$(9) \quad \begin{cases} A_1\delta\mu_\alpha + B_1\delta\mu_\beta + \dots + L_1\delta\mu_\lambda = 0, \\ A_2\delta\mu_\alpha + B_2\delta\mu_\beta + \dots + L_2\delta\mu_\lambda = 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ A_n\delta\mu_\alpha + B_n\delta\mu_\beta + \dots + L_n\delta\mu_\lambda = 0, \end{cases}$$

obtenues en différentiant les équations (1) où M_1, M_2, \dots, M_n ont des valeurs données.

Les relations (8) et (9) formant un système de $(n + 1)$ équations linéaires et homogènes en $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$; pour qu'elles puissent être vérifiées simultanément par un système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, dont l'une au moins diffère de 0, il faut et il suffit qu'il existe n coefficients K_1, K_2, \dots, K_n , indépendants de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, tels que l'on ait l'égalité

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} + K_1 A_1 + K_2 A_2 + \dots + K_n A_n \right) \delta\mu_\alpha \\ & + \left(\frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} + K_1 B_1 + K_2 B_2 + \dots + K_n B_n \right) \delta\mu_\beta \\ & + \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & + \left(\frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} + K_1 L_1 + K_2 L_2 + \dots + K_n L_n \right) \delta\mu_\lambda = 0, \end{aligned}$$

quelles que soient les valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$.

Cette identité se résout en λ égalités :

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} + K_1 A_1 + K_2 A_2 + \dots + K_n A_n = 0, \\ \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} + K_1 B_1 + K_2 B_2 + \dots + K_n B_n = 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} + K_1 L_1 + K_2 L_2 + \dots + K_n L_n = 0. \end{cases}$$

Les n équations (4), jointes aux λ équations (10), permettront de déterminer les λ inconnues principales $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ et les n inconnues auxiliaires K_1, K_2, \dots, K_n , lorsque l'on connaîtra la pression Π , la température T et les n masses M_1, M_2, \dots, M_n qui définissent la composition apparente du système.

Le système étant réellement un mélange homogène des masses $\mu_\alpha,$

$\mu_\alpha, \dots, \mu_\lambda$ des corps $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, l'inégalité (2) est vérifiée toutes les fois que $\xi_\alpha, \xi_\beta, \dots, \xi_\lambda$ ne vérifient pas les égalités (3); au contraire, lorsque $\xi_\alpha, \xi_\beta, \dots, \xi_\lambda$ vérifient les égalités (3), l'égalité (4) est vérifiée. Ces propositions vont nous permettre d'établir que, si l'on se donne la pression Π , la température T et les masses M_1, M_2, \dots, M_n qui définissent la composition apparente du mélange, les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ qui définissent la composition vraie du mélange en équilibre sont déterminées sans ambiguïté.

Supposons, en effet, que le mélange soit en équilibre pour le système de valeurs

$$(41) \quad \mu_\alpha = m_\alpha, \quad \mu_\beta = m_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = m_\lambda,$$

et aussi pour le système de valeurs

$$(41 \text{ bis}) \quad \mu_\alpha = m'_\alpha, \quad \mu_\beta = m'_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = m'_\lambda.$$

On doit avoir, en vertu des égalités (1),

$$\begin{aligned} A_1 m_\alpha + B_1 m_\beta + \dots + L_1 m_\lambda &= M_1, \\ A_2 m_\alpha + B_2 m_\beta + \dots + L_2 m_\lambda &= M_2, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ A_n m_\alpha + B_n m_\beta + \dots + L_n m_\lambda &= M_n \end{aligned}$$

et aussi

$$\begin{aligned} A_1 m'_\alpha + B_1 m'_\beta + \dots + L_1 m'_\lambda &= M_1, \\ A_2 m'_\alpha + B_2 m'_\beta + \dots + L_2 m'_\lambda &= M_2, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ A_n m'_\alpha + B_n m'_\beta + \dots + L_n m'_\lambda &= M_n, \end{aligned}$$

égalités d'où l'on déduit les suivantes :

$$(12) \left\{ \begin{aligned} A_1 (m'_\alpha - m_\alpha) + B_1 (m'_\beta - m_\beta) + \dots + L_1 (m'_\lambda - m_\lambda) &= 0, \\ A_2 (m'_\alpha - m_\alpha) + B_2 (m'_\beta - m_\beta) + \dots + L_2 (m'_\lambda - m_\lambda) &= 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ A_n (m'_\alpha - m_\alpha) + B_n (m'_\beta - m_\beta) + \dots + L_n (m'_\lambda - m_\lambda) &= 0. \end{aligned} \right.$$

D'ailleurs, si nous posons, pour abréger,

$$\begin{aligned} h &= H (m_\alpha, m_\beta, \dots, m_\lambda, \Pi, T), \\ h' &= H (m'_\alpha, m'_\beta, \dots, m'_\lambda, \Pi, T), \end{aligned}$$

nous devons avoir

$$(13) \quad \frac{\partial h}{\partial m_\alpha} \delta\mu_\alpha + \frac{\partial h}{\partial m_\beta} \delta\mu_\beta + \dots + \frac{\partial h}{\partial m_\lambda} \delta\mu_\lambda = 0,$$

$$(13 \text{ bis}) \quad \frac{\partial h'}{\partial m'_\alpha} \delta\mu_\alpha + \frac{\partial h'}{\partial m'_\beta} \delta\mu_\beta + \dots + \frac{\partial h'}{\partial m'_\lambda} \delta\mu_\lambda = 0,$$

pour tout système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, qui vérifie les conditions (9).

Si l'on compare les égalités (12) aux conditions (9), on voit que ces dernières seront vérifiées, si l'on pose

$$\begin{aligned} \delta\mu_\alpha &= \varepsilon (m'_\alpha - m_\alpha), \\ \delta\mu_\beta &= \varepsilon (m'_\beta - m_\beta), \\ &\dots \dots \dots \\ \delta\mu_\lambda &= \varepsilon (m'_\lambda - m_\lambda), \end{aligned}$$

ε étant une quantité infiniment petite quelconque; en sorte que les égalités (13) et (13 bis) exigent que l'on ait

$$(14) \quad (m'_\alpha - m_\alpha) \frac{\partial h}{\partial m_\alpha} + (m'_\beta - m_\beta) \frac{\partial h}{\partial m_\beta} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda) \frac{\partial h}{\partial m_\lambda} = 0,$$

$$(14 \text{ bis}) \quad (m'_\alpha - m_\alpha) \frac{\partial h'}{\partial m'_\alpha} + (m'_\beta - m_\beta) \frac{\partial h'}{\partial m'_\beta} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda) \frac{\partial h'}{\partial m'_\lambda} = 0.$$

Nous allons voir que si l'on n'a pas

$$(15) \quad m'_\alpha - m_\alpha = 0, \quad m'_\beta - m_\beta = 0, \quad \dots, \quad m'_\lambda - m_\lambda = 0,$$

les égalités (12), (14) et (14 bis) sont incompatibles. Supposons, en effet, que l'une au moins des égalités (15) ne soit pas vérifiée; prenons une grandeur x , variable d'une manière continue de 0 à 1, et λ fonctions de x définies par les égalités

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_\alpha(x) = m_\alpha + (m'_\alpha - m_\alpha)x, \\ \mu_\beta(x) = m_\beta + (m'_\beta - m_\beta)x, \\ \dots \dots \dots \\ \mu_\lambda(x) = m_\lambda + (m'_\lambda - m_\lambda)x. \end{array} \right.$$

Lorsque x varie de 0 à 1, ces masses varient, chacune avec un sens

unique de variation, de $m_\alpha, m_\beta, \dots, m_\lambda$, à $m'_\alpha, m'_\beta, \dots, m'_\lambda$. Elles demeurent donc positives, et l'on peut, sans contradiction, parler d'un mélange qui aurait pour composition véritable $\mu_\alpha(x), \mu_\beta(x), \dots, \mu_\lambda(x)$.

Les égalités (1) et (12) montrent sans peine que l'on a

$$(17) \quad \begin{cases} A_1\mu_\alpha(x) + B_1\mu_\beta(x) + \dots + L_1\mu_\lambda(x) = M_1, \\ A_2\mu_\alpha(x) + B_2\mu_\beta(x) + \dots + L_2\mu_\lambda(x) = M_2, \\ \dots \\ A_n\mu_\alpha(x) + B_n\mu_\beta(x) + \dots + L_n\mu_\lambda(x) = M_n, \end{cases}$$

en sorte que, quel que soit x , le mélange de composition véritable $\mu_\alpha(x), \mu_\beta(x), \dots, \mu_\lambda(x)$ a pour composition apparente la composition apparente donnée : M_1, M_2, \dots, M_n .

Formons un mélange dont la composition véritable soit représentée par les masses $\mu_\alpha(x), \mu_\beta(x), \dots, \mu_\lambda(x)$. Sous la pression constante Π , à la température T , ce mélange admet un potentiel thermodynamique :

$$(18) \quad \Pi [\mu_\alpha(x), \mu_\beta(x), \dots, \mu_\lambda(x), \Pi, T] = \mathfrak{H}(x).$$

Cette égalité (18) donne

$$\frac{d\mathfrak{H}(x)}{dx} = \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} \frac{d\mu_\alpha(x)}{dx} + \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} \frac{d\mu_\beta(x)}{dx} + \dots + \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} \frac{d\mu_\lambda(x)}{dx},$$

ou bien, en vertu des égalités (16),

$$(19) \quad \frac{d\mathfrak{H}(x)}{dx} = (m'_\alpha - m_\alpha) \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} + (m'_\beta - m_\beta) \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda) \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda}.$$

Les égalités (14) et (14 bis) équivalent alors à la proposition suivante :

L'équation

$$\frac{d\mathfrak{H}(x)}{dx} = 0$$

a pour racines $x = 0$ et $x = 1$.

Dès lors, le théorème de Rolle nous apprend qu'il existe au moins une quantité θ , comprise entre 0 et 1, telle que l'on ait

$$\frac{d^2\mathfrak{H}(\theta)}{d\theta^2} = 0.$$

En vertu des égalités (19) et (16), cette égalité peut s'écrire

$$(20) \left\{ \begin{aligned} & (m'_\alpha - m_\alpha)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\alpha^2} + (m'_\beta - m_\beta)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\beta^2} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\lambda^2} \\ & + 2 \sum (m'_\varphi - m_\varphi) (m'_\psi - m_\psi) \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} = 0, \end{aligned} \right.$$

égalité dans laquelle

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha (\theta), \quad \mu_\beta = \mu_\beta (\theta), \quad \dots, \quad \mu_\lambda = \mu_\lambda (\theta).$$

Pour qu'une telle égalité ait lieu, il faut et il suffit que l'on ait les égalités, analogues aux égalités (3),

$$\frac{m'_\alpha - m_\alpha}{\mu_\alpha (\theta)} = \frac{m'_\beta - m_\beta}{\mu_\beta (\theta)} = \dots = \frac{m'_\lambda - m_\lambda}{\mu_\lambda (\theta)}.$$

Mais ces dernières égalités, jointes aux égalités (12), donneraient les égalités

$$\begin{aligned} \Lambda_1 \mu_\alpha (\theta) + B_1 \mu_\beta (\theta) + \dots + L_1 \mu_\lambda (\theta) &= 0, \\ \Lambda_2 \mu_\alpha (\theta) + B_2 \mu_\beta (\theta) + \dots + L_2 \mu_\lambda (\theta) &= 0, \\ \dots & \dots \\ \Lambda_n \mu_\alpha (\theta) + B_n \mu_\beta (\theta) + \dots + L_n \mu_\lambda (\theta) &= 0, \end{aligned}$$

égalités contradictoires, car les égalités (17), vraies quel que soit x , donnent

$$\begin{aligned} \Lambda_1 \mu_\alpha (\theta) + B_1 \mu_\beta (\theta) + \dots + L_1 \mu_\lambda (\theta) &= M_1, \\ \Lambda_2 \mu_\alpha (\theta) + B_2 \mu_\beta (\theta) + \dots + L_2 \mu_\lambda (\theta) &= M_2, \\ \dots & \dots \\ \Lambda_n \mu_\alpha (\theta) + B_n \mu_\beta (\theta) + \dots + L_n \mu_\lambda (\theta) &= M_n. \end{aligned}$$

On est donc conduit à une contradiction en rejetant les égalités (15).

Lorsqu'on se donne la pression Π , la température T et les masses M_1, M_2, \dots, M_n , qui définissent la composition apparente du mélange, les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, qui définissent la composition vraie du mélange en équilibre sont déterminées sans ambiguïté.

En d'autres termes, les valeurs de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, qui déterminent l'état d'équilibre du mélange, sont des fonctions uniformes des variables $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$.

Nous allons maintenant, en nous appuyant sur ce premier théorème, démontrer que les quantités $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, qui définissent la composition

véritables du mélange en équilibre, sont des fonctions homogènes et du premier degré de M_1, M_2, \dots, M_n .

Rappelons, en effet, que ces quantités $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ peuvent être caractérisées par ce fait qu'elles vérifient les conditions (4) et qu'elles rendent les équations (8) et (9) compatibles en $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$.

Imaginons donc qu'on se soit donné un système de valeurs de $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$ et qu'on ait trouvé un système correspondant de valeurs $m_\alpha, m_\beta, \dots, m_\lambda$ des variables $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, valeurs telles que les conditions précédentes soient remplies.

Prenons maintenant une nouvelle composition apparente PM_1, PM_2, \dots, PM_n du mélange, sans changer la pression Π ni la température T ; il est évident que les égalités (4) sont alors vérifiées si l'on pose

$$\mu_\alpha = Pm_\alpha, \quad \mu_\beta = Pm_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = Pm_\lambda.$$

D'ailleurs, après ce changement de valeurs de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, les égalités (8) et (9) demeurent compatibles en $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, car ce changement ne modifie ni les valeurs des constantes purement numériques A_i, B_i, \dots, L_i , ni les valeurs des quantités $\frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha}, \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta}, \dots, \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda}$, que nous savons être des fonctions homogènes et du degré 0 des variables $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$. Notre théorème est ainsi démontré.

Ce théorème peut encore s'énoncer ainsi : *Sous une pression donnée, à une température donnée, en des systèmes semblables, l'équilibre s'établit d'une manière semblable.*

Enfin, pour terminer cette étude générale de l'état d'équilibre qui s'établit au sein d'un mélange homogène, nous démontrerons la proposition suivante :

L'état d'équilibre chimique d'un mélange dont on se donne la température, la pression et la composition apparente, est un état d'équilibre stable.

Soit :

$$(21) \quad \mu_\alpha = m_\alpha, \quad \mu_\beta = m_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = m_\lambda,$$

la composition véritable du système en équilibre.

La proposition précédente équivaut à celle-ci :

$H(m_\alpha, m_\beta, \dots, m_\lambda, \Pi, T)$ est un minimum des valeurs que la fonction $H(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T)$ peut prendre à la même température, sous la même pression, pour la même composition apparente.

On sait déjà que les égalités (21) sont telles que l'égalité (8) soit

vérifiée toutes les fois que les égalités (9) sont vérifiées ; il reste à démontrer que l'on a

$$\frac{\partial^2 H}{\partial m_\alpha^2} (\delta\mu_\alpha)^2 + \frac{\partial^2 H}{\partial m_\beta^2} (\delta\mu_\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial m_\lambda^2} (\delta\mu_\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 H}{\partial m_\varphi \partial m_\psi} \delta\mu_\varphi \delta\mu_\psi > 0,$$

toutes les fois que $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$ vérifient les égalités (9). D'ailleurs, si l'on se reporte aux conditions (2), (3), (4), on voit qu'il faut et il suffit, pour qu'il en soit ainsi, qu'il n'existe aucun système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$ vérifiant à la fois les égalités (9) et les égalités

$$(22) \quad \frac{\delta\mu_\alpha}{m_\alpha} = \frac{\delta\mu_\beta}{m_\beta} = \dots = \frac{\delta\mu_\lambda}{m_\lambda}.$$

Or cette dernière proposition est évidente ; car, si un système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$ vérifiait à la fois les égalités (9) et les égalités (22), on aurait

$$\begin{aligned} A_1 m_\alpha + B_1 m_\beta + \dots + L_1 m_\lambda &= 0, \\ A_2 m_\alpha + B_2 m_\beta + \dots + L_2 m_\lambda &= 0, \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\ A_n m_\alpha + B_n m_\beta + \dots + L_n m_\lambda &= 0, \end{aligned}$$

tandis qu'en vertu des égalités (1) on a

$$\begin{aligned} A_1 m_\alpha + B_1 m_\beta + \dots + L_1 m_\lambda &= M_1, \\ A_2 m_\alpha + B_2 m_\beta + \dots + L_2 m_\lambda &= M_2, \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\ A_n m_\alpha + B_n m_\beta + \dots + L_n m_\lambda &= M_n. \end{aligned}$$

§ 3. — *Lois générales de l'équilibre chimique au sein d'un système homogène, maintenu sous un volume donné.*

Supposons que l'on se donne les masses M_1, M_2, \dots, M_n , qui définissent la composition apparente du système, le volume V et la température T .

Les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre du système s'obtiennent en exprimant que l'on a

$$(23) \quad \frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} \delta\mu_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} \delta\mu_\beta + \dots + \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} \delta\mu_\lambda = 0,$$

$\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ vérifiant les équations (1) et $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$ vérifiant les équations (9).

Les relations (9) et (23) forment un système de $(n + 1)$ équations linéaires et homogènes en $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$; pour qu'elles puissent être vérifiées simultanément par un système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, dont l'une au moins diffère de 0, il faut et il suffit qu'il existe n coefficients P_1, P_2, \dots, P_n , indépendants de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, tels que l'on ait l'égalité

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} + P_1 A_1 + P_2 A_2 + \dots + P_n A_n \right) \delta\mu_\alpha \\ & + \left(\frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} + P_1 B_1 + P_2 B_2 + \dots + P_n B_n \right) \delta\mu_\beta \\ & + \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & + \left(\frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} + P_1 L_1 + P_2 L_2 + \dots + P_n L_n \right) \delta\mu_\lambda = 0, \end{aligned}$$

quelles que soient les valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$.

Cette identité se résout en λ égalités :

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} + P_1 A_1 + P_2 A_2 + \dots + P_n A_n = 0 \\ & \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} + P_1 B_1 + P_2 B_2 + \dots + P_n B_n = 0, \\ & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} + P_1 L_1 + P_2 L_2 + \dots + P_n L_n = 0. \end{aligned} \right.$$

Les n équations (1), jointes aux λ équations (24), permettront de déterminer les λ inconnues principales $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ et les n inconnues auxiliaires P_1, P_2, \dots, P_n , en fonctions des données $M_1, M_2, \dots, M_n, V, T$.

Nous allons prouver que, si l'on se donne le volume V , la température T et les masses M_1, M_2, \dots, M_n qui définissent la composition apparente du mélange, les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ qui définissent la composition vraie du mélange en équilibre sont déterminées sans ambiguïté.

Supposons, en effet, que le mélange soit en équilibre pour le système de valeurs

$$(25) \quad \mu_\alpha = m_\alpha, \quad \mu_\beta = m_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = m_\lambda$$

et aussi pour le système de valeurs

$$(25 \text{ bis}) \quad \mu_\alpha = m'_\alpha, \quad \mu_\beta = m'_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = m'_\lambda.$$

En vertu des égalités (1) on aura les égalités

$$(12) \quad \begin{cases} A_1 (m'_\alpha - m_\alpha) + B_1 (m'_\beta - m_\beta) + \dots + L_1 (m'_\lambda - m_\lambda) = 0, \\ A_2 (m'_\alpha - m_\alpha) + B_2 (m'_\beta - m_\beta) + \dots + L_2 (m'_\lambda - m_\lambda) = 0, \\ \dots \\ A_n (m'_\alpha - m_\alpha) + B_n (m'_\beta - m_\beta) + \dots + L_n (m'_\lambda - m_\lambda) = 0. \end{cases}$$

D'ailleurs, si nous posons, pour abréger,

$$\begin{aligned} \varphi &= f(m_\alpha, m_\beta, \dots, m_\lambda, V, T), \\ \varphi' &= f(m'_\alpha, m'_\beta, \dots, m'_\lambda, V, T), \end{aligned}$$

nous devons avoir

$$(26) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial m_\alpha} \delta \mu_\alpha + \frac{\partial \varphi}{\partial m_\beta} \delta \mu_\beta + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial m_\lambda} \delta \mu_\lambda = 0,$$

$$(26 \text{ bis}) \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial m'_\alpha} \delta \mu'_\alpha + \frac{\partial \varphi'}{\partial m'_\beta} \delta \mu'_\beta + \dots + \frac{\partial \varphi'}{\partial m'_\lambda} \delta \mu'_\lambda = 0,$$

pour tout système de valeurs de $\delta \mu_\alpha, \delta \mu_\beta, \dots, \delta \mu_\lambda$ qui vérifie les conditions (9).

En comparant les égalités (12) aux conditions (9), on voit que ces dernières sont vérifiées, si l'on pose

$$\begin{aligned} \delta \mu_\alpha &= \varepsilon (m'_\alpha - m_\alpha), \\ \delta \mu_\beta &= \varepsilon (m'_\beta - m_\beta), \\ &\dots \\ \delta \mu_\lambda &= \varepsilon (m'_\lambda - m_\lambda), \end{aligned}$$

ε étant une quantité infiniment petite quelconque. Dès lors, les égalités (26) et (26 bis) exigent que l'on ait

$$(27) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial m_\alpha} (m'_\alpha - m_\alpha) + \frac{\partial \varphi}{\partial m_\beta} (m'_\beta - m_\beta) + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial m_\lambda} (m'_\lambda - m_\lambda) = 0,$$

$$(27 \text{ bis}) \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial m'_\alpha} (m'_\alpha - m_\alpha) + \frac{\partial \varphi'}{\partial m'_\beta} (m'_\beta - m_\beta) + \dots + \frac{\partial \varphi'}{\partial m'_\lambda} (m'_\lambda - m_\lambda) = 0.$$

Nous allons voir que, si l'on n'a pas

$$m'_\alpha - m_\alpha = 0, \quad m'_\beta - m_\beta = 0, \quad \dots, \quad m'_\lambda - m_\lambda = 0,$$

les égalités (12), (27) et (27 bis) sont incompatibles, ce qui établira la proposition énoncée.

Considérons les masses $\mu_\alpha(x)$, $\mu_\beta(x)$, $\mu_\lambda(x)$, ..., définies par les égalités (16). Formons un mélange dont la composition véritable soit représentée par les masses $\mu_\alpha(x)$, $\mu_\beta(x)$, ..., $\mu_\lambda(x)$. Sous le volume constant V , à la température T , ce mélange admet pour potentiel thermodynamique

$$(28) \quad f[\mu_\alpha(x), \mu_\beta(x), \dots, \mu_\lambda(x), V, T] = \mathfrak{S}(x).$$

Cette égalité (28) donne

$$\frac{d\mathfrak{S}(x)}{dx} = \frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} \frac{d\mu_\alpha(x)}{dx} + \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} \frac{d\mu_\beta(x)}{dx} + \dots + \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} \frac{d\mu_\lambda(x)}{dx}$$

ou bien, en vertu des égalités (16),

$$(29) \quad \frac{d\mathfrak{S}(x)}{dx} = (m'_\alpha - m_\alpha) \frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} + (m'_\beta - m_\beta) \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda) \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda}.$$

Cette égalité (29), jointe aux égalités (16), montre que les égalités (27) et (27 bis) équivalent à la proposition suivante :

L'équation

$$\frac{d\mathfrak{S}(x)}{dx} = 0$$

a pour racines $x = 0$ et $x = 1$.

Dès lors, le théorème de Rolle nous apprend qu'il existe au moins une quantité θ , comprise entre 0 et 1, telle que l'on ait

$$\frac{d^2\mathfrak{S}(\theta)}{d\theta^2} = 0.$$

En vertu des égalités (29) et (16), cette égalité peut s'écrire

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} & (m'_\alpha - m_\alpha)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\alpha^2} + (m'_\beta - m_\beta)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\beta^2} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\lambda^2} \\ & + 2 \sum (m'_\varphi - m_\varphi) (m'_\psi - m_\psi) \frac{\partial^2 f}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} = 0, \end{aligned} \right.$$

égalité dans laquelle

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha(\theta), \quad \mu_\beta = \mu_\beta(\theta), \quad \dots, \quad \mu_\lambda = \mu_\lambda(\theta).$$

En vertu de l'égalité (4), cette égalité (30) devient

$$(31) \quad (m'_\alpha - m_\alpha)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\alpha^2} + (m'_\beta - m_\beta)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\beta^2} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\lambda^2} \\ + 2 \sum (m'_\varphi - m_\varphi) (m'_\psi - m_\psi) \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} \\ + \frac{1}{\partial^2 f} \left[(m'_\alpha - m_\alpha) \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\alpha} + (m'_\beta - m_\beta) \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\beta} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda) \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\lambda} \right]^2 = 0.$$

Mais on a [Chapitre I, inégalité (30)]

$$\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} > 0.$$

Donc, au premier membre de l'égalité (31), le dernier terme ne peut être que positif ou nul. Il en est de même, en vertu de l'égalité (2) et de l'inégalité (2 bis), de l'ensemble des termes qui précèdent le dernier. L'égalité (31) équivaut aux deux égalités

$$(32) \quad (m'_\alpha - m_\alpha) \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\alpha} + (m'_\beta - m_\beta) \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\beta} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda) \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial \mu_\lambda} = 0,$$

$$(33) \quad (m'_\alpha - m_\alpha)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\alpha^2} + (m'_\beta - m_\beta)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\beta^2} + \dots + (m'_\lambda - m_\lambda)^2 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\lambda^2} \\ + 2 \sum (m'_\varphi - m_\varphi) (m'_\psi - m_\psi) \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} = 0.$$

En vertu des égalités (3) et (2 bis), l'égalité (33) équivaut aux égalités

$$\frac{m'_\alpha - m_\alpha}{\mu_\alpha (t)} = \frac{m'_\beta - m_\beta}{\mu_\beta (t)} = \dots = \frac{m'_\lambda - m_\lambda}{\mu_\lambda (t)}$$

qui deviennent, en vertu des égalités (16),

$$m'_\alpha - m_\alpha = 0, \quad m'_\beta - m_\beta = 0, \quad \dots, \quad m'_\lambda - m_\lambda = 0.$$

Ces égalités, qui étaient l'objet de notre démonstration, entraînent, d'ailleurs, l'égalité (32).

Ce premier théorème établi, on peut énoncer le théorème suivant, qui est intuitif:

Les valeurs que prennent les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ dans le mélange en

équilibre à la température T , sont des fonctions homogènes et du premier degré de V, M_1, M_2, \dots, M_n .

A ces deux propositions nous joindrons la suivante :

L'état d'équilibre chimique d'un mélange homogène dont on maintient invariables la température, le volume et la composition apparente, est un état d'équilibre stable.

Soit

$$(34) \quad \mu_\alpha = m_\alpha, \quad \mu_\beta = m_\beta, \quad \dots, \quad \mu_\lambda = m_\lambda,$$

la composition véritable du système en équilibre.

La proposition précédente équivaut à celle-ci :

$f(m_\alpha, m_\beta, \dots, m_\lambda, V, T)$ est un minimum parmi les valeurs que la fonction $f(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V, T)$ peut prendre, $M_1, M_2, \dots, M_n, V, T$, gardant des valeurs invariables.

On sait déjà que les égalités (34) sont telles que l'on ait l'égalité

$$(23) \quad \frac{\partial f}{\partial m_\alpha} \delta\mu_\alpha + \frac{\partial f}{\partial m_\beta} \delta\mu_\beta + \dots + \frac{\partial f}{\partial m_\lambda} \delta\mu_\lambda = 0,$$

pour tout système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$ qui vérifie les égalités (9). Il reste à démontrer que l'on a

$$(35) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial m_\alpha^2} (\delta\mu_\alpha)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial m_\beta^2} (\delta\mu_\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 f}{\partial m_\lambda^2} (\delta\mu_\lambda)^2 \\ + 2 \sum \frac{\partial^2 f}{\partial m_\varphi \partial m_\psi} \delta\mu_\varphi \delta\mu_\psi > 0,$$

pour tout système de valeurs de $\delta\mu_\alpha, \delta\mu_\beta, \dots, \delta\mu_\lambda$, qui vérifie les égalités (9).

Or cette dernière proposition est évidente. En effet, pour qu'elle fût fautive, il serait nécessaire, comme nous l'avons vu à la fin du Chapitre 1, que l'on ait les égalités

$$(22) \quad \frac{\delta\mu_\alpha}{m_\alpha} = \frac{\delta\mu_\beta}{m_\beta} = \dots = \frac{\delta\mu_\lambda}{m_\lambda}$$

et nous avons vu, à la fin du paragraphe précédent, que ces égalités (22) étaient inadmissibles.

§ 4. — *Les conséquences des principes de la thermodynamique sont indépendantes de l'état chimique réel que l'on attribue aux corps mélangés.*

Les théorèmes que nous venons d'établir vont nous permettre, conformément à ce que nous avons annoncé au § 1, de démontrer que *les propositions A sont exactement équivalentes aux propositions B.*

D'après ce que nous venons de voir, les valeurs de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ qui déterminent la composition véritable, à la température T et sous la pression Π , d'un mélange de composition apparente M_1, M_2, \dots, M_n , sont fonctions uniformes de $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$; ces fonctions sont homogènes et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n .

Considérons le potentiel thermodynamique sous pression constante de ce mélange :

$$H(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T).$$

Ce potentiel est une fonction uniforme de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T$; cette fonction est homogène et du premier degré en $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$.

Remplaçons, dans cette fonction, $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, par les valeurs, fonctions de $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$, qu'ils prennent au sein du mélange en équilibre. Cette fonction deviendra une fonction uniforme de $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$

$$\mathfrak{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Elle sera, de plus, homogène et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n .

Ainsi, *si l'on suppose l'équilibre établi au sein du mélange, le potentiel thermodynamique sous pression constante de ce mélange peut s'exprimer en fonction uniforme de la pression Π , de la température T, et des masses M_1, M_2, \dots, M_n , qui définissent la composition apparente du mélange; cette fonction est homogène et du premier degré par rapport aux variables M_1, M_2, \dots, M_n .*

Lorsque l'on connaît la composition véritable d'un mélange, définie par les quantités $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, les équations (1) font connaître les masses M_1, M_2, \dots, M_n , en fonctions uniformes, homogènes et du premier degré de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$. *Si donc le potentiel thermodynamique du mélange où l'équilibre est établi est une fonction uniforme de $\Pi, T, M_1, M_2, \dots, M_n$, homogène et du premier degré par rapport à M_1, M_2, \dots, M_n , cette quantité pourra aussi s'exprimer en fonction uniforme de $\Pi, T, \mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, homogène et du premier degré en $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$.*

Les deux premières PROPOSITIONS A sont donc rigoureusement équivalentes aux deux premières PROPOSITIONS B.

Nous allons maintenant, moyennant les conditions d'équilibre du système, transformer la quantité

$$(36) \quad \mathfrak{J} = \frac{\partial^2 \mathcal{J}c}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{J}c}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{J}c}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{J}c}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j.$$

Nous avons, par définition,

$$(37) \quad \begin{aligned} & \mathcal{J}c (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) \\ &= H [\mu_\alpha (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T), \\ & \quad \mu_\beta (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T), \\ & \quad \dots \\ & \quad \mu_\lambda (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T), \Pi, T], \end{aligned}$$

la fonction $\mu_\varphi (M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T)$ étant la valeur de la masse μ_φ au sein du mélange de composition apparente M_1, M_2, \dots, M_n , en équilibre sous la pression Π , à la température T .

L'égalité (37) donne, quels que soient i et j

$$(38) \quad \begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{J}c}{\partial M_i \partial M_j} &= \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\alpha^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_j} + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\beta^2} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_i} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_j} + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\lambda^2} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_j} \\ &+ \sum \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} \left(\frac{\partial \mu_\varphi}{\partial M_i} \frac{\partial \mu_\psi}{\partial M_j} + \frac{\partial \mu_\psi}{\partial M_j} \frac{\partial \mu_\varphi}{\partial M_i} \right) \\ &+ \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j}. \end{aligned}$$

L'équilibre chimique étant supposé établi, on peut faire usage des égalités (10), qui donneront

$$\begin{aligned} & \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} \\ &+ K_1 \left(A_1 \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + B_1 \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + L_1 \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} \right) \\ &+ K_2 \left(A_2 \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + B_2 \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + L_2 \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} \right) \\ &+ \dots \\ &+ K_n \left(A_n \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + B_n \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + L_n \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} \right) = 0. \end{aligned}$$

Mais les égalités (1) étant vérifiées quels que soient M_1, M_2, \dots, M_n on a, quels que soient les indices i et j ,

$$\begin{aligned} A_1 \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + B_1 \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + L_1 \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} &= 0, \\ A_2 \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + B_2 \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + L_2 \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} &= 0, \\ \dots & \\ A_n \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + B_n \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + L_n \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} &= 0. \end{aligned}$$

L'égalité précédente devient donc,

$$(39) \quad \frac{\partial H}{\partial \mu_\alpha} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_i \partial M_j} + \frac{\partial H}{\partial \mu_\beta} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_i \partial M_j} + \dots + \frac{\partial H}{\partial \mu_\lambda} \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_i \partial M_j} = 0.$$

Posons :

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} \xi_\alpha &= \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_1} X_1 + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_2} X_2 + \dots + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_n} X_n, \\ \xi_\beta &= \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_1} X_1 + \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_2} X_2 + \dots + \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_n} X_n, \\ \dots & \\ \xi_\lambda &= \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_1} X_1 + \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_2} X_2 + \dots + \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_n} X_n \end{aligned} \right.$$

et nous verrons sans peine que, pour un mélange où l'équilibre chimique est établi, les égalités (36), (37), (38), (39) et (40) permettent d'écrire

$$(41) \quad \delta = \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\alpha^2} \xi_\alpha^2 + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\beta^2} \xi_\beta^2 + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\lambda^2} \xi_\lambda^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 H}{\partial \mu_\tau \partial \mu_\nu} \xi_\tau \xi_\nu.$$

A l'identité que l'on obtient en comparant les deux expressions (36) et (41) de δ , joignons les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'on ait

$$(42) \quad \frac{\xi_\alpha}{\mu_\alpha} = \frac{\xi_\beta}{\mu_\beta} = \dots = \frac{\xi_\lambda}{\mu_\lambda} = \rho.$$

En vertu des égalités (40), ces égalités (42) sont identiques aux sui-

Ainsi, lorsque les égalités (42) sont vérifiées, les égalités (44) sont vérifiées.

Réciproquement, supposons les égalités (44) vérifiées; les égalités (40) deviennent

$$\begin{aligned} \xi_\alpha &= \rho \left(M_1 \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_n} \right), \\ \xi_\beta &= \rho \left(M_1 \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_n} \right), \\ &\dots \dots \dots \\ \xi_\lambda &= \rho \left(M_1 \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_2} + \dots + M_n \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_n} \right). \end{aligned}$$

Mais les masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, qui définissent la composition du système en équilibre, sont des fonctions homogènes et du premier degré de M_1, M_2, \dots, M_n ; dès lors (Chapitre I, § 1, théorème II), les égalités précédentes deviennent

$$\xi_\alpha = \rho \mu_\alpha, \quad \xi_\beta = \rho \mu_\beta, \quad \dots, \quad \xi_\lambda = \rho \mu_\lambda.$$

Ce sont les égalités (42).

Ainsi, pour un système au sein duquel l'équilibre chimique est établi, les égalités (42) et (44) sont équivalentes.

Dès lors nous sommes en droit d'énoncer les propositions suivantes :

On admet que la forme quadratique en $\xi_\alpha, \xi_\beta, \dots, \xi_\lambda$:

$$\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\alpha^2} \xi_\alpha^2 + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\beta^2} \xi_\beta^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\lambda^2} \xi_\lambda^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mu_\varphi \partial \mu_\psi} \xi_\varphi \xi_\psi$$

n'est jamais négative; on admet, en outre, qu'elle n'est égale à 0 que si l'on a les égalités

$$(42) \quad \frac{\xi_\alpha}{\mu_\alpha} = \frac{\xi_\beta}{\mu_\beta} = \dots = \frac{\xi_\lambda}{\mu_\lambda}.$$

Il en résulte que la forme quadratique en X_1, X_2, \dots, X_n

$$\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j$$

n'est jamais négative; en outre, elle n'est égale à 0 que si l'on a les

égalités

$$(44) \quad \frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2} = \dots = \frac{X_n}{M_n}.$$

Et réciproquement.

Ainsi, comme nous l'avions annoncé, la troisième PROPOSITION A est équivalente à la troisième PROPOSITION B.

Le mélange admet un potentiel thermodynamique sous volume constant

$$f(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V, T).$$

Ce potentiel est une fonction uniforme des variables $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V, T$; cette fonction est homogène et du premier degré en $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V$. Remplaçons, dans cette fonction, $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ par les valeurs qu'ils prennent au sein d'un mélange en équilibre; ces valeurs sont fonctions uniformes de $M_1, M_2, \dots, M_n, V, T$; elles sont homogènes et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n, V . La fonction f deviendra donc une fonction uniforme de $M_1, M_2, \dots, M_n, V, T$

$$\mathfrak{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T),$$

homogène du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n, V .

Ainsi, si l'on suppose l'équilibre établi au sein du mélange, le potentiel thermodynamique sous volume constant de ce mélange peut s'exprimer en fonction uniforme de la température T , du volume V et des masses M_1, M_2, \dots, M_n , qui définissent la composition apparente du mélange; cette fonction est homogène et du premier degré en V, M_1, M_2, \dots, M_n .

Lorsque l'on connaît la composition véritable $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, d'un mélange, les équations (I) donnent les masses M_1, M_2, \dots, M_n , en fonctions uniformes, homogènes et du premier degré de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$. Si donc le potentiel thermodynamique sous volume constant du mélange où l'équilibre est établi est une fonction uniforme de $T, V, M_1, M_2, \dots, M_n$, homogène et du premier degré par rapport à V, M_1, M_2, \dots, M_n , cette grandeur pourra aussi s'exprimer en fonction uniforme de $T, V, \mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, homogène et du premier degré en $V, \mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$.

La quatrième et la cinquième PROPOSITION A sont donc équivalentes à la quatrième et à la cinquième PROPOSITION B.

Nous allons prouver maintenant que, de même que la sixième PROPOSITION A découle des cinq premières, la sixième PROPOSITION B découle des cinq premières.

La loi de formation de la fonction

$$\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T)$$

au moyen de la fonction

$$f(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, V, T)$$

donne

$$(45) \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = \frac{\partial f}{\partial V} + \frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} + \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial V} + \dots + \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial V}.$$

Mais, en différentiant par rapport à V les équations (1), nous trouvons

$$\begin{aligned} A_1 \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} + B_1 \frac{\partial \mu_\beta}{\partial V} + \dots + L_1 \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial V} &= 0, \\ A_2 \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} + B_2 \frac{\partial \mu_\beta}{\partial V} + \dots + L_2 \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial V} &= 0, \\ \dots & \\ A_n \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} + B_n \frac{\partial \mu_\beta}{\partial V} + \dots + L_n \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial V} &= 0. \end{aligned}$$

Ces égalités montrent que les quantités

$$\delta \mu_\alpha = \varepsilon \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V}, \quad \delta \mu_\beta = \varepsilon \frac{\partial \mu_\beta}{\partial V}, \quad \dots, \quad \delta \mu_\lambda = \varepsilon \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial V},$$

où ε est un infiniment petit quelconque, vérifient les égalités (9). Or, dans le système en équilibre, on doit avoir

$$(23) \quad \frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} \delta \mu_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} \delta \mu_\beta + \dots + \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} \delta \mu_\lambda = 0$$

pour tout système de valeurs de $\delta \mu_\alpha, \delta \mu_\beta, \dots, \delta \mu_\lambda$, qui vérifie les égalités (9); on a donc

$$\frac{\partial f}{\partial \mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} + \frac{\partial f}{\partial \mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial V} + \dots + \frac{\partial f}{\partial \mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial V} = 0,$$

en sorte que l'égalité (45) devient

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = \frac{\partial f}{\partial V}$$

ou bien

$$(46) \quad \frac{\partial}{\partial V} \mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T) = -\Pi,$$

en désignant par Π la pression qui maintient le système en équilibre. Si, dans l'expression,

$$\mathcal{F}(M_1, M_2, \dots, M_n, V, T) + \Pi V,$$

on remplace V par son expression déduite de l'égalité (46), on obtient la fonction

$$\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

A partir de ce point, pour établir l'identité (7), il suffit de reprendre mot pour mot le raisonnement qui, au Chapitre précédent, a servi à établir l'identité (26).

Ainsi est établie l'équivalence absolue des PROPOSITIONS A et des PROPOSITIONS B.

Toute formule, toute proposition relative à un système qui renferme un mélange ou une dissolution, si elle résulte uniquement des principes de la thermodynamique, est indépendante des hypothèses que l'on peut faire sur l'état chimique *véritable* des corps qui forment ce mélange ou cette dissolution. Elle ne dépend que de la composition *apparente* de ce mélange ou de cette dissolution; elle ne saurait, par conséquent, nous fournir aucun moyen de recherche, lorsque nous nous proposons de connaître l'état des corps en dissolution.

La thermodynamique ne peut nous fournir de formules dépendant de l'état chimique des corps mélangés, capables, par conséquent, de nous renseigner sur cet état, que si on lui adjoint d'autres hypothèses indépendantes de ses principes.

C'est ainsi que M. Horstmann et M. J. Willard Gibbs, en adjoignant aux principes de la thermodynamique une proposition distincte de ces principes, et qui définit le sens exact de ces mots : *Gaz parfaits qui se mélangent sans combinaison*, sont parvenus à donner des formules qui dépendent des actions chimiques produites au sein d'un mélange de gaz parfaits; ces formules peuvent, par exemple, servir à confirmer l'hypothèse qu'une vapeur à densité variable est un gaz peu éloigné de l'état parfait, mais dissocié.

On a souvent reproché à la théorie de M. Horstmann et de

M. J. Willard Gibbs de s'appuyer non seulement sur les principes de la thermodynamique, mais encore sur une proposition distincte de ces principes ; ce reproche, on le voit, n'est nullement logique ; ce que nous venons de dire montre, en effet, qu'*aucune* théorie de la dissociation dans un mélange gazeux ne saurait être fondée exclusivement sur les principes de la thermodynamique.

— — — — —

CHAPITRE III

LES SOLUTIONS DILUÉES

§ 1. — Premières hypothèses.

Considérons un mélange de $(n + 1)$, corps désignés par les indices $0, 1, 2, \dots, n$; soient $M_0, M_1, M_2, \dots, M_n$, les masses de ces corps qui forment le mélange et définissent sa composition apparente, *identique ou non à sa composition réelle*. Si les masses M_1, M_2, \dots, M_n sont infiniment petites par rapport à la masse M_0 , on dit que l'on a affaire à une *dissolution infiniment diluée des corps 1, 2, ..., n dans le dissolvant 0*.

Si nous posons

$$(1) \quad s_1 = \frac{M_1}{M_0}, \quad s_2 = \frac{M_2}{M_0}, \quad \dots, \quad s_n = \frac{M_n}{M_0},$$

les n concentrations s_1, s_2, \dots, s_n seront infiniment petites dans la dissolution considérée.

Soit \mathcal{E} le potentiel thermodynamique sous pression constante du mélange, et posons, suivant notre usage,

$$(2) \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_0} = F_0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_1} = F_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M_n} = F_n.$$

Nous avons vu, au Chapitre 1, § 2, que ces *fonctions potentielles* F_0, F_1, \dots, F_n étaient des fonctions homogènes et du degré 0 des masses M_0, M_1, \dots, M_n ; elles ne dépendent donc de ces masses que par l'in-

termédiaire des concentrations s_1, s_2, \dots, s_n ; posons dorénavant

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_0 = f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T), \\ F_1 = f_1(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ F_n = f_n(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T). \end{array} \right.$$

Le volume spécifique du mélange est aussi une fonction homogène et du degré 0 des masses M_0, M_1, \dots, M_n ; nous pouvons donc le désigner par

$$v(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T).$$

Nous pouvons regarder comme certaines les deux propositions suivantes :

I. — Si l'on maintient fixe la masse M_0 du dissolvant et si l'on fait tendre vers 0 les masses M_1, M_2, \dots, M_n des corps dissous, le potentiel thermodynamique \mathcal{H} du mélange tend vers $M_0\Phi_0(\Pi, T)$, $\Phi_0(\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du corps 0 sous la pression constante Π , à la température T .

II. — Lorsque les concentrations s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers 0, le volume spécifique $v(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T)$ tend vers le volume spécifique $u_0(\Pi, T)$ du fluide 0, sous la pression Π , à la température T .

A ces propositions nous joindrons quelques hypothèses, obtenues en étendant à tous les mélanges des propositions que nous savons être vraies pour les mélanges des gaz parfaits.

Les égalités (1) et (3), rapprochées des égalités (11) du Chapitre I, montrent que l'on a, pour un mélange de gaz parfaits

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_0 = -R\Sigma_0 T \log \frac{\Sigma_0 + \Sigma_1 s_1 + \Sigma_2 s_2 + \dots + \Sigma_n s_n}{\Sigma_0} \\ \quad \quad \quad + R\Sigma_0 T \log \Pi - EC_0 T \log T + \alpha_0 T + \beta_0, \\ f_1 = -R\Sigma_1 T \log \frac{\Sigma_0 + \Sigma_1 s_1 + \Sigma_2 s_2 + \dots + \Sigma_n s_n}{\Sigma_1 s_1} \\ \quad \quad \quad + R\Sigma_1 T \log \Pi - EC_1 T \log T + \alpha_1 T + \beta_1, \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ f_n = -R\Sigma_n T \log \frac{\Sigma_0 + \Sigma_1 s_1 + \Sigma_2 s_2 + \dots + \Sigma_n s_n}{\Sigma_n s_n} \\ \quad \quad \quad + R\Sigma_n T \log \Pi - EC_n T \log T + \alpha_n T + \beta_n. \end{array} \right.$$

Ces égalités mettent en évidence les propositions suivantes, que nous étendrons, par voie d'hypothèse, à tous les mélanges fluides :

III. — Lorsque s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers 0, la fonction potentielle f_0 du dissolvant au sein du mélange tend vers une limite finie et déterminée, fonction continue de Π et de T .

IV. — Dans les mêmes conditions, les fonctions potentielles f_1, f_2, \dots, f_n des corps dissous sont respectivement infinies de l'ordre de $\log s_1, \log s_2, \dots, \log s_n$.

Ces propositions entraînent une première conséquence importante :
Considérons l'égalité [Chapitre I, égalité (2)]

$$\mathcal{H} = M_0 F_0 + M_1 F_1 + \dots + M_n F_n,$$

que les égalités (1) et (3) transforment en

$$(5) \quad \mathcal{H} = M_0 (f_0 + s_1 f_1 + \dots + s_n f_n).$$

Maintenons M_0 invariable et faisons tendre s_1, \dots, s_n vers 0 ; la proposition I nous enseigne que le premier membre de cette égalité tend vers $M_0 \Phi_0 (\Pi, T)$; les propositions III et IV nous enseignent que le second membre tend vers $M_0 \lim f_0$. On a donc

$$\lim f_0 = \Phi_0 (\Pi, T).$$

D'où cette proposition :

V. — Lorsque s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers 0, la fonction f_0 tend vers le potentiel thermodynamique $\Phi_0 (\Pi, T)$ de l'unité de masse du dissolvant pur sous la pression Π , à la température T .

La première égalité (4) fournit sans peine, pour un mélange de gaz parfaits, la proposition suivante, que nous étendrons, par voie d'hypothèse, à tous les mélanges :

VI. — Lorsque s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers 0, les dérivées partielles du premier et du second ordre de la fonction f_0 par rapport à s_1, s_2, \dots, s_n , tendent vers des limites finies et déterminées, fonctions continues de Π et de T .

Les propositions V et VI nous montrent qu'au sein d'une dissolution infiniment diluée on peut, en négligeant seulement des infiniment petits du second ordre, écrire

$$(6) \quad f_0 = \Phi_0 (\Pi, T) + s_1 \lim \frac{\partial f_0}{\partial s_1} + \dots + s_n \lim \frac{\partial f_0}{\partial s_n},$$

en désignant par $\lim \frac{\partial f_0}{\partial s_1}, \dots, \lim \frac{\partial f_0}{\partial s_n}$ les limites vers lesquelles tendent les quantités $\frac{\partial f_0}{\partial s_1}, \dots, \frac{\partial f_0}{\partial s_n}$ lorsque s_1, \dots, s_n , tendent vers 0.

L'égalité [Chapitre I, égalité (13)]

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Pi} = V$$

peut s'écrire

$$(7) \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Pi} = (M_0 + M_1 + \dots + M_n) v(s_1, \dots, s_n, \Pi, T)$$

Les égalités (1) et (5) transforment cette égalité (7) en

$$\begin{aligned} v(s_1, \dots, s_n, \Pi, T) = & \frac{1}{1 + s_1 + \dots + s_n} \frac{\partial f_0}{\partial \Pi} \\ & + \frac{s_1}{1 + s_1 + \dots + s_n} \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} \\ & + \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & + \frac{s_n}{1 + s_1 + \dots + s_n} \frac{\partial f_n}{\partial \Pi} \end{aligned}$$

Cette égalité, jointe aux égalités (4), donne

$$(8) \quad v(s_1, \dots, s_n, \Pi, T) = \left[\frac{\Sigma_0}{1 + s_1 + \dots + s_n} + \frac{\Sigma_1 s_1}{1 + s_1 + \dots + s_n} + \dots \dots \dots + \frac{\Sigma_n s_n}{1 + s_1 + \dots + s_n} \right] \frac{RT}{\Pi},$$

égalité que l'on aurait pu déduire directement de la loi du mélange des gaz.

Cette égalité (8) met en évidence, pour les mélanges de gaz parfaits, la proposition suivante que, par voie d'hypothèse, nous étendrons à tous les mélanges :

VII. — Lorsque s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers 0, les dérivées partielles du premier et du second ordre du volume spécifique v par rapport à s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers des limites finies et déterminées, fonctions continues de Π et de T .

Reprenons l'égalité (7) et différencions-la par rapport à M_0 , en tenant compte des égalités (2); nous trouvons

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Pi} = v + (M_0 + M_1 + \dots + M_n) \left(\frac{\partial v}{\partial s_1} \frac{\partial s_1}{\partial M_0} + \dots + \frac{\partial v}{\partial s_n} \frac{\partial s_n}{\partial M_0} \right).$$

Les égalités (1) et (3) transforment cette égalité en

$$\frac{\partial f_0}{\partial \Pi} = v - (1 + s_1 + \dots + s_n) \left(s_1 \frac{\partial v}{\partial s_1} + \dots + s_n \frac{\partial v}{\partial s_n} \right).$$

En différenciant de nouveau cette égalité par rapport à s_1 , nous trouvons

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_1 \partial \Pi} &= - (2 s_1 + s_2 + \dots + s_n) \frac{\partial v}{\partial s_1} \\ &- (1 + s_1 + \dots + s_n) \left(s_1 \frac{\partial^2 v}{\partial s_1^2} + s_2 \frac{\partial^2 v}{\partial s_1 \partial s_2} + \dots + s_n \frac{\partial^2 v}{\partial s_1 \partial s_n} \right). \end{aligned}$$

Cette égalité et les égalités analogues relatives à s_2, \dots, s_n , jointes à la proposition VII, conduisent à la proposition suivante :

Lorsque s_1, s_2, \dots, s_n tendent vers 0, les quantités

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial s_1 \partial \Pi}, \quad \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_2 \partial \Pi}, \quad \dots, \quad \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_n \partial \Pi}$$

tendent vers 0.

Supposons maintenant que la fonction f_0 soit telle que l'on puisse écrire

$$\begin{aligned} \lim \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_1 \partial \Pi} &= \frac{\partial}{\partial \Pi} \left(\lim \frac{\partial f_0}{\partial s_1} \right) \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lim \frac{\partial f_0}{\partial s_n \partial \Pi} &= \frac{\partial}{\partial \Pi} \left(\lim \frac{\partial f_0}{\partial s_n} \right) \end{aligned}$$

et la proposition précédente pourra se traduire par les égalités

$$\frac{\partial}{\partial \Pi} \left(\lim \frac{\partial f_0}{\partial s_1} \right) = 0, \dots, \frac{\partial}{\partial \Pi} \left(\lim \frac{\partial f_0}{\partial s_n} \right) = 0$$

ou bien

$$(9) \quad \lim \frac{\partial f_0}{\partial s_1} = \varphi_1 (T), \dots, \lim \frac{\partial f_0}{\partial s_n} = \varphi_n (T).$$

Les égalités (6) et (9) nous montrent que: *La fonction potentielle du dissolvant au sein d'une solution infiniment diluée peut s'exprimer, aux infiniment petits du second ordre près, par la formule*

$$(10) \quad f_0 = \Phi_0 (\Pi, T) + \varphi_1 (T) s_1 + \dots + \varphi_n (T) s_n.$$

§ 2. — *Chaleur dégagée dans la dilution d'une dissolution.*

Rappelons, d'abord, une formule générale.

Considérons un système semblable à celui qui a été étudié au Livre I, Chapitre VI, § 1. Soit Φ son potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T .

Sous la pression constante Π , à la température constante T , l'état physique et chimique du système éprouve une certaine variation ; tandis que l'on a

$$(11) \quad d\Pi = 0, \quad dT = 0,$$

les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ qui achèvent, avec Π et T , de définir l'état du système, éprouvent des variations $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$. Le système dégage une quantité de chaleur

$$dQ = -(\rho_\alpha d\alpha + \rho_\beta d\beta + \dots + \rho_\lambda d\lambda),$$

que l'on peut écrire, en vertu des égalités (13) du Chapitre indiqué (t. I, p. 117),

$$dQ = \frac{1}{E} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) d\alpha + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) d\beta \right. \\ \left. + \dots + \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) d\lambda \right]$$

ou bien, en vertu des égalités (11),

$$(12) \quad dQ = \frac{1}{E} d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right).$$

Cette formule nous sera d'un fréquent usage.

Considérons un système hétérogène qui renferme un mélange formé des masses M_0, M_1, \dots, M_n des corps 0, 1, ..., n et, en outre, une masse m_0 du dissolvant pur. Sous la pression constante Π , à la température T , le potentiel thermodynamique de ce mélange a pour expression

$$(13) \quad \Phi = m_0 \Phi_0 (\Pi, T) + \mathcal{J} \mathcal{C} (M_0, M_1, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Cette formule (13) nous donne

$$T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi = m_0 \left[T \frac{\partial \Phi_0(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_0(\Pi, T) \right] + T \frac{\partial \mathcal{J} \mathcal{E}(M_0, M_1, \dots, M_n, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{J} \mathcal{E}(M_0, M_1, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Si une masse dM_0 passe du dissolvant pur au sein de la dissolution, cette quantité éprouve une variation

$$d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) = \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{J} \mathcal{E}}{\partial M_0 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{J} \mathcal{E}}{\partial M_0} - T \frac{\partial \Phi_0}{\partial T} + \Phi_0 \right] dM_0,$$

qui peut encore s'écrire, en vertu des égalités (2) et (3),

$$(14) \quad d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) = \left[T \frac{\partial f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T)}{\partial T} - f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) - T \frac{\partial \Phi_0(\Pi, T)}{\partial T} + \Phi_0(\Pi, T) \right] dM_0.$$

D'après les égalités (12) et (14), le phénomène considéré dégage une quantité de chaleur

$$(15) \quad dQ = \lambda(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) dM_0,$$

en posant

$$(16) \quad \lambda(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) = \frac{1}{E} \left[T \frac{\partial f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T)}{\partial T} - f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) - T \frac{\partial \Phi_0(\Pi, T)}{\partial T} + \Phi_0(\Pi, T) \right].$$

$\lambda(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T)$ est la *chaleur de dilution* de la dissolution considérée.

Nous pouvons regarder comme certaines les deux lois expérimentales suivantes, qu'ont admises ou vérifiées tous les physiciens qui se sont occupés de l'étude calorimétrique des dissolutions :

VIII. — On peut attribuer aux concentrations s_1, s_2, \dots, s_n des limites supérieures assez petites pour que, à une température donnée et sous une pression donnée, $\lambda(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T)$ garde un signe indépendant des valeurs de s_1, s_2, \dots, s_n .

IX. — On peut attribuer des limites supérieures assez petites aux valeurs initiales $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ des concentrations s_1, s_2, \dots, s_n d'une dissolution, pour que l'addition d'une masse, si grande soit-elle, de dissolvant à ce mélange mette en jeu une quantité de chaleur inférieure à une limite donnée d'avance.

Pratiquement, cette loi pourra s'énoncer de la manière suivante:

Lorsqu'une dissolution est suffisamment diluée, la quantité de chaleur que dégage l'addition, à cette dissolution, d'une masse quelconque du dissolvant est trop petite pour être mesurée.

Soient M_1, M_2, \dots, M_n , les masses invariables des corps 1, 2, ..., n que renferme le mélange; soit M_0 la masse variable du corps 0. Posons

$$(17) \quad K_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2 + \dots + M_n}, \quad \dots, \quad K_n = \frac{M_n}{M_1 + M_2 + \dots + M_n},$$

$$(18) \quad x = \frac{M_1 + M_2 + \dots + M_n}{M_0}.$$

Lorsque M_0 croît d'une valeur finie jusqu'au-delà de toute limite, x décroît sans cesse d'une valeur finie à 0.

Les égalités (1), (17) et (18) donnent

$$(19) \quad s_1 = K_1 x, \quad \dots, \quad s_n = K_n x.$$

L'égalité (18) donne

$$(20) \quad dM_0 = - \frac{M_1 + M_2 + \dots + M_n}{x^2} dx.$$

Les égalités (15), (19) et (20) montrent que, si l'on dilue la solution de manière à faire passer x de la valeur x_0 à la valeur x_1 , la quantité de chaleur dégagée a pour valeur

$$(21) \quad Q = - (M_1 + M_2 + \dots + M_n) \int_{x_0}^{x_1} \frac{\lambda(K_1 x, K_2 x, \dots, K_n x, \Pi, T)}{x^2} dx.$$

Si l'on observe que, d'après l'égalité (18),

$$x_0 = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n,$$

on voit que la proposition IX peut s'énoncer de la manière suivante:

On peut imposer à x_0 une limite supérieure assez petite pour que,

quelque voisine de 0 que soit la quantité x_1 , inférieure à x_0 , l'intégrale

$$\int_{x_0}^{x_1} \frac{\lambda (K_1 x, K_2 x, \dots, K_n x, \Pi, T)}{x^2} dx$$

soit inférieure à une limite donnée d'avance.

La théorie des intégrales définies où la quantité sous le signe \int devient infinie enseigne que cette proposition équivaut à la suivante :

L'intégrale définie

$$\int_{x_0}^0 \frac{\lambda (K_1 x, K_2 x, \dots, K_n x, \Pi, T)}{x^2} dx,$$

où x_0 a une valeur finie et positive, a un sens.

Si l'on tient compte de la proposition VIII, la même théorie nous enseigne que, pour que la proposition que nous venons d'énoncer soit exacte, il faut et il suffit que le quotient

$$\frac{\lambda (K_1 x, K_2 x, \dots, K_n x, \Pi, T)}{x}$$

tende vers 0, lorsque x tend vers 0.

Or, en vertu des égalités (10) et (16), on a, pour les valeurs infiniment petites de x ,

$$\begin{aligned} E\lambda (K_1 x, K_2 x, \dots, K_n x, \Pi, T) = & \left\{ \begin{aligned} & K_1 \left[T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} - \varphi_1(T) \right] \\ & + K_2 \left[T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} - \varphi_2(T) \right] \\ & + \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & + K_n \left[T \frac{d\varphi_n(T)}{dT} - \varphi_n(T) \right] \end{aligned} \right\} x. \end{aligned}$$

Dès lors, la proposition précédente se traduit par l'égalité

$$\begin{aligned} K_1 \left[T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} - \varphi_1(T) \right] + K_2 \left[T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} - \varphi_2(T) \right] \\ + \dots + K_n \left[T \frac{d\varphi_n(T)}{dT} - \varphi_n(T) \right] = 0. \end{aligned}$$

Mais les masses M_1, M_2, \dots, M_n et, partant, d'après les égalités (17), les quantités K_1, K_2, \dots, K_n , sont arbitraires. On a donc, au lieu de l'égalité précédente, les n égalités

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} T \frac{d\varphi_1(T)}{dT} - \varphi_1(T) = 0, \\ T \frac{d\varphi_2(T)}{dT} - \varphi_2(T) = 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ T \frac{d\varphi_n(T)}{dT} - \varphi_n(T) = 0. \end{array} \right.$$

Ces équations (22) s'intègrent aisément et donnent

$$(23) \quad \varphi_1(T) = k_1 T, \quad \varphi_2(T) = k_2 T, \quad \dots, \quad \varphi_n(T) = k_n T,$$

k_1, k_2, \dots, k_n étant n constantes.

On voit sans peine que la valeur de la constante k_1 dépend de la nature du dissolvant 0 et du corps dissous 1, mais point de la nature des autres corps dissous 2, ..., n . Il suffit pour s'en convaincre, de remarquer que l'on peut, sans changer la valeur de k_1 , supposer que l'on a

$$M_2 = 0, \quad \dots, \quad M_n = 0,$$

c'est-à-dire que la dissolution ne renferme que les corps 0 et 1.

Soit σ le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression; soit R la constante des gaz parfaits; soit ϖ_1 le poids moléculaire du corps 1. Posons

$$(24) \quad i_1^0 = -\frac{k_1 \varpi_1}{2R\sigma}.$$

La valeur de la constante i_1^0 dépendra uniquement de la nature du dissolvant 0 et du corps dissous 1.

Si nous définissons les quantités i_2^0, \dots, i_n^0 par des égalités analogues à l'égalité (24), les égalités (23) deviendront

$$(25) \quad \varphi_1(T) = -2R\sigma \frac{i_1^0}{\varpi_1} T, \quad \dots, \quad \varphi_n(T) = -2R\sigma \frac{i_n^0}{\varpi_n} T,$$

et la formule (10), qui fait connaître la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein d'une dissolution infiniment diluée,

deviendra

$$(26) \quad f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) = \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma \left(i_1^0 \frac{s_1}{\varpi_1} + i_2^0 \frac{s_2}{\varpi_2} + \dots + i_n^0 \frac{s_n}{\varpi_n} \right) T.$$

Les coefficients $i_1^0, i_2^0, \dots, i_n^0$ qui figurent dans cette formule sont les *coefficients isotoniques* respectifs des corps 1, 2, ..., n par rapport au dissolvant 0; nous verrons, au Chapitre suivant, la raison de cette dénomination.

Soit ϖ_0 le poids moléculaire du dissolvant 0. Posons

$$(27) \quad N_0 = \frac{M_0}{\varpi_0}, \quad N_1 = \frac{M_1}{\varpi_1}, \quad \dots, \quad N_n = \frac{M_n}{\varpi_n}.$$

N_0, N_1, \dots, N_n seront, par définition, les *nombre de molécules* des corps 0, 1, ..., n, que renferme le mélange. Les égalités (1) et (27) nous donneront

$$(28) \quad s_1 = \frac{\varpi_1 N_1}{\varpi_0 N_0}, \quad \dots, \quad s_n = \frac{\varpi_n N_n}{\varpi_0 N_0}$$

et, en vertu de ces égalités (28), la formule (26) pourra encore s'écrire

$$(29) \quad f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) = \Phi_0(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_0} \frac{i_1^0 N_1 + i_2^0 N_2 + \dots + i_n^0 N_n}{N_0} T.$$

Supposons que le mélange infiniment dilué que l'on considère, au lieu d'être un mélange liquide, soit un mélange de gaz parfaits; la fonction potentielle thermodynamique du gaz dissolvant 0 serait donnée par la première des égalités (4); s_1, s_2, \dots, s_n , y auraient d'ailleurs des valeurs infiniment petites, en sorte que cette égalité pourrait s'écrire, en négligeant les infiniment petits du second ordre,

$$(30) \quad f_0 = R\Sigma_0 T \log \Pi - EC_0 T \log T + \alpha_0 T + \beta_0 - RT (\Sigma_1 s_1 + \Sigma_2 s_2 + \dots + \Sigma_n s_n).$$

Mais, d'une part, on a [t. I, p. 135, égalité (27)]

$$(31) \quad \Phi_0(\Pi, T) = R\Sigma_0 T \log \Pi - EC_0 T \log T + \alpha_0 T + \beta_0.$$

D'autre part, si l'on désigne par $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ les atomicités des gaz 1, 2, ..., n, on a [t. II, p. 257, égalités (2)]

$$(32) \quad \Sigma_1 = \frac{4\sigma}{\alpha_1 \varpi_1}, \quad \Sigma_2 = \frac{4\sigma}{\alpha_2 \varpi_2}, \quad \dots, \quad \Sigma_n = \frac{4\sigma}{\alpha_n \varpi_n}.$$

En vertu des égalités (31) et (32), l'égalité (30) devient

$$(33) \quad f_0(s_1, s_2, \dots, s_n, \Pi, T) = \Phi_0(\Pi, T) - 4R\sigma \left(\frac{s_1}{\alpha_1 \varpi_1} + \frac{s_2}{\alpha_2 \varpi_2} + \dots + \frac{s_n}{\alpha_n \varpi_n} \right) T.$$

Cette formule (33) serait identiquement de même forme que la formule (26), si l'on avait

$$(34) \quad i_1^0 = \frac{2}{\alpha_1}, \quad i_2^0 = \frac{2}{\alpha_2}, \quad \dots, \quad i_n^0 = \frac{2}{\alpha_n}.$$

Ces égalités (34) peuvent s'énoncer ainsi :

La moitié du coefficient isotonique d'un gaz parfait mêlé à une grande masse d'un second gaz parfait est égale à l'inverse de l'atomicité du premier gaz.

En particulier, si un gaz parfait soumis à la loi d'Avogadro et d'Ampère est extrêmement dilué dans un autre gaz parfait quelconque, son coefficient isotonique est égal à l'unité.

Nous voyons par là que, pour un gaz parfait dilué dans un autre gaz parfait, le coefficient isotonique est toujours positif; mais cette proposition n'est pas vraie seulement pour un mélange de gaz parfaits, elle est vraie en général: *tout coefficient isotonique est positif.*

Le coefficient i_1^0 ne dépendant pas des corps qui sont, avec le corps 1, mêlés au dissolvant 0, nous pouvons, pour démontrer que i_1^0 est positif, supposer que la dissolution ne renferme que les corps 0 et 1; l'égalité (26) se réduit alors à l'égalité

$$(35) \quad f_0(s_1, \Pi, T) = \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma \frac{i_1^0}{\varpi_1} T s_1,$$

qui donne

$$(36) \quad \frac{\partial}{\partial s_1} f_0(s_1, \Pi, T) = -2R\sigma T \frac{i_1^0}{\varpi_1}.$$

Mais on a [Chapitre 1, inégalité (20)]

$$\frac{\partial}{\partial s_1} f_0 (s_1, \Pi, T) < 0.$$

On a donc, comme nous l'avions annoncé,

$$i_1^0 > 0.$$

Les diverses considérations que l'on vient de lire, touchant les solutions infiniment diluées, sont intimement liées aux idées émises à leur endroit par M. J.-H. Van t'Hoff ⁽¹⁾.

Nous insisterons, en terminant ce Chapitre, sur le caractère presque forcé des hypothèses qui lui servent de fondement. Nous développerons, au Chapitre v, d'autres considérations touchant les solutions infiniment diluées ; mais les hypothèses sur lesquelles reposeront ces considérations auront un caractère bien plus arbitraire.

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

CHAPITRE IV

LA PRESSION OSMOTIQUE

§ 1. — *L'équilibre osmotique.*

Tout le monde sait qu'une membrane animale ou végétale est perméable à certains liquides, tels que l'eau, à certains corps dissous, que Graham a nommés *crystalloïdes*, tels que la plupart des sels, le sucre de cannes; elle est, au contraire, imperméable aux corps que Graham a nommés *colloïdes*: la gomme arabique, l'albumine, la gélatine, certains oxydes métalliques, etc... Si une telle membrane sépare une masse d'eau pure d'une masse d'eau renfermant, à l'état de dissolution, des corps crystalloïdes et des corps colloïdes, elle pourra se laisser traverser par l'eau et par les corps crystalloïdes, en sorte que la masse de l'eau, la masse de chacun des corps crystalloïdes, pourra varier dans chacun des deux espaces que la membrane sépare; mais cette membrane ne permettra pas aux corps colloïdes de quitter l'espace où ils sont primitivement dissous; la masse de chacun d'eux, dans cet espace, demeurera invariable.

On peut former artificiellement des cloisons *semi-perméables*, qui se laissent traverser par l'eau, tandis qu'elles refusent le passage à certains corps crystalloïdes, aux sels métalliques, au sucre de canne, etc...

Que l'on prenne ⁽¹⁾, par exemple, un vase de porcelaine poreuse, semblable à ceux que l'on emploie pour les piles à deux liquides, et qu'on le remplisse d'une solution de ferrocyanure de potassium; qu'on le plonge ensuite dans une dissolution de sulfate de cuivre; les deux sels pénétrèrent dans les pores de la porcelaine et y déposent un préci-

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

pité qui, tout en laissant filtrer l'eau, ne laisse passer ni le sucre de canne, ni certains sels métalliques.

Nous allons supposer qu'un volume V (fig. 1) soit rempli d'une dissolution formée par une masse M_2 du corps dissous et une masse M_1 du dissolvant; $s = \frac{M_2}{M_1}$ est la concentration de la dissolution; la disso-

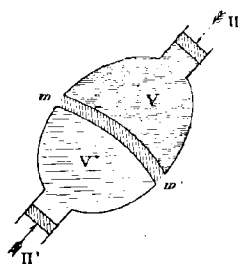


FIG. 1.

lution est soumise à une pression Π . Une membrane, perméable au dissolvant 1, mais imperméable au corps dissous 2, sépare le volume V d'un autre volume V' que remplit une masse M'_1 du dissolvant pris à l'état de pureté; cette masse est soumise à une pression Π' . Nous allons chercher à quelles conditions un semblable système peut être en équilibre.

Évaluons tout d'abord le travail des forces extérieures dans une modification élémentaire du système; il est clair que ce travail aura pour expression

$$d\mathcal{E}_e = - \Pi dV - \Pi' dV'.$$

Si les deux pressions Π et Π' sont maintenues invariables, ce travail dépend d'un potentiel

$$\Omega = \Pi V + \Pi' V'.$$

Soit \mathcal{F} le potentiel thermodynamique interne de la masse contenue dans le volume V ; soit \mathcal{F}' le potentiel thermodynamique interne de la masse contenue dans le volume V' ; le système admettra pour potentiel thermodynamique interne la somme $(\mathcal{F} + \mathcal{F}')$ et pour potentiel thermodynamique total la quantité

$$\Phi = \mathcal{F} + \mathcal{F}' + \Omega = \mathcal{F} + \Pi V + \mathcal{F}' + \Pi' V'.$$

Soit Φ_1 (Π' , T) le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du

corps 1, pris à l'état de pureté, à la température T , sous la pression constante Π' . Nous aurons

$$\mathcal{F}' + \Pi'V' = M'_1\Phi_1(\Pi', T).$$

D'autre part, en conservant les notations du Chapitre précédent, nous aurons

$$\mathcal{F} + \Pi V = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T).$$

Le potentiel thermodynamique total du système s'exprime donc de la manière que voici :

$$\Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + M'_1\Phi_1(\Pi', T).$$

Imaginons maintenant que la température T , les pressions Π et Π' étant maintenues invariables, une masse dM_1 du fluide 1 passe du volume V' dans le volume V , en traversant la cloison semi-perméable; si l'on se souvient que

$$\frac{\partial}{\partial M_1} \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T),$$

on voit sans peine que le potentiel thermodynamique total Φ éprouve une variation

$$d\Phi = [f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T)] dM_1.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a

$$(1) \quad f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T) < 0.$$

Dans ce cas, $d\Phi$ est de signe contraire à dM_1 ; $d\Phi$ devant être négatif dans toute modification réalisable, toute modification réalisable correspond à un passage d'une certaine quantité du dissolvant du réservoir qui le renferme à l'état de pureté au sein de la dissolution, ce qui fait décroître la concentration de celle-ci.

2° On a

$$(2) \quad f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T) > 0.$$

Dans ce cas, $d\Phi$ est de même signe que dM_1 ; dM_1 doit donc être négatif; le dissolvant passe du sein de la dissolution au sein du réservoir.

voir où il se trouve à l'état de pureté; la concentration de la dissolution augmente.

3° On a

$$(3) \quad f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T) = 0.$$

Il y a alors équilibre entre la dissolution et le dissolvant purs séparés par le diaphragme semi-perméable.

Supposons que la température T et que les pressions Π' et Π soient données; nous pourrons alors énoncer les théorèmes suivants:

Il ne peut exister, pour le système, plus d'un état d'équilibre.

S'il existe, pour le système, un état d'équilibre, cet état d'équilibre est stable.

Imaginons, en effet, qu'il existe un état d'équilibre et que s soit, dans cet état, la concentration de la dissolution; s vérifie l'égalité (3).

Considérons un autre état du système; il correspondra forcément à une autre valeur s' de la concentration.

L'inégalité [Chapitre 1, inégalité (20)]

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

nous montre que $f_1(s, \Pi, T)$ est une fonction décroissante de s ; [$f_1(s', \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T)$] est donc du signe de $(s - s')$; ce renseignement, joint à l'égalité (3), conduit aux résultats suivants:

1° Si s' est supérieur à s , on a l'inégalité

$$(1 \text{ bis}) \quad f_1(s', \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T) < 0.$$

Le système n'est pas en équilibre; la concentration de la dissolution diminue, en sorte qu'elle se rapproche de s .

2° Si s' est inférieur à s , on a l'inégalité

$$(2 \text{ bis}) \quad f_1(s', \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T) > 0.$$

Le système n'est pas en équilibre; la concentration de la dissolution augmente, en sorte qu'elle se rapproche encore de s .

Ces propositions entraînent les deux théorèmes énoncés.

Supposons maintenant que l'on se donne la température T , la concentration s de la dissolution et la pression Π' que le dissolvant supporte, que l'on donne successivement diverses valeurs à la pression Π que supporte la dissolution, et que l'on cherche quelle influence la valeur de cette pression exerce sur les propriétés du système.

Soit $v(s, \Pi, T)$, le volume spécifique de la dissolution de concentration s , sous la pression Π , à la température T . L'égalité [Chapitre I, égalité (13)]

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

peut encore s'écrire

$$\frac{\partial}{\partial \Pi} [f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T)] = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

D'ailleurs, lorsqu'à un mélange des masses M_1, M_2 , des corps 1 et 2 on ajoute une masse dM_1 du corps 1, en maintenant invariables la pression Π et la température T , le volume

$$V = (M_1 + M_2) v(s, \Pi, T)$$

de la dissolution éprouve un accroissement

$$\begin{aligned} dV &= \left[v(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1} \right] dM_1 \\ &= \left[v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] dM_1. \end{aligned}$$

On peut ADMETTRE comme certain que l'on a, pour tout mélange,

$$\frac{dV}{dM_1} > 0$$

ou

$$v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0.$$

On voit donc que la différence

$$f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T)$$

est une fonction croissante de Π . Lors donc qu'on se donne les valeurs de s, Π', T , il existe au plus une valeur ϖ de Π pour laquelle l'égalité (3) se trouve vérifiée; il existe donc au plus une valeur ϖ de la pression Π , supportée par la dissolution, pour laquelle il y ait équilibre entre le dissolvant pur et la dissolution séparés par la cloison semi-perméable.

Pour toute valeur de Π inférieure à ϖ , on a l'inégalité (1); le dissolvant pur traverse le diaphragme pour diluer la dissolution.

Pour toute valeur de Π supérieure à ϖ , on a l'inégalité (2) ; la dissolution se concentre ; la masse du dissolvant pur augmente.

Supposons qu'il existe une valeur ϖ de la pression Π pour laquelle le système soit en équilibre ; nous aurons

$$(3 \text{ bis}) \quad f_1(s, \varpi, T) - \Phi_1(\Pi', T) = 0.$$

L'inégalité [Chapitre 1, inégalité (20)]

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

nous enseigne que f_1 est une fonction décroissante de s , en sorte que l'on a

$$f_1(s, \varpi, T) - f_1(0, \varpi, T) < 0.$$

D'autre part, on a [Chapitre 1, égalité (18)]

$$f_1(0, \varpi, T) = \Phi_1(\varpi, T).$$

L'égalité (3 bis) donne donc

$$\Phi_1(\varpi, T) - \Phi_1(\Pi', T) > 0.$$

D'autre part, l'égalité [Livre I, Chapitre v, égalité (58) ; t. I, p. 182]

$$\frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} = u_1(\Pi, T),$$

où $u_1(\Pi, T)$ est certainement positif, nous apprend que $\Phi_1(\Pi, T)$ est une fonction croissante de Π . L'inégalité précédente exige donc que l'on ait

$$(4) \quad \varpi > \Pi'.$$

Pour qu'une dissolution, séparée du dissolvant pur par un diaphragme semi-perméable, soit en équilibre, il faut qu'elle supporte une pression ϖ supérieure à la pression Π' que supporte le dissolvant pur.

Avec un même dissolvant 1 formons plusieurs dissolutions : l'une renferme un corps A et a une concentration S, l'autre renferme un corps α et a une concentration σ , etc. Ces dissolutions sont toutes portées à la température T et soumises à la pression ϖ . On les dit *isotoniques* si, séparées du dissolvant pur par une cloison semi-perméable, elles

sont maintenues en équilibre avec lui par une même pression Π' , appliquée au dissolvant.

Les conditions qui expriment que cet équilibre a lieu sont :

$$f_1(S, \varpi, T) = \Phi_1(\Pi', T),$$

$$\varphi_1(\sigma, \varpi, T) = \Phi_1(\Pi', T),$$

.

$\varphi_1(\sigma, \Pi, T)$ étant, sous la pression Π , à la température T , au sein d'une dissolution de concentration σ du corps α dans le dissolvant $\mathbf{1}$, la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant.

L'*isotonie* de plusieurs dissolutions est donc caractérisée par les égalités

$$(5) \quad f_1(S, \varpi, T) = \varphi_1(\sigma, \varpi, T) = \dots$$

Lorsque différentes dissolutions sont isotoniques, le dissolvant a la même fonction potentielle au sein de chacune d'elles.

Des dissolutions isotoniques à une température donnée, sous une pression donnée, ne seront plus isotoniques, en général, à une autre température et sous une autre pression.

§ 2. — La pression osmotique.

Les considérations qui précèdent sont rigoureuses; nous allons maintenant en déduire une théorie approchée moyennant les hypothèses suivantes :

1° *Le volume spécifique du dissolvant pur et le volume spécifique de la dissolution sont très petits.*

La relation [Livre I, Chapitre v, égalité (58); t. I, p. 112]

$$(6) \quad \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} = u_1(\Pi, T)$$

et les relations [Livre VI, Chapitre I, égalité (15)]

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) + (1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \end{array} \right.$$

permettent de donner à l'hypothèse précédente cette forme plus précise :

Les dérivées partielles des fonctions $\Phi_1(\Pi, T)$, $f_1(s, \Pi, T)$, $f_2(s, \Pi, T)$, par rapport à la variable Π , sont très petites en comparaison des dérivées partielles des mêmes fonctions par rapport aux variables T et s .

2° *Le dissolvant pur et la dissolution sont très peu compressibles.*

Cette hypothèse signifie que $\frac{\partial u_1(\Pi, T)}{\partial \Pi}$, $\frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}$ sont des quantités très petites par rapport à $u_1(\Pi, T)$, $v(s, \Pi, T)$.

Ces hypothèses excluent évidemment :

1° Les mélanges gazeux ;

2° Les mélanges liquides peu éloignés de leur point critique.

Considérons l'équation de l'équilibre osmotique :

$$(3 \text{ bis}) \quad f_1(s, \varpi, T) = \Phi_1(\Pi', T).$$

En vertu de l'égalité (6), nous pouvons l'écrire

$$f_1(s, \varpi, T) - \Phi_1(\varpi, T) = - \int_{\Pi}^{\varpi} u_1(\Pi, T) d\Pi.$$

Mais notre seconde hypothèse permet de négliger, au second membre, l'influence que la pression Π exerce sur le volume spécifique $u_1(\Pi, T)$ du dissolvant pur, de représenter simplement celui-ci par $u_1(T)$ et d'écrire l'égalité précédente sous la forme

$$(8) \quad \Phi_1(\varpi, T) - f_1(s, \varpi, T) = u_1(T) (\varpi - \Pi').$$

La différence $P = \varpi - \Pi'$, essentiellement *positive et croissante avec s* , d'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, est ce que nous nommerons la *pression osmotique* pour la dissolution de concentration s , portée à la température T , en présence du dissolvant pur soumis à la pression Π' .

La comparaison des égalités (5) et (8) conduit au théorème suivant :
Deux dissolutions isotoniques ont même pression osmotique.

Le premier membre de l'égalité (8) peut s'écrire, en vertu de l'égalité (18) du Chapitre I,

$$f_1(0, \varpi, T) - f_1(s, \varpi, T)$$

ou bien

$$- \int_0^s \frac{\partial f_1(s, \varpi, T)}{\partial s} ds.$$

D'après notre première hypothèse, $u_1(T)$ est très petit par rapport à $\frac{\partial f_1}{\partial s}$; on peut donc énoncer la proposition suivante :

Si la concentration de la dissolution n'est pas très voisine de 0, la pression osmotique a une valeur très grande.

Ainsi, d'après M. Pfeffer, pour une dissolution de sucre de canne dont la concentration est seulement

$$s = 0,06,$$

la pression osmotique, mesurée en centimètres de mercure, est $P = 307,3$, c'est-à-dire près d'une demi-atmosphère.

La valeur de la pression osmotique dépend de la pression que supporte le dissolvant pur.

Lorsque la pression supportée par le dissolvant pur subit des variations d'un certain ordre de grandeur, la pression osmotique subit des variations du même ordre de grandeur.

Supposons, en effet, le dissolvant pur soumis à la pression Π'_1 , différente de Π ; la dissolution, qui en est séparée par le diaphragme semi-perméable, est maintenue en équilibre par une pression ϖ_1 , différente de ϖ . La nouvelle pression osmotique P_1 est différente de la pression osmotique primitive P . En remarquant que

$$\varpi = P + \Pi', \quad \varpi_1 = P_1 + \Pi'_1,$$

on a, en vertu de l'égalité (8),

$$\begin{aligned} \Phi_1(\varpi, T) - f_1(s, \varpi, T) &= P u_1(T), \\ \Phi_1(\varpi_1, T) - f_1(s, \varpi_1, T) &= P_1 u_1(T). \end{aligned}$$

Ces égalités donnent

$$\int_{\varpi}^{\varpi_1} \frac{\partial}{\partial \Pi} [\Phi_1(\Pi, T) - f_1(s, \Pi, T)] d\Pi = (P_1 - P) u_1(T),$$

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

$$\int_{\varpi}^{\varpi_1} \left[u_1(\Pi, T) - v(s, \Pi, T) + s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] d\Pi = (P_1 - P) u_1(T).$$

Notre seconde hypothèse permet de négliger l'influence de la pression Π sur les fonctions $u_1(\Pi, T)$, $v(s, \Pi, T)$ et de les remplacer par $u_1(T)$, $v(s, T)$, en sorte que l'égalité précédente devient

$$\left[u_1(T) - v(s, T) + s(1+s) \frac{\partial v(s, T)}{\partial s} \right] (P_1 + \Pi_1' - P - \Pi') = (P_1 - P) u_1(T)$$

ou bien

$$(9) \quad \frac{P_1 - P}{\Pi_1' - \Pi'} = \frac{u_1(T) - v(s, T) + s(1+s) \frac{\partial v(s, T)}{\partial s}}{v(s, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, T)}{\partial s}}$$

Les deux termes du rapport qui figure au second membre sont, en général, du même ordre de grandeur, ce qui démontre le théorème énoncé.

§ 3. — *Pression osmotique pour les solutions infiniment diluées.*

Il est, toutefois, un cas important où le théorème précédent cesse d'être exact; c'est le cas où la dissolution est infiniment étendue; nous avons admis, en effet [Chap. III, proposition II], que, lorsque s tendait vers 0, le volume spécifique $v(s, T)$ de la dissolution tendait vers le volume spécifique $u_1(T)$ du dissolvant pur et aussi [Chapitre III, proposition VII] que, dans les mêmes circonstances, $\frac{\partial v}{\partial s}$ tendait vers une limite finie; on voit donc par l'égalité (9) que, lorsque s tend vers 0, $\frac{P_1 - P}{\Pi_1' - \Pi'}$ tend également vers 0.

La pression osmotique, relative à une dissolution infiniment diluée, dépend uniquement de la concentration de la dissolution et de la température à laquelle elle est portée.

Cette proposition nous fait prévoir que la théorie de la pression osmotique présentera une simplicité toute particulière dans le cas d'une solution infiniment diluée.

Cette théorie particulière s'établira très aisément au moyen des formules données au Chapitre III.

Reprenons l'égalité (26) du Chapitre III, en l'appliquant à une solution infiniment diluée où le dissolvant est désigné par l'indice 1 et le

corps dissous par l'indice 2. Elle nous donnera

$$(10) \quad f_1(s_2, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_2^1}{\varpi_2} T s_2.$$

L'égalité (8) deviendra alors, en désignant par P la pression osmotique,

$$(11) \quad P = 2R\sigma \frac{i_2^1}{\varpi_2} \frac{T}{u_1(T)} s_2.$$

Cette formule met en évidence, en premier lieu, la proposition que nous avons déjà obtenue :

La pression osmotique relative à une dissolution infiniment diluée ne dépend pas de la pression supportée par le dissolvant pur.

Mais l'égalité (11) met, en outre, en évidence, d'autres propositions, dont voici la première :

Toutes choses égales d'ailleurs, la pression osmotique relative à une dissolution infiniment diluée est proportionnelle à la concentration s_2 de la dissolution.

M. Pfeffer⁽¹⁾ a vérifié expérimentalement l'exactitude de cette loi ; voici les résultats qu'il a obtenus avec une solution de sucre de canne dans l'eau :

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

Les mélanges liquides étudiés ont été supposés, au § 2, éloignés des conditions critiques ; il en résulte que, si la température T ne varie pas entre des limites extrêmement étendues, $u_1(T)$ garde une valeur sensiblement invariable que nous pouvons désigner par u_1 ; l'égalité (11), mise sous la forme

$$(12) \quad P = 2R\sigma \frac{i_2^1}{\varpi_2} \frac{T}{u_1} s_2,$$

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

nous montre que, *pour une dissolution infiniment étendue de nature donnée et de concentration donnée, la pression osmotique est sensiblement proportionnelle à la température absolue.*

M. Pfeffer a fait plusieurs expériences qui permettent de contrôler cette loi ; à deux températures absolues différentes, T_1 , T_2 , il a mesuré les pressions osmotiques P_1 , P_2 , relatives à une même solution ; voici les résultats obtenus ; les pressions osmotiques sont exprimées en millimètres de mercure :

	T_1	P_1	T_2	P_2	$\frac{T_2}{T_1}$	$\frac{P_2}{P_1}$
I	287,15	510	315	544	1,10	1,07
II	288,5	520,5	319	567	1,11	1,09
III	286,3	1431,6	319,6	1564	1,12	1,09
IV	286,3	908	320,3	983	1,12	1,08

Les expériences I et II ont été faites au moyen de solutions aqueuses de sucre de canne ; les expériences III et IV au moyen de solutions de tartrate de sodium ; si l'on tient compte de la médiocre précision que comportent les déterminations de pression osmotique, on pourra regarder comme satisfaisante la concordance entre les résultats de ces expériences et la loi qu'il s'agissait de vérifier.

Supposons qu'au lieu de mêler le corps 2 au dissolvant 1, on y mêle un autre corps 3 et que la dissolution ainsi formée soit infiniment diluée ; la fonction potentielle $\varphi_1 (s_3, \Pi, T)$ du dissolvant au sein de cette dissolution, au lieu d'être donnée par l'égalité (10), sera donnée par l'égalité

$$(10 \text{ bis}) \quad \varphi_1 (s_3, \Pi, T) = \Phi_1 (\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_3^1}{\omega_3} T s_3.$$

L'isotonie des deux dissolutions s'exprimera par l'égalité

$$(5 \text{ bis}) \quad f_1 (s_2, \Pi, T) = \varphi_1 (s_3, \Pi, T),$$

que les égalités (10) et (10 bis) transforment en

$$(13) \quad \frac{i_2^1 s_2}{\omega_2} = \frac{i_3^1 s_3}{\omega_3}.$$

Cette égalité (13) peut se mettre sous une forme un peu différente.

Prenons, des deux dissolutions, des masses telles qu'elles renferment

toutes deux le même nombre N_1 de molécules du dissolvant; la première renfermera alors un nombre N_2 de molécules du corps 2, et la seconde un nombre N_3 de molécules du corps 3; nous aurons [Chapitre III, égalités (28)]

$$s_2 = \frac{\sigma_2 N_2}{\sigma_1 N_1}, \quad s_3 = \frac{\sigma_3 N_3}{\sigma_1 N_1},$$

et l'égalité (13) deviendra

$$(14) \quad i_2^1 N_2 = i_3^1 N_3,$$

égalité qui entraîne la proposition suivante :

Des dissolutions formées par des corps différents, infiniment dilués dans un même dissolvant, sont isotoniques lorsque, pour un même nombre de molécules du dissolvant, le nombre de molécules du corps dissous est, dans chaque dissolution, inversement proportionnel au coefficient isotonique correspondant.

Cette loi justifie le nom de *coefficients isotoniques* donné aux quantités telles que i_2^1 .

L'égalité (14) nous montre qu'en déterminant la pression osmotique d'une dissolution très diluée de nature donnée, de concentration donnée, à une température donnée, on peut déterminer la valeur du coefficient isotonique relatif à cette dissolution. Nous trouverons, par la suite, d'autres méthodes, plus commodes et plus précises, pour faire cette détermination. Au prochain Chapitre nous reviendrons sur les résultats auxquels conduit la détermination des coefficients isotoniques.

§ 4. — *Loi de Mariotte et de Gay-Lussac pour les solutions diluées.*
Remarques diverses.

L'égalité (14) peut s'écrire

$$(15) \quad P u_1 (T) = 2R\sigma \frac{i_2^1}{\sigma_2} T \frac{M_2}{M_1}.$$

Si V désigne le volume total de la dissolution, on a

$$V = (M_1 + M_2) v(s_2, H, T) = M_1 (1 + s_2) v(s_2, H, T).$$

Lorsque s_2 tend vers 0, $v(s_2, H, T)$ tend vers $u_1(T)$, en sorte que

l'on peut écrire, pour une dissolution infiniment diluée,

$$V = M_1 v_1 (T);$$

dès lors l'égalité (15) peut s'écrire :

$$(16) \quad PV = \frac{2R\sigma i_2^1}{\sigma_2} M_2 T.$$

Telle est la formule qui relie le volume V , au sein duquel se trouve répandue la masse M_2 du corps dissous, à la pression osmotique P et à la température T .

Supposons que le corps 2, au lieu d'être dissous dans un liquide, soit à l'état de gaz parfait et qu'une masse M_2 de ce gaz, portée à la température T , soit répandue dans le volume V ; elle y exercerait une pression Π donnée par la formule

$$(17) \quad \Pi V = R\Sigma_2 M_2 T,$$

Σ_2 étant le volume spécifique du gaz 2 dans les conditions normales de température et de pression.

Mais, d'autre part, on a [Tome II, p. 237, égalités (2)]

$$\Sigma_2 = \frac{4\sigma}{\alpha_2 \sigma_2},$$

en désignant par α_2 l'atomicité du gaz 2, en sorte que l'égalité (17) devient

$$(18) \quad \Pi V = \frac{4R\sigma}{\alpha_2 \sigma_2} M_2 T.$$

L'analogie entre l'égalité (16) et l'égalité (18) est évidente; ces deux égalités prendraient identiquement la même forme, si l'on avait

$$i_2^1 = \frac{2}{\alpha_2}.$$

Le coefficient isotonique d'une substance très diluée correspond au double de l'inverse de l'atomicité d'un gaz parfait. C'est un rapprochement auquel nous étions déjà parvenus au Chapitre précédent (p. 54).

M. J.-H. Van t'Hoff donne à l'égalité (16) le nom de *Loi de Mariotte et de Gay-Lussac pour les solutions diluées*; l'analogie entre cette loi et la loi de compressibilité et de dilatation des gaz parfaits a vivement attiré

l'attention sur le rôle que la pression osmotique peut jouer dans l'étude des solutions très étendues.

L'égalité (8) montre que, pour une solution diluée, connaître la pression osmotique, c'est connaître la fonction potentielle du dissolvant au sein de la dissolution et inversement. On pourra donc, en toutes circonstances, substituer l'une à l'autre les notions de fonction potentielle thermodynamique et de pression osmotique ; la première s'introduira plus naturellement dans les raisonnements analytiques ; la seconde prêtera à des démonstrations synthétiques.

Mais la considération de la pression osmotique est loin de présenter les mêmes avantages dans le cas général où la dissolution considérée a une concentration finie ; dans ce cas, la pression osmotique dépend non seulement de la température et de la concentration de la dissolution, mais encore de la pression supportée par le dissolvant, et l'introduction de cette nouvelle variable complique inutilement les raisonnements. Aussi vaut-il mieux, lorsqu'on se propose d'établir des formules valables pour toute valeur de la concentration, ne point introduire dans les démonstrations la considération de la pression osmotique et traiter, par des méthodes analytiques, le potentiel thermodynamique du système. D'ailleurs, une fois les formules générales obtenues, il est aisé de voir ce qu'elles deviennent dans le cas d'une solution infiniment diluée, puis d'en transformer l'énoncé en employant le langage de la pression osmotique. Cette méthode, plus générale et plus sûre, est celle que nous suivrons invariablement.

Nous avons traité les phénomènes osmotiques en supposant qu'une pression normale et uniforme agisse seule sur chacune des deux masses que sépare le diaphragme semi-perméable. La classique expérience de Dutochet se rapporte à un cas plus compliqué ; la pesanteur intervient et fait varier la concentration de la dissolution aux divers niveaux ; l'étude de cette expérience conduit ainsi au problème général de l'hydrostatique des fluides mélangés. Ce problème a donné lieu à de remarquables recherches de M. J.-W. Gibbs, de MM. Gouy et Chapron ; nous en avons donné ailleurs⁽¹⁾ la solution complète ; nous renverrons à l'écrit que nous avons publié sur ce sujet le lecteur désireux d'approfondir cette question, qui intéresse la mécanique proprement dite plutôt que la mécanique chimique.

(¹) P. DUCHEM, *Dissolutions et mélanges, premier mémoire : L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés* (Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, t. III, Mémoire n° 41 ; Paris, Gauthier-Villars, 1893).

CHAPITRE V

LES HYPOTHÈSES DE VAN T'HOFF ET D'ARRHENIUS

1. — *Quelles fonctions doivent être connues pour que l'on puisse pénétrer la constitution chimique d'un mélange.*

Si nous voulons que la comparaison de nos formules théoriques avec les faits d'expérience nous puisse renseigner au sujet de l'état des corps en dissolution, il faut, comme nous l'avons vu au Chapitre II, que ces formules ne reposent pas simplement sur les principes de la thermodynamique; il faut que des hypothèses, distinctes de ces principes, soient invoquées dans l'établissement de ces formules.

Mais sur quoi doivent porter ces hypothèses? Quelles sont les fonctions dont elles doivent nous indiquer la forme ou les propriétés? Ce que nous savons des mélanges homogènes va nous permettre de répondre à cette question.

Considérons un mélange de deux corps, 1 et 2; M_1 , M_2 sont les masses mélangées de ces deux corps; $s = \frac{M_2}{M_1}$ est la concentration de la dissolution. Imaginons que cette dissolution soit séparée du corps 1 par une cloison, perméable à ce dissolvant 1, mais imperméable au corps dissous 2, et étudions les variations de la pression osmotique avec la concentration de la dissolution. Quelle est la fonction au sujet de laquelle nous renseigneront les données expérimentales recueillies de la sorte? Ce que nous avons dit au Chapitre IV nous montre que ces données expérimentales nous feront connaître approximativement, dans certaines conditions de température et de concentration, la fonction $\frac{\partial}{\partial s} f_1(s, \Pi, T)$.

Les résultats sur lesquels nous nous appuyons, pour formuler cette

conclusion, ont été établis en supposant la composition véritable du mélange identique à sa composition apparente ; mais, comme l'établissement de ces résultats suppose seulement l'emploi des principes de la thermodynamique, les théorèmes établis au Chapitre II nous assurent que ces résultats demeurent vrais, quelle que soit la composition véritable du mélange.

Plus généralement, considérons un mélange dont la composition apparente est définie par les masses M_1, M_2, \dots, M_n des corps 1, 2, ..., n ; sous la pression Π , à la température T , le mélange peut avoir une composition véritable différente de sa composition apparente ; quelle que soit cette composition véritable, on peut attribuer au mélange un potentiel thermodynamique sous pression constante

$$\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T),$$

fonction homogène et du premier degré de M_1, M_2, \dots, M_n .

Supposons qu'un espace, renfermant une masse M'_1 du corps 1, pris à l'état de pureté et soumis à la pression Π' , soit séparé du mélange en question par une cloison perméable au corps 1, mais imperméable aux corps 2, ..., n .

En raisonnant comme au Chapitre IV, § 1, nous verrons que le potentiel thermodynamique total du système a pour expression

$$\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) + M'_1 \Phi_1(\Pi', T),$$

$\Phi_1(\Pi', T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du corps 1, sous la pression constante Π' , à la température T . Nous verrons également que si l'on pose

$$\frac{\partial}{\partial M_1} \mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) = F_1(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T),$$

la condition d'équilibre du système est

$$(1) \quad F_1(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi', T).$$

La dérivée du second membre par rapport à Π' est le volume spécifique $v_1(\Pi', T)$ du fluide 1 ; c'est une quantité accessible à l'expérience.

Supposons que nous étudions expérimentalement comment la pression Π' , qui assure cet équilibre, varie avec la composition du mélange ; des données expérimentales recueillies nous déduirons des renseignements au sujet des fonctions $\frac{\partial F_1}{\partial M_1}, \frac{\partial F_1}{\partial M_2}, \dots, \frac{\partial F_1}{\partial M_n}$.

C'est encore — nous le verrons plus loin — des renseignements, exacts ou approximatifs, touchant ces mêmes fonctions que nous obtiendrions si le corps 1 était susceptible de se séparer du mélange soit à l'état solide, soit à l'état de vapeur, et que nous étudions l'influence exercée soit sur cette précipitation, soit sur cette volatilisation, par la composition du mélange.

Cela posé, supposons que nous ayons un mélange de *composition apparente* M_1, M_2, \dots, M_n et que l'expérience nous ait fait connaître, exactement ou approximativement, les fonctions $\frac{\partial F_1}{\partial M_1}, \frac{\partial F_1}{\partial M_2}, \dots, \frac{\partial F_1}{\partial M_n}$. Que faudra-t-il connaître par ailleurs, pour tirer de ces données de l'expérience des renseignements touchant la *composition véritable* $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ du système en équilibre?

Rappelons-nous que le potentiel thermodynamique du mélange peut s'exprimer en fonction uniforme de $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$; désignons cette fonction homogène et du premier degré en $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ par

$$H(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T);$$

rappelons-nous également que, dans l'état d'équilibre, $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ ont des valeurs, fonctions uniformes de $M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T$, homogènes et du premier degré en M_1, M_2, \dots, M_n :

$$(2) \quad \begin{cases} \mu_\alpha = \mu_\alpha(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T), \\ \mu_\beta = \mu_\beta(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T), \\ \dots \\ \mu_\lambda = \mu_\lambda(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T); \end{cases}$$

enfin, qu'en remplaçant $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$ par ces valeurs dans

$$H(\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T),$$

on obtient la fonction

$$\mathcal{H}(M_1, M_2, \dots, M_n, \Pi, T).$$

Dès lors, si nous posons

$$(3) \quad f_\alpha = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mu_\alpha}, \quad f_\beta = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mu_\beta}, \quad \dots, \quad f_\lambda = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mu_\lambda},$$

nous trouverons sans peine que l'on a

$$(4) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_i} = \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_1} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} + \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_1} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_i} + \dots + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_1} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} \\ + \sum_{\varphi\psi} \left(\frac{\partial f_\varphi}{\partial \mu_\psi} \frac{\partial \mu_\varphi}{\partial M_1} \frac{\partial \mu_\psi}{\partial M_i} + \frac{\partial f_\psi}{\partial \mu_\varphi} \frac{\partial \mu_\psi}{\partial M_1} \frac{\partial \mu_\varphi}{\partial M_i} \right) \\ + f_\alpha \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_1 \partial M_i} + f_\beta \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_1 \partial M_i} + \dots + f_\lambda \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_1 \partial M_i}.$$

Mais les égalités (3), jointes aux égalités (10) du Chapitre II, permettent d'écrire, pour le système en équilibre,

$$\begin{aligned} f_\alpha + K_1 A_1 + K_2 A_2 + \dots + K_n A_n &= 0, \\ f_\beta + K_1 B_1 + K_2 B_2 + \dots + K_n B_n &= 0, \\ \vdots & \\ f_\lambda + K_1 L_1 + K_2 L_2 + \dots + K_n L_n &= 0, \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} f_\alpha \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_1 \partial M_i} + f_\beta \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_1 \partial M_i} + \dots + f_\lambda \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_1 \partial M_i} \\ = -K_1 \left(A_1 \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_1 \partial M_i} + B_1 \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_1 \partial M_i} + \dots + L_1 \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_1 \partial M_i} \right) \\ - K_2 \left(A_2 \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_1 \partial M_i} + B_2 \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_1 \partial M_i} + \dots + L_2 \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_1 \partial M_i} \right) \\ \dots \\ - K_n \left(A_n \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_1 \partial M_i} + B_n \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_1 \partial M_i} + \dots + L_n \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_1 \partial M_i} \right). \end{aligned}$$

En vertu des égalités (4) du Chapitre II, différenciées par rapport à M_1 , puis par rapport à M_i , cette égalité devient

$$(5) \quad f_\alpha \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial M_1 \partial M_i} + f_\beta \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial M_1 \partial M_i} + \dots + f_\lambda \frac{\partial^2 \mu_\lambda}{\partial M_1 \partial M_i} = 0.$$

D'autre part, les fonctions $f_\alpha, f_\beta, \dots, f_\lambda$, étant homogènes et du degré 0 en $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, on a

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \mu_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\alpha} + \mu_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\beta} + \dots + \mu_\lambda \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\lambda} &= 0, \\ \mu_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\alpha} + \mu_\beta \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\beta} + \dots + \mu_\lambda \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\lambda} &= 0, \\ \dots & \\ \mu_\alpha \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\alpha} + \mu_\beta \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\beta} + \dots + \mu_\lambda \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\lambda} &= 0. \end{aligned} \right.$$

Il est aisé de voir qu'en vertu des égalités (5) et (6) l'égalité (4) peut s'écrire

$$(8) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_i} = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} \left[\frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\beta} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_i} - \frac{\mu_\beta}{\mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} \right) + \dots + \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} \right) \right] \\ + \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_i} \left[\frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\alpha} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} - \frac{\mu_\alpha}{\mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_i} \right) + \dots + \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_i} \right) \right] \\ + \dots \\ + \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} \left[\frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\alpha} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_i} - \frac{\mu_\alpha}{\mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} \right) + \dots + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_x} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial M_i} - \frac{\mu_x}{\mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_i} \right) \right].$$

Cette formule (8) permettra de calculer la quantité $\frac{\partial F_1}{\partial M_i}$, si l'on connaît :

1° La forme des équations (2) qui assurent l'équilibre chimique au sein du mélange ;

2° La forme des fonctions

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{cccc} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\beta}, & \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\gamma}, & \dots, & \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\lambda}, \\ \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\alpha}, & \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\gamma}, & \dots, & \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\lambda}, \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\alpha}, & \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\beta}, & \dots, & \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_x}. \end{array} \right.$$

Si nous supposons que l'expérience nous ait fait connaître, exactement ou approximativement, les valeurs des fonctions $\frac{\partial F_1}{\partial M_i}$, la proposition précédente peut s'énoncer de la manière suivante :

Nous pourrions soumettre au contrôle de l'expérience une hypothèse touchant la forme des équations d'équilibre chimique au sein du mélange si nous connaissons théoriquement l'expression des quantités (9) en fonctions de

$$\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda, \Pi, T.$$

Si donc nous voulons être en mesure d'étudier l'état des corps en dissolution, nous devons, en premier lieu, chercher une théorie qui nous fasse connaître la forme des fonctions (9).

§ 2. — *Forme de ces fonctions pour un mélange de gaz parfaits.*

La théorie des mélanges de gaz parfaits, fondée sur les hypothèses de M. Horstmann et de M. Gibbs, ayant permis d'aborder, avec un plein succès, l'étude de la constitution chimique de ces mélanges, il est naturel de s'inspirer de cette théorie dans le choix des hypothèses à faire touchant la forme des fonctions qui nous occupent.

N'ayant plus à faire figurer à la fois, dans nos raisonnements, la composition apparente et la composition véritable du système, nous reprendrons, comme aux Chapitres I et II, les symboles $M_0, M_1, M_2, \dots, M_n$, pour désigner la composition véritable d'un semblable mélange, *la seule dont il sera question* (sauf avertissement exprès) *dans les formules et raisonnements qui vont suivre*. La question qui nous occupe pourra alors s'énoncer ainsi :

Quelle est la forme des fonctions $\frac{\partial F_i}{\partial M_j}$, i et j étant deux des indices 0, 1, 2, ..., n , distincts l'un de l'autre ?

Voyons d'abord quelle est la forme de ces fonctions dans le cas où les corps 0, 1, 2, ..., n sont des gaz parfaits.

Nous avons alors [Chapitre I, égalités (14.)]

$$F_0 = R\Sigma_0 T \log \frac{M_0 \Sigma_0 \Pi}{M_0 \Sigma_0 + M_1 \Sigma_1 + \dots + M_n \Sigma_n} \\ - EC_0 T \log T + \alpha_0 T + \beta_0,$$

les diverses lettres ayant la signification qui a été indiquée au Chapitre I.

De cette égalité nous tirons les suivantes :

$$(10) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial F_0}{\partial M_1} &= - \frac{R\Sigma_0 \Sigma_1 T}{M_0 \Sigma_0 + M_1 \Sigma_1 + M_2 \Sigma_2 + \dots + M_n \Sigma_n}, \\ \frac{\partial F_0}{\partial M_2} &= - \frac{R\Sigma_0 \Sigma_2 T}{M_0 \Sigma_0 + M_1 \Sigma_1 + M_2 \Sigma_2 + \dots + M_n \Sigma_n}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial F_0}{\partial M_n} &= - \frac{R\Sigma_0 \Sigma_n T}{M_0 \Sigma_0 + M_1 \Sigma_1 + M_2 \Sigma_2 + \dots + M_n \Sigma_n} \end{aligned} \right.$$

Parmi les conséquences que l'on peut déduire de ces égalités (10), il

en est une qui mérite d'être immédiatement mise en évidence ; ces égalités permettent d'écrire

$$(11) \quad \frac{\frac{\partial F_0}{\partial M_1}}{\Sigma_1} = \frac{\frac{\partial F_0}{\partial M_2}}{\Sigma_2} = \dots = \frac{\frac{\partial F_0}{\partial M_n}}{\Sigma_n}.$$

Soit ϖ_i le poids moléculaire du gaz i . Dans les conditions normales de température et de pression, le poids moléculaire $H^2 = 2$ d'hydrogène occupe un volume $2V$, tandis que le poids moléculaire ϖ_i du gaz i occupe un volume $\frac{4V}{\alpha_i}$; α_i est un nombre simple que nous sommes convenus (Livre V, Chapitre 1, § 1, t. II, p. 237) d'appeler l'*atomicité* du gaz i .

Soit σ le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression ; nous aurons

$$\begin{aligned} 2\sigma &= 2V, \\ \varpi_i &= \Sigma_i \frac{4V}{\alpha_i} \end{aligned}$$

et, par conséquent [Tome II, p. 237, égalités (2)],

$$(12) \quad \Sigma_i = \frac{4\sigma}{\alpha_i \varpi_i}.$$

En vertu des égalités (12), les égalités (11) deviennent

$$(13) \quad \alpha_1 \varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \alpha_2 \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} = \dots = \alpha_n \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n}.$$

En particulier, si l'on admet la généralité de la loi d'Avogadro et d'ampère, cas auquel le poids moléculaire ϖ_i du gaz i occupe toujours le volume $2V$ dans les conditions normales de température et de pression, l'atomicité α , définie comme nous l'avons fait, est toujours égale à 2, et les égalités (13) deviennent

$$(13 \text{ bis}) \quad \varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} = \dots = \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n}.$$

§ 3. — Énoncé d'une loi approchée.

C'est par analogie avec les égalités (13) que l'on peut énoncer la loi approchée suivante :

Un fluide, que nous désignerons par l'indice 0, et que, pour fixer les idées, nous nommerons *le dissolvant*, est mélangé, sous la pression Π et à température T , à d'autres corps que nous désignerons par les indices 1, 2, ..., n . Soient $M_0, M_1, M_2, \dots, M_n$, les masses des corps mélangés.

On peut trouver des constantes $I_1^0, I_2^0, \dots, I_n^0$, qui sont des nombres, entiers ou fractionnaires, SIMPLES, tels que l'on ait APPROXIMATIVEMENT

$$(14) \quad \frac{\varpi_1}{I_1^0} \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \frac{\varpi_2}{I_2^0} \frac{\partial F_0}{\partial M_2} = \dots = \frac{\varpi_n}{I_n^0} \frac{\partial F_0}{\partial M_n}.$$

La constante I_p^0 dépend seulement de la nature du corps p et de la nature du corps 0.

En vertu des relations générales

$$\frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i},$$

ces relations (14) peuvent encore s'écrire

$$(14 \text{ bis}) \quad \frac{\varpi_1}{I_1^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = \frac{\varpi_2}{I_2^0} \frac{\partial F_2}{\partial M_0} = \dots = \frac{\varpi_n}{I_n^0} \frac{\partial F_n}{\partial M_0}.$$

Dans le cas particulier où les constantes $I_1^0, I_2^0, \dots, I_n^0$ sont égales entre elles, on dit que les corps dissous 1, 2, ..., n , appartiennent à la même série par rapport au dissolvant 0. Si donc les corps 1, 2, ..., n appartiennent à la même série par rapport au dissolvant 0, on a

$$(15) \quad \varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} = \dots = \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n}.$$

En comparant les égalités (13) et (15), on voit que tous les corps susceptibles de se répandre dans un gaz parfait 0, à l'état de gaz parfaits de MÊME ATOMICITÉ appartiennent à une MÊME SÉRIE par rapport au gaz parfait 0.

Les égalités (15), qui caractérisent les divers corps d'une même série par rapport au dissolvant 0, sont susceptibles d'un énoncé intéressant.

Supposons que, laissant constante la masse M_0 du dissolvant, nous fassions varier les masses M_1, M_2, \dots, M_n , de telle sorte que la somme

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

demeure invariable. Quelle sera la variation subie par la fonction F_0 , la pression et la température demeurant constantes? Cette variation sera évidemment

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

ou bien, en désignant par λ la valeur commune, d'après les égalités (15), des quantités

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

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

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

$$\frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n} = C^{te}.$$

Nous pourrions donc, en donnant aux quantités

$$(16) \quad N_1 = \frac{M_1}{\varpi_1}, \quad N_2 = \frac{M_2}{\varpi_2}, \quad \dots, \quad N_n = \frac{M_n}{\varpi_n},$$

le nom de *nombre de molécules* des corps 1, 2, ..., n dissous dans la masse M_0 du dissolvant 0, dire que :

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

Nous pouvons, en particulier, faire tendre vers 0 les masses de tous les corps dissous 1, 2, ..., n , sauf un, en remplaçant le nombre de molécules censées soustraites de la dissolution par un nombre égal de

molécules du seul corps dissous que l'on conserve. Nous parvenons ainsi à la proposition suivante :

Avec un même dissolvant 0 formons n dissolutions contenant chacune un seul des corps 1, 2, ..., n, qui appartiennent à une MÊME SÉRIE par rapport à ce dissolvant.

Dans toutes ces dissolutions, la fonction potentielle du dissolvant aura la même valeur, si les concentrations de ces dissolutions sont entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous; ou, en d'autres termes, si, dans chacune de ces dissolutions, une même masse du dissolvant renferme un même nombre de molécules du corps dissous.

On pourrait, dans ces divers énoncés, supprimer la restriction que les corps 1, 2, ..., n, appartiennent à une même série, à la condition de remplacer les nombres de molécules N_1, N_2, \dots, N_n par les produits $I_1^0 N_1, I_2^0 N_2, \dots, I_n^0 N_n$; on aurait ainsi la proposition suivante :

Dans diverses dissolutions, obtenues en mélangeant à la même masse M_0 du corps 0 des masses différentes M_1, M_2, \dots, M_n des corps 1, 2, ..., n, la fonction potentielle du dissolvant aura la même valeur, si la somme

$$\frac{I_1^0 M_1}{\varpi_1} + \frac{I_2^0 M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{I_n^0 M_n}{\varpi_n}$$

a, en toutes ces dissolutions, la même valeur; ou, ce qui revient au même, si la somme

$$I_1^0 N_1 + I_2^0 N_2 + \dots + I_n^0 N_n$$

a, en toutes ces dissolutions, la même valeur.

En particulier, considérons n dissolutions; toutes ces dissolutions renferment la même masse M_0 du corps 0; la première renferme en outre et exclusivement une masse M_1 du corps 1, la seconde une masse M_2 du corps 2, ..., la n^e une masse M_n du corps n . En toutes ces dissolutions, la fonction potentielle du corps 0 aura la même valeur, si l'on a :

$$(17) \quad \frac{I_1^0 M_1}{\varpi_1} = \frac{I_2^0 M_2}{\varpi_2} = \dots = \frac{I_n^0 M_n}{\varpi_n}$$

ou

$$(18) \quad I_1^0 N_1 = I_2^0 N_2 = \dots = I_n^0 N_n.$$

Considérons trois corps a, b, c , miscibles entre eux. Prenons un mélange qui renferme des masses M_a, M_b, M_c de ces trois corps.

Dans ce mélange considérons successivement comme dissolvant

d'abord le corps a , puis le corps b , enfin le corps c . Nous serons amenés à écrire successivement les trois relations suivantes, qui représentent, dans le cas actuel, les égalités (14),

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_b}{I_b^a} \frac{\partial F_b}{\partial M_a} &= \frac{\sigma_c}{I_c^a} \frac{\partial F_c}{\partial M_a}, \\ \frac{\sigma_c}{I_c^b} \frac{\partial F_c}{\partial M_b} &= \frac{\sigma_a}{I_a^b} \frac{\partial F_a}{\partial M_b}, \\ \frac{\sigma_a}{I_a^c} \frac{\partial F_a}{\partial M_c} &= \frac{\sigma_b}{I_b^c} \frac{\partial F_b}{\partial M_c}. \end{aligned}$$

Si l'on observe que l'on a, quels que soient i et j ,

$$\frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i},$$

on trouve sans peine que les égalités précédentes entraînent la relation suivante

$$(19) \quad I_b^a I_c^a I_c^b = I_a^b I_c^a I_b^a.$$

Cette relation entraîne une conséquence importante :

Supposons que les deux corps b et c appartiennent à la même série par rapport au corps a considéré comme dissolvant; que les deux corps c et a appartiennent à une même série par rapport au corps b considéré comme dissolvant; les corps a et b appartiendront à une même série par rapport au corps c considéré comme dissolvant.

La première hypothèse se traduit, en effet, par l'égalité

$$I_b^a = I_c^a.$$

La seconde hypothèse se traduit par l'égalité

$$I_c^b = I_a^b.$$

L'égalité (19) devient alors

$$I_a^c = I_b^c,$$

ce qui équivaut au théorème énoncé.

D'après les recherches de M Raoult, dont il sera fait mention au Livre VII, Chapitre II, l'acide acétique et l'acide formique appartiennent à une même série par rapport à la benzine; la benzine et l'acide formique appartiennent à une même série par rapport à l'acide acétique;

donc l'acide acétique et la benzine doivent appartenir à une même série par rapport à l'acide formique ; c'est ce que confirment les expériences de M. Raoult.

§ 4. — *Application de la loi précédente aux phénomènes osmotiques.*

Prenons un dissolvant 0.

Avec ce dissolvant formons n dissolutions contenant chacune un des corps 1, 2, ..., n .

Supposons que les concentrations de ces dissolutions vérifient les égalités

$$(17 \text{ bis}) \quad \frac{I_1^0 s_1}{\varpi_1} = \frac{I_2^0 s_2}{\varpi_2} = \dots = \frac{I_n^0 s_n}{\varpi_n}.$$

Pour une même masse du dissolvant, ces dissolutions renfermeront respectivement des nombres N_1, N_2, \dots, N_n de molécules des corps 1, 2, ..., n , tels que l'on ait

$$(18) \quad I_1^0 N_1 = I_2^0 N_2 = \dots = I_n^0 N_n.$$

Dès lors, nous devons avoir, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent,

$$(20) \quad F_1(s_1, \Pi, T) = F_2(s_2, \Pi, T) = \dots = F_n(s_n, \Pi, T).$$

Supposons chacune de ces dissolutions séparée du dissolvant 0, pris à l'état de pureté, par un diaphragme perméable au dissolvant 0, mais imperméable au corps dissous. D'après la définition donnée au Chapitre II, § 1, nous pourrions dire que *les n dissolutions dont les concentrations vérifient les relations (17 bis) sont isotoniques entre elles sous toute pression et à toute température.*

En particulier, *si les corps 1, 2, ..., n , appartenant à une même série par rapport au corps 0, sont successivement dissous dans le corps 0, les n dissolutions obtenues seront isotoniques lorsque leurs concentrations seront respectivement proportionnelles aux poids moléculaires des corps dissous ; ou, en d'autres termes, lorsque l'unité de masse du dissolvant renfermera, en chacune d'elles, le même nombre de molécules du corps dissous.*

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

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

Le carbonate potassique, le sulfate potassique, le métaphosphate potassique, dissous dans l'eau, forment une troisième série.

Supposons que les corps 1 et 2 n'appartiennent pas à la même série par rapport au dissolvant 0.

Dans ce dissolvant formons deux dissolutions, l'une du corps 1, l'autre du corps 2. Ces deux dissolutions seront isotoniques, lorsque leurs concentrations vérifieront la relation

$$\frac{I_1^0 s_1}{\sigma_1} = \frac{I_2^0 s_2}{\sigma_2}.$$

La détermination des concentrations s_1 , s_2 , pour lesquelles les deux dissolutions sont isotoniques fera donc connaître le rapport $\frac{I_2^0}{I_1^0}$.

C'est ainsi que, des expériences de M. H. de Vries, on peut déduire les conséquences suivantes:

Le coefficient I_1 , relatif au chlorure de sodium dissous dans l'eau et aux corps de la même série, est *une fois et demie* plus grand que le coefficient I relatif au sucre de canne dissous dans l'eau et aux autres corps de la même série.

Le coefficient I , relatif au carbonate potassique dissous dans l'eau et

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

aux corps de la même série est *deux fois* plus grand que le coefficient I relatif au sucre de canne dissous dans l'eau.

§ 3. — *Emploi de la loi précédente pour l'étude de la constitution chimique des dissolutions.*

Si l'on suppose connue la valeur du coefficient I_p^0 pour tout corps p par rapport au dissolvant 0, on sera en mesure de discuter les hypothèses que l'on peut faire sur l'état chimique véritable des corps mélangés au dissolvant 0.

Donnons-en un exemple, pris parmi ceux que présente le plus souvent l'étude des solutions aqueuses :

Dans une masse M_0 d'eau on dissout une masse M_1 d'un sel ; on demande si ce sel demeure au sein de la dissolution dans l'état chimique qu'il présente hors de cette dissolution, ou bien s'il passe en totalité ou en partie à l'état d'hydrate.

Soient ϖ_0 le poids moléculaire de l'eau et ϖ_1 le poids moléculaire du sel dans l'état chimique où il se trouve hors de la dissolution. Supposons que la formule chimique de l'hydrate se présente comme formée par l'union de K_1 molécules du sel primitif avec K_0 molécules d'eau ; son poids moléculaire sera

$$\varpi_2 = K_0\varpi_0 + K_1\varpi_1.$$

Supposons qu'au sein de la dissolution une masse μ_1 de sel soit restée dans l'état primitif. Une masse $(M_1 - \mu_1)$ a passé à l'état d'hydrate et a fourni une masse

$$M_2 = \frac{K_0\varpi_0 + K_1\varpi_1}{K_1\varpi_1} (M_1 - \mu_1)$$

d'hydrate. La formation de cet hydrate a absorbé une masse

$$\frac{K_0\varpi_0}{K_1\varpi_1} (M_1 - \mu_1)$$

d'eau, en sorte que la dissolution renferme seulement une masse

$$M_0 - \frac{K_0\varpi_0}{K_1\varpi_1} (M_1 - \mu_1)$$

d'eau libre.

Ainsi, par unité de masse d'eau, la dissolution renferme une masse

$$s_1 = \frac{K_1 \varpi_1 \mu_1}{K_1 \varpi_1 M_0 - K_0 \varpi_0 (M_1 - \mu_1)}$$

du sel primitif et une masse

$$s_2 = \frac{(K_0 \varpi_0 + K_1 \varpi_1) (M_1 - \mu_1)}{K_1 \varpi_1 M_0 - K_0 \varpi_0 (M_1 - \mu_1)}$$

de l'hydrate.

Soient I_1^0, I_2^0 les coefficients relatifs au sel primitif et à l'hydrate dissous dans l'eau. Prenons, d'autre part, un corps α qui n'éprouve aucun changement d'état en se dissolvant dans l'eau. Soient ϖ_α le poids moléculaire de ce corps α et I_α^0 le coefficient relatif à ce corps dissous dans l'eau. Dans l'unité de masse d'eau, dissolvons ce corps α jusqu'à ce que la solution obtenue soit isotonique du mélange précédent, *caractère qui peut être constaté expérimentalement*. Lorsque cette isotonie aura lieu, la dissolution du corps α renfermera, par unité de masse d'eau, une masse s_α du corps dissous, telle que

$$\frac{I_1^0 s_1}{\varpi_1} + \frac{I_2^0 s_2}{\varpi_2} = \frac{I_\alpha^0 s_\alpha}{\varpi_\alpha}$$

Cette égalité peut s'écrire explicitement

$$\frac{I_1^0 K_1 \mu_1 + I_2^0 (M_1 - \mu_1)}{K_1 \varpi_1 M_0 - K_0 \varpi_0 (M_1 - \mu_1)} = \frac{I_\alpha^0 s_\alpha}{\varpi_\alpha}$$

On voit que si l'on connaît, d'une part, K_0, K_1 , c'est-à-dire la formule chimique de l'hydrate présumé, d'autre part les coefficients I_1^0, I_2^0, I_α^0 , on pourra, pour chaque valeur de $\frac{M_1}{M_0}$, déterminer la valeur correspondante de $\frac{\mu_1}{M_0}$ et, par conséquent, l'état chimique du sel dissous.

On voit, par cet exemple, que la connaissance des valeurs relatives des coefficients I pour tous les corps miscibles à un même dissolvant, permettrait de discuter les hypothèses que l'on peut formuler touchant la constitution chimique des dissolutions auxquelles ce dissolvant donne naissance. La détermination des coefficients I apparaît donc comme un problème essentiel de la statique chimique des dissolutions.

§ 6. — Relation entre les coefficients I et les coefficients isotoniques.

La valeur du coefficient I_p^0 dépend de la nature du dissolvant 0 et du corps dissous p ; elle ne dépend pas de la concentration de la dissolution que forment ces deux corps en se mélangeant entre eux. Lors donc que l'on veut déterminer la valeur du coefficient I_p^0 , on peut s'adresser aux propriétés d'une solution infiniment diluée du corps p dans le corps 0.

Avec un même dissolvant 0, formons n dissolutions infiniment diluées contenant respectivement l'un des corps 1, 2, ..., n . Soient s_1, s_2, \dots, s_n les concentrations de ces dissolutions. Si ces concentrations vérifient les égalités

$$(21) \quad \frac{I_1^0 s_1}{\sigma_1} = \frac{I_2^0 s_2}{\sigma_2} = \dots = \frac{I_n^0 s_n}{\sigma_n},$$

la fonction potentielle du dissolvant 0 doit avoir la même valeur en ces n dissolutions. Mais, d'autre part, d'après l'égalité (26) du Chapitre III, la fonction potentielle du dissolvant 0 prend, au sein de ces dissolutions, les valeurs respectives

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma \frac{i_1^0}{\sigma_1} s_1 T, \\ \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma \frac{i_2^0}{\sigma_2} s_2 T, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma \frac{i_n^0}{\sigma_n} s_n T, \end{array} \right.$$

$\Phi_0(\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du dissolvant pur, sous la pression Π , à la température T .

Pour que les quantités (22) soient égales entre elles, toutes les fois que les égalités (21) sont vérifiées, il faut et il suffit que l'on ait

$$\frac{i_1^0}{I_1^0} = \frac{i_2^0}{I_2^0} = \dots = \frac{i_n^0}{I_n^0}.$$

Si l'on conserve le même dissolvant 0, les valeurs des coefficients I_p^0 , relatifs aux divers corps p que l'on peut dissoudre dans le fluide 0, sont entre elles comme les valeurs des coefficients isotoniques i_p^0 des mêmes corps p par rapport au même dissolvant 0.

On peut donc écrire

$$(23) \quad I_p^0 = \lambda_0 i_p^0,$$

λ_0 dépendant uniquement de la nature du fluide 0.

§ 7. — *La série normale de M. J.-H. Van t'Hoff. — Égalité des coefficients I et des coefficients isotoniques.*

L'égalité (11) du Chapitre iv permet de déterminer la valeur du coefficient isotonique i_p^0 , qui convient à un corps donné p , infiniment dilué dans un dissolvant donné 0, lorsque l'on connaît la pression osmotique relative à la dissolution étendue ainsi formée ; d'autres méthodes, fondées soit sur l'étude de la congélation, soit sur l'étude de la vaporisation du dissolvant, fournissent, comme nous le verrons plus tard, la valeur du coefficient isotonique relatif à un corps mêlé à ce dissolvant ; les résultats concordants de ces diverses méthodes donnent lieu à quelques remarques sur lesquelles il importe d'arrêter un instant notre attention.

Occupons-nous, tout d'abord, des *solutions aqueuses*.

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

$$s = 0,01.$$

Chacune de ces déterminations fournit une valeur du coefficient isotonique relatif au sucre de canne dissous dans l'eau. Voici le tableau des valeurs ainsi obtenues pour ce coefficient :

T	P (en mm. de mercure)	i
279°,8	505	1
286,7	525	1,01
287,2	510	0,99
287,5	520	1
295	518	1,03
305	544	0,99
309	567	1,01

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

On voit que, pour le sucre de canne dissous dans l'eau, la valeur du coefficient isotonique i est extrêmement voisine de 1.

Admettons cette valeur $i = 1$. Supposons que, dans l'égalité (23), l'indice 0 se rapporte à l'eau, et l'indice p au sucre de canne; l'égalité (23) deviendra

$$\lambda_0 = I_p^0.$$

Or I_p^0 est, par hypothèse, un nombre simple. Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

La constante λ_0 relative à l'eau est un nombre simple que l'égalité (23) permet de transformer en la suivante :

Les coefficients I_p^0 relatifs aux divers corps dissous dans l'eau s'obtiennent en multipliant par un même nombre simple les coefficients isotoniques correspondants i_p^0 .

Mais si nous nous reportons à la définition des coefficients I_p^0 , donnée au § 3, nous voyons sans peine qu'il est loisible de multiplier ou de diviser par un même nombre simple tous les coefficients I_p^0 relatifs aux divers corps dissous dans un même dissolvant, l'eau, par exemple; dès lors nous sommes en droit d'énoncer la proposition suivante :

Pour tout corps p dissous dans l'eau, on peut substituer au coefficient I_p^0 le coefficient isotonique correspondant i_p^0 .

Cette proposition entraîne d'ailleurs cette autre :

Les coefficients isotoniques de tous les corps dissous dans l'eau sont des nombres simples.

Lorsque l'expérience fournira, pour le coefficient isotonique d'un corps dissous dans l'eau, une valeur compliquée, on supposera que ce corps a éprouvé, au sein de l'eau, quelque transformation chimique (dissociation, hydratation, etc.).

Parmi les valeurs simples, il en est une qui est particulièrement digne de remarque : c'est la valeur 1; nous avons vu qu'elle convenait au coefficient isotonique de la solution aqueuse du sucre de canne; mais cette valeur ne convient pas seulement au sucre de canne; elle convient encore aux autres corps, très nombreux, qui, en solution aqueuse, appartiennent à la même série que le sucre de canne; M. Raoult et M. J.-H. Van t'Hoff ont proposé de dire que ces corps constituent la *série normale par rapport à l'eau prise comme dissolvant*.

Cette valeur remarquable du coefficient isotonique, $i = 1$, ne convient pas seulement à un grand nombre de solutions aqueuses; il résulte des recherches de M. Raoult que cette valeur du coefficient isotonique convient à la grande majorité des dissolutions effectuées dans l'alcool,

l'éther, l'acide acétique, l'acide formique, la benzine ; aussi M. Raoult et M. J.-H. Van t'Hoff ont-ils posé la convention suivante :

Lorsque le coefficient isotonique i_p^0 , relatif à la solution diluée du corps p dans le corps 0 , est égal à 1, on dit que le corps p appartient à la série normale par rapport au dissolvant 0 .

On peut regarder la proposition suivante comme vérifiée par l'ensemble des déterminations faites jusqu'ici :

Quel que soit le dissolvant 0 , il existe des corps qui appartiennent à la série normale par rapport à ce dissolvant.

Cette loi entraîne des conséquences importantes ; si, en effet, nous répétons, au sujet de chaque dissolvant 0 , des considérations analogues à celles que nous avons développées au sujet de l'eau pure prise comme dissolvant, nous serons amenés à énoncer les deux propositions suivantes :

Quels que soient le dissolvant 0 et le corps dissous p , on peut prendre pour valeur du coefficient I_p^0 la valeur du coefficient isotonique i_p^0 .

Quels que soient le dissolvant 0 et le corps dissous p , le coefficient isotonique i_p^0 est un nombre simple.

Lorsque l'expérience donnera pour i_p^0 une valeur qui n'est pas simple, on admettra que la constitution véritable du mélange diffère de sa constitution apparente.

§ 8. — *Les fonctions potentielles thermodynamiques des corps qui forment une solution infiniment diluée.*

Nous avons vu, au § 1, que l'on pouvait discuter et comparer à l'expérience une hypothèse touchant la composition vraie d'un mélange, si l'on connaissait la forme analytique des dérivées partielles des fonctions potentielles thermodynamiques de ces divers corps par rapport aux masses des divers corps qui sont censés former ce mélange.

Les considérations précédentes nous ont fait faire un grand pas vers la découverte de cette forme analytique ; nous pouvons en effet établir la proposition suivante :

Considérons une dissolution infiniment diluée, formée RÉELLEMENT des corps 1, 2, ..., n, mêlés au dissolvant 0 ; supposons que l'on connaisse le coefficient isotonique qui convient à chacun des corps 0, 1, 2, ..., n par rapport à chaque autre considéré comme dissolvant ; on connaît la forme des dérivées partielles par rapport à M_0, M_1, \dots, M_n

des fonctions potentielles thermodynamiques F_0, F_1, \dots, F_n des corps 0, 1, 2, ..., n au sein du mélange.

Tout d'abord, l'égalité (26) du Chapitre III, jointe aux égalités (1) et (3) du même Chapitre, donne

$$(24) \quad F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma \frac{\frac{i_1^0}{\sigma_1} M_1 + \frac{i_2^0}{\sigma_2} M_2 + \dots + \frac{i_n^0}{\sigma_n} M_n}{M_0} T.$$

Cette formule fait connaître, par simple différentiation,

$$\frac{\partial F_0}{\partial M_0}, \quad \frac{\partial F_0}{\partial M_1}, \quad \frac{\partial F_0}{\partial M_2}, \quad \dots, \quad \frac{\partial F_0}{\partial M_n}.$$

Voyons maintenant comment sont déterminées les dérivées partielles de la fonction F_1 .

L'identité

$$\frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \frac{\partial F_1}{\partial M_0},$$

qui résulte de la définition des fonctions F_0, F_1 (Chapitre I, § 2), permet de déduire de l'égalité (24) la formule suivante

$$(25) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = - \frac{2R\sigma T}{M_0} \frac{i_1^0}{\sigma_1}.$$

Les égalités (14), appliquées au cas où le corps 1 est regardé comme dissolvant, donnent

$$\frac{\sigma_0}{I_1^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = \frac{\sigma_2}{I_2^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = \dots = \frac{\sigma_n}{I_n^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_n}.$$

Les considérations développées au paragraphe précédent permettent de substituer, dans ces égalités, aux coefficients I_i^0 les coefficients i_i^0 correspondants; ces égalités peuvent donc s'écrire :

$$\frac{\sigma_0}{i_1^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = \frac{\sigma_2}{i_2^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = \dots = \frac{\sigma_n}{i_n^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_n}.$$

Jointes à l'égalité (25), elles donnent les formules

$$(26) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = - \frac{2R\sigma T}{M_0} \frac{i_1^0 i_2^0 \sigma_0}{i_1^0 \sigma_1 \sigma_2}, \\ \dots \\ \frac{\partial F_1}{\partial M_n} = - \frac{2R\sigma T}{M_0} \frac{i_1^0 i_n^0 \sigma_0}{i_1^0 \sigma_1 \sigma_n}. \end{cases}$$

Reste à déterminer $\frac{\partial F_1}{\partial M_1}$; dans ce but, faisons usage de l'identité [Chapitre 1, égalité (3)]

$$M_0 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + \dots + M_n \frac{\partial F_1}{\partial M_n} = 0.$$

Jointe aux égalités (25) et (26), elle donnera la formule

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_1} = \frac{2R\sigma T}{M_1} \frac{i_0^1 \sigma_0}{i_1^1 \sigma_1} M_0 + \frac{i_2^1}{\sigma_2} M_2 + \dots + \frac{i_n^1}{\sigma_n} M_n.$$

Comme M_1, M_2, \dots, M_n ont des valeurs très petites par rapport à M_0 , cette quantité est infinie pour une solution infiniment diluée; sans en altérer le terme principal, qui nous intéresse seul ici, on peut l'écrire

$$(27) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} = \frac{2R\sigma T}{M_1} \frac{i_1^0}{\sigma_1}.$$

Les formules (24), (25), (26), (27) justifient la proposition énoncée.

Rapprochons ces formules de celles que l'on obtiendrait dans le cas où les corps mélangés seraient des gaz parfaits. Si les gaz parfaits 1, 2, ..., n sont extrêmement dilués dans le gaz parfait 0, on a, en vertu des égalités (11) du Chapitre 1,

$$(28) \quad F_0 = \Phi_0(p, T) - R \frac{\Sigma_1 M_1 + \Sigma_2 M_2 + \dots + \Sigma_n M_n}{M_0} T,$$

$$(29) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = - \frac{RT}{M_0} \Sigma_1,$$

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = - \frac{RT}{M_0} \frac{\Sigma_1 \Sigma_2}{\Sigma_0}, \\ \dots \\ \frac{\partial F_1}{\partial M_n} = - \frac{RT}{M_0} \frac{\Sigma_1 \Sigma_n}{\Sigma_0}, \end{array} \right.$$

$$(31) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} = \frac{RT}{M_1} \Sigma_1,$$

les termes négligés au second membre de chacune de ces égalités étant, pour un mélange infiniment dilué, infiniment petits par rapport aux termes conservés.

Soient $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ les atomicités des gaz 0, 1, 2, ..., n. On

a [Tome II, p. 237, égalités (2)]

$$\Sigma_0 = \frac{4\sigma}{\alpha_0 \varpi_0}, \quad \Sigma_1 = \frac{4\sigma}{\alpha_1 \varpi_1}, \quad \Sigma_2 = \frac{4\sigma}{\alpha_2 \varpi_2}, \quad \dots, \quad \Sigma_n = \frac{4\sigma}{\alpha_n \varpi_n}$$

et les égalités précédentes deviennent

$$(28 \text{ bis}) \quad F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - 4R\sigma \frac{\frac{M_1}{\alpha_1 \varpi_1} + \frac{M_2}{\alpha_2 \varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\alpha_n \varpi_n}}{M_0} T,$$

$$(29 \text{ bis}) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = - \frac{4R\sigma T}{M_0} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1},$$

$$(30 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = - \frac{4R\sigma T}{M_0} \frac{\alpha_0 \varpi_0}{\alpha_1 \varpi_1 \alpha_2 \varpi_2}, \\ \dots \\ \frac{\partial F_1}{\partial M_n} = - \frac{4R\sigma T}{M_0} \frac{\alpha_0 \varpi_0}{\alpha_1 \varpi_1 \alpha_n \varpi_n}, \end{array} \right.$$

$$(31 \text{ bis}) \quad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} = \frac{4R\sigma T}{M_1} \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1}.$$

Si l'on compare les formules (28 bis), (29 bis), (30 bis), (31 bis), on arrive à cette conclusion à laquelle nous étions déjà parvenus, au Chapitre III, pour le cas particulier de la fonction potentielle F_0 du dissolvant :

Les formules relatives à un mélange très dilué de substances quelconques donnent, comme cas particulier, les formules relatives à un mélange très dilué de gaz parfaits, pourvu que l'on attribue à tout gaz parfait p , dissous dans un autre gaz parfait q , un coefficient isotonique i_p^q donné par la formule

$$(32) \quad i_p^q = \frac{2}{\alpha_p}$$

où α_p est l'atomicité du gaz p .

Considérons la fonction

$$(33) \quad F_1 = \varphi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_1^0}{\varpi_1} T \log \frac{\frac{i_0^1 M_0}{\varpi_0} + \frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{i_2^1 M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{i_n^1 M_n}{\varpi_n}}{\frac{M_1}{\varpi_1}}.$$

Nous observerons aisément :

1° Que les dérivées partielles de cette fonction par rapport à $M_0, M_2, \dots, M_n, M_1$ ont respectivement, pour terme principal, le second membre de l'une des égalités (25), (26), (27) ;

2° Que par la substitution indiquée en l'égalité (32) cette fonction prend la forme de la fonction potentielle du corps 1 au sein d'un mélange des $(n + 1)$ gaz parfaits 0, 1, 2, ..., n .

Il n'y a donc pas contradiction à admettre l'hypothèse suivante :

Si des corps 1, 2, ..., n sont mélangés au dissolvant 0 de manière à former une solution infiniment étendue, la fonction potentielle thermodynamique du corps 1 au sein de cette solution est donnée par la formule (33).

Il importe de remarquer que cette proposition ne découle, en aucune façon, d'une manière nécessaire des considérations qui précèdent et constitue réellement une hypothèse nouvelle.

Par les égalités (24) et (33) nous voyons que, si les corps 1, 2, ..., n , sont mêlés au dissolvant 0 pour former une solution infiniment étendue, nous connaissons la forme analytique des fonctions potentielles thermodynamiques des corps 0, 1, 2, ..., n , au sein de ce mélange ; cette forme est donnée par les égalités

$$\begin{aligned}
 \text{(I)} \quad F_0 &= \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma T \frac{\frac{i_1^0}{\omega_1} M_1 + \frac{i_2^0}{\omega_2} M_2 + \dots + \frac{i_n^0}{\omega_n} M_n}{M_0}, \\
 \text{(II)} \quad \left\{ \begin{aligned}
 F_1 &= \varphi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_1^0}{\omega_1} T \log \frac{\frac{i_0^1 M_0}{\omega_0} + \frac{M_1}{\omega_1} + \frac{i_2^1 M_2}{\omega_2} + \dots + \frac{i_n^1 M_n}{\omega_n}}{\frac{M_1}{\omega_1}}, \\
 F_2 &= \varphi_2(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_2^0}{\omega_2} T \log \frac{\frac{i_0^2 M_0}{\omega_0} + \frac{i_1^2 M_1}{\omega_1} + \frac{M_2}{\omega_2} + \dots + \frac{i_n^2 M_n}{\omega_n}}{\frac{M_2}{\omega_2}}, \\
 &\dots \dots \dots \\
 F_n &= \varphi_n(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_n^0}{\omega_n} T \log \frac{\frac{i_0^n M_0}{\omega_0} + \frac{i_1^n M_1}{\omega_1} + \frac{i_2^n M_2}{\omega_2} + \dots + \frac{M_n}{\omega_n}}{\frac{M_n}{\omega_n}}.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Mais, tandis que la formule (I) découle des hypothèses incontestables énoncées au Chapitre III, les formules (II) découlent de l'hypothèse beaucoup plus arbitraire que nous venons d'énoncer.

On emploie souvent les formules (I) et (II) sous une forme un peu différente ; si l'on désigne par

$$N_0 = \frac{M_0}{\omega_0}, \quad N_1 = \frac{M_1}{\omega_1}, \quad N_2 = \frac{M_2}{\omega_2}, \quad \dots, \quad N_n = \frac{M_n}{\omega_n},$$

les nombres de molécules des corps 0, 1, 2, ..., n que renferme le mélange, ces formules deviennent

$$\begin{aligned}
 \text{(I bis)} \quad & F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\sigma_0} T \frac{i_1^0 N_1 + i_2^0 N_2 + \dots + i_n^0 N_n}{N_0}, \\
 \text{(II bis)} \quad & \left\{ \begin{aligned}
 F_1 &= \varphi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_1^0}{\sigma_1} T \log \frac{i_1^1 N_0 + N_1 + i_2^1 N_2 + \dots + i_n^1 N_n}{N_1}, \\
 F_2 &= \varphi_2(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_2^0}{\sigma_2} T \log \frac{i_2^2 N_0 + i_1^2 N_1 + N_2 + \dots + i_n^2 N_n}{N_2}, \\
 &\dots \dots \dots \\
 F_n &= \varphi_n(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_n^0}{\sigma_n} T \log \frac{i_n^n N_0 + i_1^n N_1 + i_2^n N_2 + \dots + N_n}{N_n}.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

§ 9. — *L'hypothèse de M. Svante Arrhenius.*

La proposition énoncée au commencement du paragraphe précédent semble nous fournir le moyen de comparer à l'expérience une hypothèse quelconque touchant la constitution d'une solution infiniment diluée; elle suppose seulement, en effet, que l'on connaisse les coefficients isotoniques des corps mélangés pris deux à deux, et l'on a des moyens qui permettent, dans certains cas tout au moins, de déterminer expérimentalement ces coefficients.

En réalité, la restriction en question, si elle n'était levée par quelque hypothèse, rendrait illusoire la portée de la proposition sur laquelle elle pèse.

Imaginons, en effet, que l'on ait formé une solution très diluée du corps 1 dans le corps 0 et que, par une mesure de pression osmotique ou par quelqu'un des procédés que nous aurons, par la suite, occasion d'indiquer, on ait mesuré le coefficient isotonique relatif à cette dissolution.

Rien, dans les méthodes de mesure dont il s'agit, n'implique aucune hypothèse sur la constitution réelle de la dissolution; rien non plus ne nous renseigne au sujet de cette constitution.

Or toutes les formules du présent Chapitre supposent, lorsque le symbole i_y^x y figure, qu'il s'agit du coefficient isotonique d'une dissolution formée réellement par une certaine masse du corps 1 et une certaine masse du corps 0, ainsi que nous avons eu soin de l'indiquer d'une manière précise au commencement du § 2. Par conséquent, pour que nous puissions, dans les formules précédentes, remplacer le sym-

bole i_1^0 par la valeur qu'a fournie une mesure faite au moyen d'une certaine solution du corps 1 dans le corps 0, il est indispensable d'admettre que cette solution est véritablement formée des deux corps 0 et 1.

En résumé, pour comparer à l'expérience une hypothèse quelconque sur la constitution véritable d'une dissolution, il faut connaître la valeur numérique de certains coefficients isotoniques; et, pour déterminer expérimentalement la valeur de ces coefficients, il faut faire des hypothèses touchant la constitution véritable de certaines dissolutions. Il y a évidemment là cercle vicieux, à moins que nous n'ayons par ailleurs quelque moyen de décider si la constitution véritable d'une dissolution dont on mesure le coefficient isotonique est identique à sa constitution apparente.

Les hypothèses précédentes nous fournissent, il est vrai, un premier renseignement; d'après ces hypothèses, tout coefficient isotonique véritable doit être un nombre simple; par conséquent, chaque fois qu'une mesure de coefficient isotonique nous fournit un nombre qui n'est pas simple, nous devons admettre que la constitution vraie de la dissolution sur laquelle la mesure a porté diffère de sa constitution apparente.

Mais cette remarque ne peut suffire à rompre, dans tous les cas, le cercle vicieux dont nous venons de parler; il résulte, en effet, des hypothèses mêmes développées dans ce Chapitre, qu'une mesure de coefficient isotonique peut fournir un nombre simple, bien que la constitution vraie de la dissolution sur laquelle on a opéré ne soit pas identique à sa constitution apparente.

Montrons-le par un exemple :

Une dissolution très étendue est formée *en apparence* d'une masse M_1 d'un corps 1 dissous dans une masse très grande M_0 du dissolvant 0. La concentration apparente de la dissolution est

$$\frac{M_1}{M_0} = s_1.$$

D'après la formule (26) du Chapitre III *qui*, comme toutes les formules du Chapitre III, *est également vraie*, que l'on considère la constitution apparente de la dissolution ou la constitution vraie, la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant 0 a pour valeur

$$(34) \quad F_0 = \Phi_0 (H, T) - \frac{2R\sigma}{\omega_1} Ts_1 i_1^0.$$

C'est de cette formule qu'il est fait usage pour justifier les divers procédés de mesure de i_1^0 ; la valeur de i_1^0 qui y figure est donc la valeur apparente que fourniront les diverses méthodes de mesure des coefficients isotoniques.

Imaginons, maintenant, que la constitution vraie de la dissolution diffère de la constitution apparente, et cela de la manière suivante : le corps 1 se décompose entièrement, au sein de la dissolution, en deux autres corps α , β ; les poids moléculaires respectifs de ces deux corps sont ω_α , ω_β ; 1 molécule du corps 1 fournit a molécules du corps α et b molécules du corps β .

L'égalité (26) du Chapitre III nous donnera

$$(35) \quad F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma T \left(\frac{i_\alpha^0 s_\alpha}{\omega_\alpha} + \frac{i_\beta^0 s_\beta}{\omega_\beta} \right).$$

Mais on a visiblement

$$s_\alpha = \frac{a\omega_\alpha}{\omega_1} s_1, \quad s_\beta = \frac{b\omega_\beta}{\omega_1} s_1,$$

en sorte que l'égalité (35) peut s'écrire

$$(36) \quad F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\omega_1} s_1 T (ai_\alpha^0 + bi_\beta^0).$$

En identifiant les expressions (34) et (36) de F_0 , on trouve

$$(37) \quad i_1^0 = ai_\alpha^0 + bi_\beta^0.$$

Telle est la relation qui existe entre le coefficient isotonique apparent i_1^0 et les coefficients isotoniques vrais i_α^0 , i_β^0 ; les nombres a , b , i_α^0 , i_β^0 étant des nombres simples, i_1^0 sera encore, en général, un nombre simple.

Prenons un exemple qui se rencontre fréquemment dans les théories sur la constitution chimique des dissolutions et qui est caractérisé de la manière suivante :

1° Les corps α , β , appartiennent, par rapport au corps 0, à la série normale

$$i_\alpha^0 = 1, \quad i_\beta^0 = 1.$$

2° Une molécule du corps 1 fournit une molécule de chacun des corps α et β :

$$a = 1, \quad b = 1.$$

L'égalité (37) donnera alors

$$i_p^0 = 2.$$

Cet exemple justifie complètement la proposition suivante :

Lorsque la détermination expérimentale d'un coefficient isotonique fournit un nombre qui n'est pas simple, les hypothèses précédentes permettent d'affirmer que la constitution réelle de la dissolution sur laquelle a porté la détermination diffère de la constitution apparente ; mais, lorsque le nombre obtenu est simple, elles ne permettent pas d'affirmer que la constitution réelle de la dissolution étudiée est identique à la constitution apparente.

La difficulté sur laquelle nous venons d'insister disparaît si, aux hypothèses déjà faites, on joint l'hypothèse nouvelle dont nous allons maintenant nous occuper.

M. J.-H. van t'Hoff a énoncé⁽¹⁾ la proposition suivante, résumé de la discussion de très nombreuses expériences :

Pour la grande majorité des mélanges, le coefficient isotonique est égal à 1.

Mais de très nombreux mélanges échappent à cette règle ; de ce nombre sont, par exemple, la plupart des dissolutions des sels dans l'eau et, plus généralement, des mélanges liquides qui conduisent l'électricité par électrolyse ; M. Svante Arrhenius a été conduit, comme nous le verrons tout à l'heure, à regarder ces exceptions comme des exceptions apparentes et à formuler⁽²⁾ l'hypothèse générale que voici :

HYPOTHÈSE DE SVANTE ARRHENIUS. — *Toutes les fois que le corps p est VÉRITABLEMENT mélangé au corps 0, de manière à former en celui-ci une solution infiniment diluée, le coefficient isotonique i_p^0 relatif à cette dissolution est égal à 1. Lorsque l'expérience donne une valeur différente de 1 pour le coefficient isotonique i_p^0 d'une dissolution formée EN APPARENCE du corps p dilué dans le corps 0, on peut affirmer que la composition VÉRITABLE de la dissolution diffère de sa composition APPARENTE.*

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

Toute dissolution véritable d'un corps p dans un dissolvant 0, appar-

(1) J.-H. VAN T'HOFF, *Une propriété de la matière diluée*, p. 43. Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Suède, le 14 octobre 1885 (*Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, Bandet, XXI, n° 17 ; 1886).

(2) SVANTE ARRHENIUS, *Ueber die Dissociation der in Wasser gelosten Stoffe*. Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Suède, le 8 juin et le 8 novembre 1887 (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. I, p. 631 ; 1887).

tient, par rapport à ce dissolvant, à une même série qui est la série normale.

M. J.-H. Van t'Hoff a donné à cette hypothèse le nom de LOI D'AVOGADRO ET D'AMPÈRE POUR LES SOLUTIONS DILUÉES.

L'hypothèse précédente conduit, en effet, à poser

$$i_p^0 = 1,$$

même dans le cas où le corps 0 est un gaz parfait et où le corps p est également un gaz parfait dilué dans le premier; or nous avons vu [Chapitre III, égalités (34)] que l'on avait, dans ce cas,

$$i_p^0 = \frac{2}{\alpha_p},$$

α_p étant l'atomicité du gaz p . L'hypothèse précédente exige donc que l'on ait, pour tout gaz parfait p ,

$$\alpha_p = 2,$$

ce qui est l'expression de la loi d'Avogadro et d'Ampère (Tome II, p. 239). Ainsi l'hypothèse de M. Svante Arrhenius implique, à titre de conséquence particulière, l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.

Si l'on égale à 1 tous les coefficients isotoniques i_p^0 , les formules (I), (II), (I bis), (II bis) deviennent

$$(III) \quad F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - 2R\sigma T \frac{\frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n}}{M_0},$$

$$(IV) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_1 = \varphi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_1} T \log \frac{\frac{M_0}{\varpi_0} + \frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n}}{\frac{M_1}{\varpi_1}} \\ F_2 = \varphi_2(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_2} T \log \frac{\frac{M_0}{\varpi_0} + \frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n}}{\frac{M_2}{\varpi_2}} \\ \dots \\ F_n = \varphi_n(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_n} T \log \frac{\frac{M_0}{\varpi_0} + \frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \dots + \frac{M_n}{\varpi_n}}{\frac{M_n}{\varpi_n}} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 \text{(III bis)} \quad & F_0 = \Phi_0(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_0} T \frac{N_1 + N_2 + \dots + N_n}{N_0}, \\
 \text{(IV bis)} \quad & \left\{ \begin{aligned}
 F_1 &= \varphi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_1} T \log \frac{N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_n}{N_1}, \\
 F_2 &= \varphi_2(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_2} T \log \frac{N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_n}{N_2}, \\
 &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\
 F_n &= \varphi_n(\Pi, T) - \frac{2R\sigma}{\varpi_n} T \log \frac{N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_n}{N_n}.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Ces formules sont dues à M. Ed. Riecke (1), complétant un travail antérieur de M. Max Planck (2).

Or les formules (I), (II), (I bis), (II bis) s'appliquaient au cas où les corps 1, 2, ..., n étaient n gaz parfaits extrêmement dilués dans un même gaz parfait 0, à la condition de faire, dans toutes ces formules, la substitution

$$(32) \quad i_p^q = \frac{2}{\alpha_p},$$

qui devient, pour les formules (III), (IV), (III bis), (IV bis), où toutes les quantités i_p^q ont pris la valeur 1,

$$\alpha_p = 2.$$

D'où la conclusion suivante :

Les formules (III), (IV), (III bis), (IV bis) s'appliquent au cas où les corps 1, 2, ..., n sont n gaz parfaits extrêmement dilués dans un même gaz parfait 0, à la condition que tous ces gaz parfaits soient soumis à la loi d'Avogadro et d'Ampère.

L'hypothèse de M. Svante Arrhenius présente donc, avec l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, les plus étroites relations.

Il existe, en outre, une grande analogie entre les méthodes qui permettent d'expliquer les faits qui semblent contredire ces hypothèses.

On ne peut admettre la généralité de la loi d'Avogadro et d'Ampère sans être contraint de faire certaines suppositions sur l'état chimique de plusieurs corps gazeux ; ainsi on est contraint de supposer que la molécule de mercure, la molécule de phosphore, sont représentées par les formules Hg, P⁴, et non par les formules Hg², P².

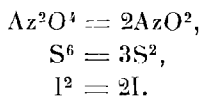
(1) ED. RIECKE, *Göttinger Nachrichten*, 1890, n° 14.

(2) MAX PLANCK, *Wiedemann's Annalen*, t. XXXII, p. 485 ; 1887.

On ne peut regarder la transformation de l'oxygène en ozone comme un changement allotropique de nature indéterminée ; on est contraint d'admettre que ce changement est une polymérisation, qu'il correspond à un changement de formule chimique, selon l'équation



Les variations que la température impose aux densités de vapeur du peroxyde d'azote, du soufre, de l'iode, doivent s'interpréter comme des changements d'état chimique qu'expriment les équations



On est tenu de supposer que les vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque, d'hydrate de chloral, renferment non ces corps, mais les produits de leur dissociation.

Au reste, beaucoup de ces suppositions ont reçu, par ailleurs, d'importantes confirmations.

De même, nous l'avons dit, toutes les fois que l'étude expérimentale de la solution obtenue en diluant extrêmement un corps p dans un autre corps 0 fournira une valeur différente de 1 pour le coefficient isotonique i_p^0 , on attribuera par hypothèse au mélange une constitution véritable différente de sa constitution apparente.

Ayant imaginé, pour un semblable mélange, une constitution que l'on regarde comme la véritable constitution de ce mélange, et acceptant, d'ailleurs, l'hypothèse de M. Svante Arrhenius, comment reconnaitra-t-on que cette constitution s'accorde avec la valeur apparente du coefficient i_p^0 , valeur fournie par l'expérience ?

Soient

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_\alpha = m_\alpha (M_0, M_p, \Pi, T), \\ \mu_\beta = m_\beta (M_0, M_p, \Pi, T), \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_\lambda = m_\lambda (M_0, M_p, \Pi, T) \end{array} \right.$$

les équations qui sont censées représenter la composition véritable du mélange en équilibre ; supposons, d'ailleurs, que cette composition véritable définisse, comme la composition apparente, une dissolution extrêmement diluée, l'une des masses $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots, \mu_\lambda$, — soit μ_α — étant extrêmement grande par rapport aux autres.

Par un raisonnement semblable à celui qui a fourni l'égalité (8), nous aurons

$$(39) \frac{\partial F_0}{\partial M_p} = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_0} \left[\frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\beta} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_p} - \frac{\mu_\beta}{\mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} \right) + \dots + \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} \right) \right] \\ + \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_0} \left[\frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\alpha} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} - \frac{\mu_\alpha}{\mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_p} \right) + \dots + \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_p} \right) \right] \\ + \dots \\ + \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_0} \left[\frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\alpha} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} - \frac{\mu_\alpha}{\mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} \right) + \dots + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_x} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial M_p} - \frac{\mu_x}{\mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} \right) \right].$$

Mais, en premier lieu, l'égalité (I), qui, comme toutes les égalités établies au Chapitre III, s'applique aussi bien à la composition apparente d'une dissolution qu'à sa composition véritable, donne

$$(40) \quad \frac{\partial F_0}{\partial M_p} = - \frac{2R\sigma T}{\omega_p M_p} i_p^p,$$

D'autre part, moyennant l'hypothèse de M. Svante Arrhenius, l'égalité (25) donne, avec la notation employée ici pour désigner la composition véritable du mélange, les égalités

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\beta} = \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\alpha} = - \frac{2R\sigma T}{\mu_\alpha} \frac{1}{\omega_\beta}, \\ \dots \\ \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mu_\lambda} = \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_\alpha} = - \frac{2R\sigma T}{\mu_\alpha} \frac{1}{\omega_\lambda}, \end{array} \right.$$

tandis que, moyennant la même hypothèse et la même notation, les égalités (26) donnent les égalités

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_\beta}{\partial \mu_\gamma} = - \frac{2R\sigma T}{\mu_\alpha} \frac{\omega_\alpha}{\omega_\beta \omega_\gamma}, \\ \dots \\ \frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu_x} = - \frac{2R\sigma T}{\mu_\alpha} \frac{\omega_\alpha}{\omega_x \omega_\lambda}. \end{array} \right.$$

Moyennant les égalités (40), (41), 42, l'égalité (39) devient :

$$(43) \quad i_0^p - \frac{\omega_p M_0}{\mu_\alpha} \left\{ \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_0} \left[\frac{1}{\omega_\beta} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_p} - \frac{\mu_\beta}{\mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} \right) + \dots + \frac{1}{\omega_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} \right) \right] \right. \\ + \frac{\omega_\alpha}{\omega_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_0} \left[\frac{1}{\omega_\alpha} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} - \frac{\mu_\alpha}{\mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_p} \right) + \dots + \frac{1}{\omega_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\beta} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial M_p} \right) \right] \\ + \dots \\ + \left. \frac{\omega_\alpha}{\omega_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_0} \left[\frac{1}{\omega_\alpha} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial M_p} - \frac{\mu_\alpha}{\mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} \right) + \dots + \frac{1}{\omega_\lambda} \left(\frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} - \frac{\mu_\lambda}{\mu_\lambda} \frac{\partial \mu_\lambda}{\partial M_p} \right) \right] \right\}.$$

Le second membre de cette égalité pourra être calculé si l'on se donne les équations (38). Il devra, si ces équations représentent une hypothèse acceptable sur la constitution véritable du mélange, être égal à la valeur du premier membre fournie par l'expérience.

Il est, en général, très aisé d'appliquer la formule (43); appliquons-la à l'exemple traité au commencement de ce paragraphe : le corps α est le corps 0 inaltéré; le corps p se dédouble totalement en deux autres corps, β et γ ; une molécule du corps p fournit b molécules du corps β et c molécules du corps γ ; les équations (38) sont ici

$$\begin{aligned}\mu_{\alpha} &= M_0, \\ \mu_{\beta} &= \frac{b\omega_{\beta}}{\omega_p} M_p, \\ \mu_{\gamma} &= \frac{c\omega_{\gamma}}{\omega_p} M_p.\end{aligned}$$

L'égalité (43) donne alors

$$i_p^0 = b + c.$$

C'est le résultat auquel aurait conduit l'analyse directe indiquée au début de ce paragraphe.

Si l'on veut justifier l'hypothèse de Svante Arrhenius, voici comment on devra opérer :

On attribuera aux dissolutions qui semblent ne pas appartenir à la série normale une constitution véritable *qui soit vraisemblable par ailleurs*; on calculera, par la méthode précédente, la valeur apparente du coefficient isotonique i_p^0 , qui convient à cette dissolution; la valeur ainsi obtenue devra être voisine de celle que l'expérience fournit.

Il importe, disons-nous, que cette constitution hypothétique soit vraisemblable par ailleurs; il est clair, en effet, que si on l'imaginait dans le seul but de mettre l'hypothèse de M. Svante Arrhenius d'accord avec l'expérience, le calcul en question ne conférerait à cette hypothèse aucune probabilité.

C'est par cette voie que M. Svante Arrhenius a cherché à établir la légitimité de l'hypothèse qui nous occupe. Il avait été conduit ⁽¹⁾, par l'étude de la conductibilité électrique des électrolytes, à attribuer une constitution chimique particulière aux dissolutions qui renferment de tels électrolytes; il avait été amené à regarder ces corps comme disso-

(1) SVANTE ARRHENIUS, *Recherches sur la conductibilité électrique des électrolytes* (*Bihang till Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, Bandet VIII, n° 13 et n° 14; 1884).

ciés, au sein de leurs solutions aqueuses, en deux restes ou *ions*, l'un électro-positif, l'autre électro-négatif; la dissociation, partielle en solution concentrée, serait totale au sein d'une solution infiniment diluée. En admettant que chaque dissolution présentait la constitution chimique exigée par les hypothèses qu'il avait faites touchant la conductibilité électrolytique, et en attribuant la valeur 1 au coefficient isotonique relatif à tout mélange proprement dit, M. Arrhenius a pu calculer le coefficient isotonique apparent des diverses dissolutions aqueuses qui renferment des électrolytes; il a trouvé, dans presque tous les cas, des valeurs très voisines de celles que l'expérience avait révélées.

Cette concordance entre les deux déterminations du coefficient isotonique apparent d'une même dissolution, l'une tirée de mesures directes (mesures de pression osmotique, d'abaissement de point de congélation, etc.), l'autre déduite d'hypothèses et d'expériences touchant la conductibilité électrolytique, est évidemment la pierre angulaire de la théorie de M. Svante Arrhenius. Cette concordance a été souvent niée par divers physiciens; l'incertitude des résultats expérimentaux qui concernent la conductibilité des électrolytes fournit, à ces physiciens, la matière de leurs objections; aussi nous est-il impossible de discuter ici ces objections; cette discussion nous entraînerait fort loin dans le domaine de l'électrochimie, c'est-à-dire hors du plan de cet ouvrage. Nous n'en retiendrons que cette conclusion: *Il n'est pas possible, dans l'état actuel de la Physique, de fixer d'une manière précise les conditions dans lesquelles la loi hypothétique de M. Svante Arrhenius est applicable et le degré d'approximation qu'elle comporte; d'ailleurs, on peut en dire autant de toutes les lois hypothétiques traitées au présent Chapitre.*

Aussi nous garderons-nous de prendre ces diverses lois pour point de départ des théories que nous aurons à développer. Nous commencerons toujours par établir et discuter des équations générales, vraies pour toute concentration des dissolutions, et déduites des principes essentiels qui ont été posés au Chapitre I; nous traiterons ensuite les propriétés des solutions diluées, au moyen des formules très sûres, et indépendantes de toute hypothèse sur la composition véritable des dissolutions, qui ont été données au Chapitre III; c'est seulement alors que nous rechercherons les conséquences auxquelles on parvient en introduisant, dans les équations obtenues, les diverses hypothèses étudiées au présent Chapitre.

CHAPITRE VI

RÉACTIONS CHIMIQUES AU SEIN DES SYSTÈMES HOMOGÈNES

§ 1. — *Phénomènes d'éthérisation.*

Les lois des réactions chimiques qui se produisent au sein des mélanges liquides homogènes ont attiré, dès l'origine de la mécanique chimique, l'attention des expérimentateurs et des théoriciens ; tout le monde connaît les vues si profondes, eu égard à l'époque où elles ont été formulées, de Berthollet au sujet des équilibres qui s'établissent, en système homogène, entre les acides, les bases et les sels.

Depuis Berthollet, d'innombrables recherches ont été faites touchant les lois de ces équilibres. Les données expérimentales les plus nombreuses et les plus importantes concernent les lois de l'équilibre qui s'établit dans un système où un mélange d'alcool et d'acide organique se transforme partiellement en un mélange d'eau et d'éther. Ces données ont été établies, tout d'abord, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles⁽¹⁾, puis par M. Berthelot seul, enfin par M. Mentschutkine⁽²⁾. Ne pouvant étudier ici toutes les réactions au sein des systèmes homogènes liquides qui ont sollicité l'attention des expérimentateurs, nous nous bornerons à étudier en détail les phénomènes d'éthérisation ; le lecteur étendra aisément aux autres cas des considérations analogues.

Mélangeons de l'alcool et de l'acide benzoïque et maintenons-les un

(1) BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLV, p. 485 ; 1862 ; — t. XLVI, p. 5 ; 1862 ; — t. XLVIII, p. 225 ; 1863.

(2) MENTSCHUTKINE, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XX, p. 289 ; 1880 ; — t. XXIII p. 14 ; 1881 ; — t. XXX, p. 81 ; 1883.

temps suffisamment long dans un tube scellé, à une température constante; ils se transforment partiellement en éther benzoïque et en eau; c'est le phénomène de l'éthérification. Inversement, de l'eau et de l'éther benzoïque, longtemps chauffés, se transforment partiellement en alcool et en acide benzoïque; c'est le phénomène de la saponification. Le mélange au sein duquel les réactions s'accomplissent se compose de quatre corps: alcool, acide benzoïque, eau, éther benzoïque, que nous désignerons respectivement par les quatre indices 1, 2, 3, 4. Il peut même arriver que ces quatre corps soient dissous dans un cinquième liquide, ne prenant aucune part à la réaction, tel que l'éther ordinaire ou l'acétone; nous désignerons par l'indice 0 ce dissolvant sans action chimique.

$\varpi_0, \varpi_1, \varpi_2, \varpi_3, \varpi_4$, seront les poids moléculaires des corps 0, 1, 2, 3, 4; nous supposons que l'équation de la réaction chimique renversible dont le système peut être le siège, fasse intervenir des nombres de molécules n_1, n_2, n_3, n_4 .

Si nous désignons par M_0, M_1, M_2, M_3, M_4 les masses des corps 0, 1, 2, 3, 4, que renferme le système, ces masses pourront éprouver des variations infiniment petites satisfaisant aux relations

$$(1) \quad \begin{cases} dM_0 = 0, \\ \frac{dM_1}{n_1\varpi_1} = \frac{dM_2}{n_2\varpi_2} = -\frac{dM_3}{n_3\varpi_3} = -\frac{dM_4}{n_4\varpi_4}. \end{cases}$$

Sous la pression constante Π , à la température T , le potentiel thermodynamique

$$\mathfrak{E}(M_0, M_1, M_2, M_3, M_4, \Pi, T)$$

éprouve, par suite d'une modification virtuelle du système, une variation

$$F_0 dM_0 + F_1 dM_1 + F_2 dM_2 + F_3 dM_3 + F_4 dM_4,$$

que les égalités (1) permettent de mettre sous la forme

$$(n_1\varpi_1 F_1 + n_2\varpi_2 F_2 - n_3\varpi_3 F_3 - n_4\varpi_4 F_4) \frac{dM_1}{n_1\varpi_1}.$$

Trois cas sont à distinguer:

Premier cas. — On a l'inégalité

$$(2) \quad n_1\varpi_1 F_1 + n_2\varpi_2 F_2 - n_3\varpi_3 F_3 - n_4\varpi_4 F_4 > 0.$$

Les seules modifications dont le système puisse être réellement le siège sont celles en lesquelles dM_1 est négatif; le système peut être le siège d'une *éthérification*; une *saponification* est impossible.

Deuxième cas. — On a l'inégalité

$$(3) \quad n_1\varpi_1F_1 + n_2\varpi_2F_2 - n_3\varpi_3F_3 - n_4\varpi_4F_4 < 0.$$

Les seules modifications dont le système puisse être réellement le siège sont celles dans lesquelles dM_1 est positif; le système peut être le siège d'une *saponification*; une *éthérification* est impossible.

Troisième cas. — On a l'égalité :

$$(4) \quad n_1\varpi_1F_1 + n_2\varpi_2F_2 - n_3\varpi_3F_3 - n_4\varpi_4F_4 = 0.$$

Le système est en équilibre.

Quels sont les caractères de cet équilibre?

Tant que nous ferons appel aux seuls principes généraux de la thermodynamique, les seuls caractères que nous pourrions découvrir sont ceux que nous avons établis d'une manière générale au Chapitre II :

Dans un système donné, sous une pression donnée, à une température donnée, la composition qui correspond à l'équilibre est déterminée; elle est la même, quel que soit l'état initial du système.

« Par exemple ⁽¹⁾, on a pris, d'une part, un équivalent d'éther benzoïque et un double équivalent d'eau; ces deux corps étant chauffés ensemble dans l'état liquide, à 200°, pendant vingt-quatre heures, au sein d'un tube scellé que le mélange remplissait presque entièrement, on a trouvé qu'il subsistait au bout de ce temps les 66,4 centièmes du poids de l'éther non décomposé.

« Réciproquement, un équivalent d'alcool et un équivalent d'acide benzoïque, formant un mélange qui renfermait les mêmes éléments que le précédent, ont été chauffés ensemble, dans l'état liquide, toujours à 200°, pendant vingt-quatre heures et dans un tube scellé presque entièrement rempli. Au bout de ce temps, les 66,5 centièmes du poids de l'acide se sont trouvés changés en éther benzoïque, proportion qui peut être regardée comme identique à la précédente. »

Il importait de montrer l'accord de l'expérience avec notre première loi d'équilibre; cet accord exclut, en effet, la possibilité de faux équi-

⁽¹⁾ M. BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 72.

libres dont la considération rendrait fausses la plupart des propositions que nous allons avoir à énoncer.

L'équilibre qui s'établit dans le système sous une pression donnée, à une température donnée, est un état d'équilibre stable.

Cet état d'équilibre obéit donc aux deux lois du déplacement de l'équilibre par variation de la température et par variation de la pression.

Si nous voulons pousser plus loin, si nous voulons obtenir, au sujet de l'équilibre qui s'établit dans les systèmes que nous étudions, des renseignements plus détaillés et plus minutieux, il nous faut faire appel aux lois approchées que nous avons établies au Chapitre précédent.

Posant, tout d'abord,

$$(5) \quad \mathfrak{A}_0 = n_1 \varpi_1 F_1 + n_2 \varpi_2 F_2 - n_3 \varpi_3 F_3 - n_4 \varpi_4 F_4,$$

nous allons nous servir de la loi énoncée au § 3 du Chapitre précédent pour évaluer les cinq quantités

$$\frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_0}, \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_1}, \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_2}, \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_3}, \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_4}.$$

Nous avons, en premier lieu,

$$(6) \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_0} = n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} + n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_0} - n_3 \varpi_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_0} - n_4 \varpi_4 \frac{\partial F_4}{\partial M_0}.$$

Mais nous avons aussi [Chapitre I, égalités (4)]

$$M_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_0} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_0} + M_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_0} + M_4 \frac{\partial F_4}{\partial M_0} = 0,$$

tandis que la loi en question nous donne [Chapitre V, égalités (14 bis)]

$$\frac{\varpi_1}{I_1^0} \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = \frac{\varpi_2}{I_2^0} \frac{\partial F_2}{\partial M_0} = \frac{\varpi_3}{I_3^0} \frac{\partial F_3}{\partial M_0} = \frac{\varpi_4}{I_4^0} \frac{\partial F_4}{\partial M_0}.$$

En vertu de ces égalités, l'égalité (6) devient

$$(7) \quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial M_0} = - \frac{n_1 I_1^0 + n_2 I_2^0 - n_3 I_3^0 - n_4 I_4^0}{\frac{M_1}{\varpi_1} I_1^0 + \frac{M_2}{\varpi_2} I_2^0 + \frac{M_3}{\varpi_3} I_3^0 + \frac{M_4}{\varpi_4} I_4^0} M_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_0}.$$

Nous avons ensuite

$$(8) \quad \frac{\partial \mathcal{A}_0}{\partial M_1} = n_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} - n_3 \varpi_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_1} - n_4 \varpi_4 \frac{\partial F_4}{\partial M_1}.$$

Mais nous avons aussi

$$M_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} + M_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_1} + M_4 \frac{\partial F_4}{\partial M_1} = 0$$

et

$$\frac{\varpi_0}{I_0^1} \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \frac{\varpi_2}{I_2^2} \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = \frac{\varpi_3}{I_3^3} \frac{\partial F_3}{\partial M_4} = \frac{\varpi_4}{I_4^4} \frac{\partial F_4}{\partial M_4}.$$

Moyennant ces égalités, l'égalité (8) devient la première des égalités

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{A}_0}{\partial M_1} = \left(\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_3 I_3^1 + n_4 I_4^1 - n_2 I_2^1}{\frac{M_0}{\varpi_0} I_0^1 + \frac{M_2}{\varpi_2} I_2^1 + \frac{M_3}{\varpi_3} I_3^1 + \frac{M_4}{\varpi_4} I_4^1} \right) M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1}, \\ \frac{\partial \mathcal{A}_0}{\partial M_2} = \left(\frac{n_2}{M_2} + \frac{n_3 I_3^2 + n_4 I_4^2 - n_1 I_1^2}{\frac{M_0}{\varpi_0} I_0^2 + \frac{M_1}{\varpi_1} I_1^2 + \frac{M_3}{\varpi_3} I_3^2 + \frac{M_4}{\varpi_4} I_4^2} \right) M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2}, \\ \frac{\partial \mathcal{A}_0}{\partial M_3} = - \left(\frac{n_3}{M_3} + \frac{n_4 I_4^3 + n_2 I_2^3 - n_1 I_1^3}{\frac{M_0}{\varpi_0} I_0^3 + \frac{M_1}{\varpi_1} I_1^3 + \frac{M_2}{\varpi_2} I_2^3 + \frac{M_4}{\varpi_4} I_4^3} \right) M_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_4}, \\ \frac{\partial \mathcal{A}_0}{\partial M_4} = - \left(\frac{n_4}{M_4} + \frac{n_1 I_1^4 + n_2 I_2^4 - n_3 I_3^4}{\frac{M_0}{\varpi_0} I_0^4 + \frac{M_1}{\varpi_1} I_1^4 + \frac{M_2}{\varpi_2} I_2^4 + \frac{M_3}{\varpi_3} I_3^4} \right) M_4 \frac{\partial F_4}{\partial M_4}. \end{array} \right.$$

Les trois autres s'établissent d'une manière analogue. On peut, d'ailleurs, dans ces égalités, remplacer tous les coefficients I par les coefficients i correspondants.

Discutons ces égalités et, tout d'abord, l'égalité (7).

Nous ferons cette discussion dans le cas particulier que définissent les hypothèses suivantes :

1° Les quatre corps 1, 2, 3, 4, appartiennent à la même série par rapport au corps 0.

Cette première hypothèse entraîne l'égalité

$$(10) \quad I_1^0 = I_2^0 = I_3^0 = I_4^0.$$

Il est inutile de l'énoncer, si l'on admet l'hypothèse générale de M. Arrhenius.

2° La somme $(n_1 + n_2)$ est égale à la somme $(n_3 + n_4)$.

Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée; supposons, par exemple, que l'alcool possède trois fois la fonction alcool, soit, par exemple, de la glycérine, et que l'acide soit tribasique; 1 molécule d'alcool et 1 molécule d'acide pourront donner 1 molécule d'éther et 3 molécules d'eau. Nous aurions alors

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 1, \quad n_3 = 3, \quad n_4 = 1$$

et la condition

$$(11) \quad n_1 + n_2 = n_3 + n_4$$

ne serait plus vérifiée.

Moyennant les conditions (10) et (11), l'égalité (7) devient

$$(12) \quad \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial M_0} = 0.$$

La valeur de \mathfrak{A} est indépendante de M_0 .

De ce théorème découle la conséquence suivante :

Supposons que le système soit en équilibre sous la pression Π , à la température T , pour un système de valeurs M_0, M_1, M_2, M_3, M_4 des masses des corps 0, 1, 2, 3, 4; on a

$$\mathfrak{A}(M_0, M_1, M_2, M_3, M_4, \Pi, T) = 0.$$

On aura aussi, quel que soit M'_0 ,

$$\mathfrak{A}(M'_0, M_1, M_2, M_3, M_4, \Pi, T) = 0$$

et le système ayant pour composition M_0, M_1, M_2, M_3, M_4 sera aussi en équilibre sous la pression Π , à la température T .

Sous une pression donnée, à une température donnée, la proportion des corps 1, 2, 3, 4, que le mélange renferme au moment de l'équilibre est indépendante de la masse du dissolvant, étranger à la réaction, qui le dilue.

« L'acide acétique et l'alcool (1), étant pris à équivalents égaux, dissous dans leur volume d'acétone, puis chauffés à 180° pendant cent quatre-vingt-trois heures consécutives, la proportion d'acide éthérifiée s'est élevée à 65,4.

(1) BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II.

« Le même mélange étant chauffé dans son volume d'éther anhydre et chauffé de même, on a trouvé 66,8.

« Or, avec l'acide et l'alcool pris isolément, on obtient 66,5. Tous ces nombres peuvent être regardés comme identiques. »

On dit souvent que la propriété que nous venons d'énoncer caractérise les dissolvants qui demeurent étrangers à la réaction ; il faut remarquer, cependant, qu'un dissolvant ne prenant aucune part à la réaction peut fort bien ne pas posséder cette propriété ; lors même qu'on admettrait l'hypothèse de M. Svante Arrhenius, et, par conséquent, la généralité des égalités (10), la relation (11) pourrait fort bien n'être pas vérifiée.

Discutons maintenant la première des égalités (9) ; dans ce but :

1° *Conservons l'hypothèse exprimée par la relation (11) ;*

2° *Supposons que les corps 0, 2, 3, 4, appartiennent à la même série par rapport au corps 1, considéré comme dissolvant.*

Cette supposition s'exprime par l'égalité

$$(13) \quad I_0' = I_2' = I_3' = I_4'.$$

Il est inutile de l'énoncer spécialement, si l'on admet l'hypothèse de M. Svante Arrhenius

Moyennant les égalités (11) et (13), la première égalité (9) devient

$$\frac{\partial A_0}{\partial M_1} = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{\frac{M_0}{\omega_0} + \frac{M_2}{\omega_2} + \frac{M_3}{\omega_3} + \frac{M_4}{\omega_4}} \right) n_1 M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1}.$$

D'ailleurs nous savons que toutes les fois que l'on n'a pas

$$\frac{X_0}{M_0} = \frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2} = \frac{X_3}{M_3} = \frac{X_4}{M_4},$$

la forme, quadratique en X_0, X_1, X_2, X_3, X_4 ,

$$\frac{\partial F_0}{\partial M_0} X_0^2 + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} X_1^2 + \dots + \frac{\partial F_4}{\partial M_4} X_4^2 + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_j} + \frac{\partial F_j}{\partial M_i} \right) X_i X_j$$

est une forme définie positive. Il en résulte, en particulier, que l'on a

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_1} > 0.$$

L'égalité précédente donne donc la première des inégalités

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial M_1} > 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial M_2} > 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial M_3} < 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial M_4} < 0. \end{array} \right.$$

Les autres inégalités (14) se démontrent, à partir des trois dernières égalités (9), au moyen d'hypothèses analogues et par des raisonnements analogues.

Quelles sont les conséquences de l'inégalité (14)?

La quantité \mathfrak{A} est une fonction croissante de la masse M_1 de l'alcool.

Considérons deux systèmes S, S'. Ils renferment initialement des masses égales d'acide, d'éther et d'eau ; mais la masse d'alcool que renferme initialement le système S' surpasse de μ la masse d'alcool que renferme initialement le système S. Le dissolvant 0 n'ayant aucune influence sur l'état d'équilibre, supposons, pour fixer les idées, la masse M_0 égale à 0 dans les deux systèmes.

Lorsque le système S est en équilibre sous la pression Π , à la température T, il renferme des masses M_1, M_2, M_3, M_4 , des corps 1, 2, 3, 4, et l'on a

$$\mathfrak{A}(M_1, M_2, M_3, M_4, \Pi, T) = 0.$$

Lorsque le système S' renferme les masses M_2, M_3, M_4 , des corps 2, 3, 4, il renferme une masse $M'_1 = M_1 + \mu$ du corps 1. On a alors

$$\mathfrak{A}(M'_1, M_2, M_3, M_4, \Pi, T) > 0.$$

L'inégalité (2) étant vérifiée au sein du système S', une nouvelle éthérification s'y produira ; M_4 croîtra ; donc, *au moment de l'équilibre, le système S' renfermera plus d'éther que le système S.*

On voit sans peine que la proposition précédente est équivalente à celle-ci, que M. Berthelot (1) a énoncée comme conséquence de l'expérience :

Dans un système qui renferme plus de 1 molécule d'alcool pour 1 molécule d'acide, le rapport du poids de l'éther formé dans le système au moment de l'équilibre au poids total de l'éther que l'on pour-

rait former, au moyen des éléments que contient le système, est d'autant plus grand que l'excès d'acide est plus grand.

Des raisonnements analogues, qu'il est inutile de développer, justifient les propositions suivantes :

Dans un système qui renferme plus de 1 molécule d'acide pour 1 molécule d'alcool, le rapport du poids d'éther formé dans le système au poids d'éther possible est d'autant plus grand que l'excès d'acide est plus grand.

Dans un système qui renferme plus de 1 molécule d'éther pour 1 molécule d'eau, le rapport du poids de l'alcool formé au moment de l'équilibre au poids de l'alcool possible est d'autant plus grand que l'excès d'éther est plus grand.

Dans un système qui renferme plus de 1 molécule d'eau pour 1 molécule d'éther, le rapport du poids de l'alcool formé au moment de l'équilibre au poids de l'alcool possible est d'autant plus grand que l'excès d'eau est plus grand.

Un système peut renfermer à la fois un excès d'alcool par rapport au poids d'acide qu'il contient et un excès d'eau par rapport au poids d'éther; dans ce cas, le poids de l'éther formé au moment de l'équilibre est supérieur au poids d'éther que fournirait un système renfermant le même excès d'eau sans excès d'alcool et inférieur au poids d'éther que fournirait un système renfermant le même excès d'alcool sans excès d'eau.

§ 2. — *Systèmes dilués. — Loi de M. J.-H. Van t'Hoff.*
Loi de MM. Guldberg et Waage.

Nous allons supposer maintenant que le système dont on étudie les réactions soit dilué dans une très grande masse M_0 d'un fluide ne prenant pas part à la réaction. La condition d'équilibre sera encore donnée par l'égalité (4); mais F_1 , F_2 , F_3 , F_4 pourront se mettre sous la forme donnée par les égalités (II) ou (II bis) du Chapitre précédent. Ces égalités mêmes pourront être simplifiées en observant que les rapports

$$\frac{M_1}{M_0}, \quad \frac{M_2}{M_0}, \quad \frac{M_3}{M_0}, \quad \frac{M_4}{M_0}$$

sont infiniment petits et qu'il en est de même des rapports

$$\frac{N_1}{N_0}, \quad \frac{N_2}{N_0}, \quad \frac{N_3}{N_0}, \quad \frac{N_4}{N_0}.$$

Si nous posons

$$\psi(\Pi, T) = \frac{n_1 \varpi_1 \varphi_1(\Pi, T) + n_2 \varpi_2 \varphi_2(\Pi, T) - n_3 \varpi_3 \varphi_3(\Pi, T) - n_4 \varpi_4 \varphi_4(\Pi, T)}{2R\sigma T} \\ - \log \frac{(i_0^1 \varpi_1)^{n_1 i_1^0} (i_0^2 \varpi_2)^{n_2 i_2^0}}{(i_0^3 \varpi_3)^{n_3 i_3^0} (i_0^4 \varpi_4)^{n_4 i_4^0}} \\ + \log \varpi_0^{(n_1 i_1^0 + n_2 i_2^0 - n_3 i_3^0 - n_4 i_4^0)},$$

on voit sans peine que les égalités (II) du Chapitre précédent transforment l'égalité (4) en

$$(15) \quad \frac{M_1^{n_1 i_1^0} M_2^{n_2 i_2^0}}{M_3^{n_3 i_3^0} M_4^{n_4 i_4^0}} M_0^{(n_3 i_3^0 + n_4 i_4^0 - n_1 i_1^0 - n_2 i_2^0)} = e^{-\psi(\Pi, T)}.$$

Si, au contraire, on transforme l'égalité (4) au moyen des égalités (II bis) du Chapitre précédent, et si l'on pose

$$\chi(\Pi, T) = \frac{n_1 \varpi_1 \varphi_1(\Pi, T) + n_2 \varpi_2 \varphi_2(\Pi, T) - n_3 \varpi_3 \varphi_3(\Pi, T) - n_4 \varpi_4 \varphi_4(\Pi, T)}{2R\sigma T} \\ - n_1 i_1^0 \log i_0^1 - n_2 i_2^0 \log i_0^2 + n_3 i_3^0 \log i_0^3 + n_4 i_4^0 \log i_0^4$$

on aura

$$(15 bis) \quad \frac{N_1^{n_1 i_1^0} N_2^{n_2 i_2^0}}{N_3^{n_3 i_3^0} N_4^{n_4 i_4^0}} N_0^{(n_3 i_3^0 + n_4 i_4^0 - n_1 i_1^0 - n_2 i_2^0)} = e^{-\chi(\Pi, T)}.$$

MM. Guldberg et Waage⁽¹⁾, puis M. G. Lemoine⁽²⁾, enfin M. J.-H. Van t'Hoff⁽³⁾, ont proposé des formules analogues pour caractériser l'état d'équilibre chimique d'un système dilué; mais ces formules différaient des formules (15) et (15 bis) par l'absence des facteurs

$$M_0^{(n_3 i_3^0 + n_4 i_4^0 - n_1 i_1^0 - n_2 i_2^0)}, \\ N_0^{(n_3 i_3^0 + n_4 i_4^0 - n_1 i_1^0 - n_2 i_2^0)}.$$

Faisons maintenant les hypothèses suivantes :

(1) GULDBERG et WAAGE, *Christianja Videnskabselskabs Forhandlingen*, 1864.

(2) G. LEMOINE, *Études sur les équilibres chimiques*, p. 266. Paris, 1884.

(3) J.-H. VAN T'HOFF, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (*Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, Bandet XXI, n° 17, p. 28; 1885).

1° Les quatre corps appartiennent à une même série par rapport au dissolvant 0 :

$$(16) \quad i_1^0 = i_2^0 = i_3^0 = i_4^0.$$

Il est inutile d'énoncer cette supposition, si l'on admet l'hypothèse de M. Svante Arrhenius.

2° On a l'égalité

$$(11) \quad n_1 + n_2 = n_3 + n_4.$$

Les égalités (15) et (15 bis) deviennent alors

$$(17) \quad \frac{M_1^{n_1} M_2^{n_2}}{M_3^{n_3} M_4^{n_4}} = e^{-\frac{\psi(\Pi, T)}{i_1^0}},$$

$$(17 \text{ bis}) \quad \frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2}}{N_3^{n_3} N_4^{n_4}} = e^{-\frac{\chi(\Pi, T)}{i_1^0}}.$$

Ces deux formules équivalentes expriment une loi célèbre donnée par MM. Guldberg et Waage dès 1867⁽¹⁾.

Il importe de remarquer que la loi de MM. Guldberg et Waage peut, dans certains cas, être fautive, lors même que la loi de M. Svante Arrhenius serait vraie. Cette dernière, en effet, exige simplement que l'on ait

$$(16 \text{ bis}) \quad i_1^0 = i_2^0 = i_3^0 = i_4^0 = 1.$$

Elle n'exige pas que l'égalité (11) soit vérifiée. Si cette égalité n'était pas vérifiée, les égalités (15) et (15 bis) deviendraient, en vertu de l'égalité (16 bis),

$$(18) \quad \frac{M_1^{n_1} M_2^{n_2}}{M_3^{n_3} M_4^{n_4}} M_0^{(n_3+n_4-n_1-n_2)} = e^{-\psi(\Pi, T)},$$

$$(18 \text{ bis}) \quad \frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2}}{N_3^{n_3} N_4^{n_4}} N_0^{(n_3+n_4-n_1-n_2)} = e^{-\chi(\Pi, T)}.$$

Dans le cas où les conditions exprimées par les égalités (11) et (16) sont vérifiées, la loi de M. Guldberg et Waage est valable pour un système dilué dans une masse très grande d'un dissolvant étranger à la

⁽¹⁾ GULDBERG ET WAAGE, *Études sur les affinités chimiques*. Christianja, 1867.

réaction ; mais, au paragraphe précédent, nous avons vu que, dans ces conditions, les valeurs des masses M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , qui assurent l'équilibre du système sous une pression donnée, à une température donnée, sont indépendantes de la masse M_0 du dissolvant étranger ; si l'on peut réduire cette masse M_0 à 0 sans que le système cesse d'être liquide et homogène, la composition du système en équilibre demeurera la même en l'absence du fluide 0 ; donc, *dans les conditions indiquées, la loi de MM. Guldberg et Waage demeure valable, quelque réduite que soit la masse du dissolvant étranger, pourvu que le système demeure liquide et homogène.*

La loi de MM. Guldberg et Waage a été soumise à un assez grand nombre de vérifications expérimentales. MM. Guldberg et Waage ne l'ont pas appliquée aux équilibres qui s'établissent au sein de systèmes homogènes liquides ; mais M. J. Thomsen ⁽¹⁾ a montré qu'elle concordait avec les résultats des recherches thermiques qu'il avait effectuées sur l'équilibre qui s'établit en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution diluée du nitrate de sodium ; cette confirmation, il est vrai, laisse place à bien des doutes ; l'état véritable qu'il convient d'attribuer, dans ce cas, aux corps que renferme la dissolution aqueuse, n'est point connu avec une entière certitude ; les corps étudiés appartiennent précisément à la catégorie de ceux pour lesquels M. Arrhenius admet une dissociation en deux ions ; il est donc probable que l'on se trouve en présence d'un cas extrêmement complexe, dans l'analyse duquel nous ne pouvons entrer.

Une vérification beaucoup plus minutieuse et plus probante a été faite par M. Van t'Hoff ⁽²⁾, en comparant la loi de MM. Guldberg et Waage aux très nombreuses expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles sur les phénomènes d'éthérification. Nous avons vu que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles avaient vérifié l'invariabilité de composition du système en équilibre, lorsqu'on le diluait soit avec de l'éther anhydre, soit avec de l'acétone ; nous pouvons donc nous attendre à voir la loi de MM. Guldberg et Waage vérifiée dans ce cas ; elle s'accorde, en effet, d'une manière très satisfaisante avec tous les résultats numériques, très nombreux, obtenus par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

(1) J. THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, I.

(2) J.-H. VAN T'HOFF, *Deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin*, année 1877, p. 669.
— G. LENOIRE, *Études sur les équilibres chimiques.*

LIVRE VII

LES DISSOLUTIONS

CHAPITRE PREMIER

DISSOLUTION DES SELS

§ 1. — *Dissolutions saturées et non saturées.*

Une dissolution renferme une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de corps dissous, en sorte que $s = \frac{M_2}{M_1}$ est la concentration de la dissolution ; le système qui contient cette dissolution renferme, en outre, une masse m_2 du corps susceptible d'entrer en dissolution ; mais ce corps est pur, et séparé de la dissolution. Pour abrégier et fixer les idées, nous nommerons ce dernier le *sel solide* ; d'ailleurs, ce mot ne devra être regardé que comme une simple notation ; ce corps pourra n'être ni un sel, ni un solide.

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

$$(1) \quad \Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Phi_2(\Pi, T),$$

$\Phi_2(\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du sel, sous la pression Π , à la température T .

Supposons qu'une variation infiniment petite se produise dans la composition du système ; la masse M_1 du dissolvant demeurera nécessairement invariable ; les masses M_2 , m_2 , éprouveront des variations dM_2 , dm_2 , et l'on aura

$$dM_2 + dm_2 = 0.$$

Le potentiel thermodynamique Φ éprouvera une variation

$$d\Phi = \frac{\partial}{\partial M_2} \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) dM_2 + \Phi_2(\Pi, T) dm_2.$$

D'après nos notations habituelles,

$$\frac{\partial}{\partial M_2} \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = f_2(s, \Pi, T),$$

en sorte que l'égalité précédente peut s'écrire

$$d\Phi = [f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T)] dM_2.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a l'inégalité

$$(2) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) > 0.$$

Dans ce cas, $d\Phi$ a le signe de dM_2 ; la dissolution d'une masse de sel infiniment petite fait croître le potentiel thermodynamique ; elle constitue donc un phénomène irréalisable ; la précipitation d'une petite partie du sel dissous fait décroître le potentiel thermodynamique ; c'est un phénomène possible et non réversible.

2° On a l'inégalité

$$(3) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) < 0.$$

Dans ce cas, $d\Phi$ est de signe contraire à dM_2 ; la précipitation d'une masse de sel infiniment petite est un phénomène irréalisable ; la dissolution d'une masse de sel infiniment petite est un phénomène possible et non réversible.

3° On a l'égalité

$$(4) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Dans ce cas, quel que soit le signe de dM_2 , on a $d\Phi = 0$; la précipitation et la dissolution d'une masse de sel infiniment petite sont deux phénomènes réversibles ; il y a équilibre entre la dissolution et le sel solide.

Prenons la dérivée du premier membre de l'équation (4) par rapport

à s ; cette dérivée se réduit à

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

quantité que nous avons vue [Livre VI, Chap. 1, inégalité (20)] être essentiellement positive. Donc, en vertu du théorème de Rolle, l'équation (4), considérée comme équation en s , ne peut, pour un système donné de valeurs de Π et de T , admettre deux racines distinctes.

Considérons des valeurs de la pression Π et de la température T , pour lesquelles l'égalité (4) puisse être vérifiée. D'après ce que nous venons de démontrer, la concentration s , définie par cette équation (4), sera une fonction uniforme de Π et de T :

$$(5) \quad s = S (\Pi, T).$$

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

L'inégalité [Livre VI, Chap. 1, inégalité (20)]

$$(6) \quad \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s} > 0$$

montre que l'on a, pour toute solution non saturée,

$$f_2 (s, \Pi, T) < f_2 (S, \Pi, T)$$

et, pour toute solution sursaturée,

$$f_2 (s, \Pi, T) > f_2 (S, \Pi, T).$$

Comme on a, par définition,

$$(4 \text{ bis}) \quad f_2 (S, \Pi, T) = \Phi_2 (\Pi, T),$$

on voit que toute solution sursaturée vérifie l'inégalité (2), et toute solution non saturée l'inégalité (3).

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

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

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

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

Ce qui précède montre déjà que l'équilibre entre un sel solide et sa dissolution saturée est *stable* sous une pression constante et à une température constante. On peut s'assurer qu'il en est bien ainsi, en vertu des principes généraux de la thermodynamique.

Prenons le système dans un état quelconque, sous la pression Π , à la température S ; son potentiel thermodynamique est donné par l'égalité (4).

Prenons ensuite le système, sous la même pression Π , à la même température T , mais supposons que la dissolution y soit saturée; les masses m_2, M_2 , y ont les valeurs m'_2, M'_2 , satisfaisant d'ailleurs à l'égalité

$$(7) \quad m'_2 + M'_2 = m_2 + M_2.$$

Le potentiel thermodynamique a pour valeur

$$(8) \quad \Phi' = \mathcal{H}(M_1, M'_2, \Pi, T) + m'_2 \Phi_2(\Pi, T).$$

On peut écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) &= \mathcal{H}(M_1, M'_2, \Pi, T) \\ &+ (M_2 - M'_2) \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M'_2, \Pi, T)}{\partial M'_2} \\ &+ \frac{(M_2 - M'_2)}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, \mu_2, \Pi, T)}{\partial \mu_2^2}, \end{aligned}$$

en désignant par μ_2 une valeur comprise entre M_2 et M'_2 .

On a, par hypothèse, $S = \frac{M'_2}{M_1}$.

Posons $\sigma = \frac{\mu_2}{M_1}$, ce qui donnera $\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} = \frac{1}{M_1}$.

Nous aurons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M'_2, \Pi, T)}{\partial M'_2} &= f_2(S, \Pi, T), \\ \frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, \mu_2, \Pi, T)}{\partial \mu_2^2} &= \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, T)}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \\ &= \frac{1}{M_1} \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, T)}{\partial \sigma} \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(M_1, M_2, \Pi, T) = & \mathcal{K}(M_1, M'_2, \Pi, T) \\ & + (M_2 - M'_2) f_2(S, \Pi, T) \\ & + \frac{(M_2 - M'_2)^2}{2M_1} \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, T)}{\partial \sigma}. \end{aligned}$$

Cette égalité, jointe aux égalités (4), (4 bis), (7) et (8), donne

$$\Phi - \Phi' = \frac{(M_2 - M'_2) \partial f_2(\sigma, \Pi, T)}{2M_1 \partial \sigma}.$$

En vertu de l'inégalité (6), qui a lieu quel que soit s , on voit que l'on a

$$\Phi - \Phi' > 0,$$

à moins que l'on ait $M_2 = M'_2$. La valeur Φ' que prend Φ au moment où la dissolution est saturée est donc la valeur minima de cette fonction Φ pour le système donné, sous la pression donnée, à la température donnée ; la stabilité de l'équilibre du système est ainsi assurée.

Comparons maintenant les théorèmes précédents aux faits d'expérience.

Nous avons dit que le mot *sel solide* n'était, dans les considérations précédentes, qu'une simple notation ; pour que ces considérations demeurent valables, il suffit que la masse m_2 soit formée par un corps de constitution chimique définie, dont l'état est entièrement déterminé lorsque l'on connaît la température T et la pression Π ; ce corps peut, par exemple, être un gaz, à la condition que ce gaz soit pur de tout mélange avec la vapeur du dissolvant 1, ce qui arrivera assurément si le dissolvant 1 est un liquide non volatil.

Les théorèmes précédents doivent donc s'appliquer à la dissolution d'un gaz dans un liquide non volatil et, approximativement, à la dissolution d'un gaz dans un liquide dont on néglige la volatilité.

Conformément aux théorèmes précédents, l'expérience montre qu'un gaz placé en présence d'un liquide de volatilité nulle ou négligeable s'y dissout jusqu'à ce que la concentration de la dissolution prenne une valeur déterminée, qui dépend de la température et de la pression ; passée cette valeur de la concentration, la dissolution est incapable d'absorber de nouvelles quantités de gaz.

Mais, contrairement aux théorèmes précédents, une dissolution gazeuse sursaturée peut demeurer en équilibre ; elle ne laisse échapper

le gaz qu'elle contient qu'au contact d'une atmosphère gazeuse ; il suffit d'ailleurs, pour provoquer le dégagement du gaz en excès, d'introduire une bulle gazeuse au sein de la solution sursaturée.

Une solution sursaturée est à l'état de *faux équilibre apparent* ; elle contredit aux prévisions de la théorie précédente, parce que celle-ci, trop simplifiée, ne tient pas compte des actions capillaires ; il suffirait de considérer ces actions pour pouvoir édifier une théorie complète des dissolutions gazeuses, analogue à la théorie de l'ébullition que nous avons donnée au Livre III, Chapitre 11 ; dans cette théorie complète, l'existence des solutions sursaturées se présenterait comme une conséquence forcée de la théorie, et non plus comme une contradiction entre l'expérience et la théorie.

Que l'on parvienne à l'état d'équilibre d'une dissolution gazeuse avec le gaz qu'elle renferme en mettant initialement le gaz pur au contact du liquide pur, ou que l'on y parvienne en chassant l'excès de gaz d'une solution sursaturée, cet état d'équilibre correspond à une concentration de la dissolution qui est la même dans les deux cas, si la température et la pression ont la même valeur. Ce fait d'expérience, conforme aux prévisions de la théorie précédente, nous enseigne que *les solutions gazeuses ne présentent pas de faux équilibres véritables*, attribuables à des frottements.

Ce que nous venons de dire au sujet des solutions gazeuses peut se répéter presque textuellement au sujet des dissolutions que les solides forment avec les liquides ; placé en présence d'un liquide en lequel il est soluble, un solide s'y mêle jusqu'à ce que la concentration de la dissolution ait pris une valeur qui dépend de la température et de la pression ; passée cette valeur de la concentration, la dissolution, sursaturée, est incapable d'absorber une nouvelle masse du solide ; contrairement aux prévisions de la théorie précédente, une solution sursaturée peut fort bien ne pas abandonner par précipitation l'excès de sel qu'elle renferme ; ce *faux équilibre apparent* cesse par l'introduction d'une parcelle solide du sel que renferme la dissolution ou d'un sel isomorphe ; il s'explique par la considération des actions capillaires négligées dans la théorie précédente ; on parvient à la même concentration finale, soit que l'on mette, sous une pression donnée et à une température donnée, le solide en présence du dissolvant pur, soit que l'on précipite, sous la même pression et à la même température, l'excès de sel d'une solution sursaturée ; *il ne se présente donc ici aucun faux équilibre véritable*.

Le faux équilibre apparent que présente une dissolution sursaturée étant rompu par l'introduction d'un germe cristallin, le dépôt du sel

solide s'effectue avec une certaine vitesse, au sujet de laquelle on peut répéter presque textuellement ce que nous avons dit au Livre III, Chapitre III, § 5, au sujet de la vitesse de congélation ou de transformation. Prenons une dissolution d'un sel dont la solubilité augmente avec la température ; soit s la concentration de cette dissolution ; cette dissolution serait saturée à une température Θ et sursaturée à toute température inférieure à Θ ; soit $v(s, T)$ la vitesse avec laquelle s'accroît une colonne cristalline dans cette dissolution, à une température T inférieure à Θ . Nulle pour $T = \Theta$, cette vitesse croît d'abord avec $(\Theta - T)$; mais, s'il était possible d'observer la congélation à une température T , extrêmement différente de Θ , on verrait sans doute cette vitesse, qui croissait d'abord avec $(\Theta - T)$, passer par un maximum et décroître ensuite lorsque T continuerait à s'abaisser. Il n'existe jusqu'ici, à notre connaissance, qu'un seul fait qui confirme la dernière partie de ces prévisions : au sein d'une solution sursaturée de sulfate de thorium hydraté $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, un germe cristallin croît avec une vitesse d'autant plus petite que la température est plus basse (¹).

§ 2. — *Déplacement de l'équilibre par la pression.*

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

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

$$(4 \text{ bis}) \quad f_2 [S(\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Cette identité nous donne

$$(9) \quad \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

Mais, si l'on désigne par $u_2(\Pi, T)$ le volume spécifique du dissolvant pur sous la pression Π , à la température T , on a

$$\frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = u_2(\Pi, T).$$

(¹) BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIV.

D'autre part, si l'on désigne par $v(s, \Pi, T)$ le volume spécifique d'une dissolution de concentration s , soumise à la pression Π et portée à la température T , on a [Livre VI, Chap. 1, égalités (15)]

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

L'égalité (9) peut donc s'écrire

$$(10) \quad \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} = u_2(\Pi, T) - v(S, \Pi, T) - S(1+S) \frac{\partial v(S, \Pi, T)}{\partial S}.$$

On peut encore écrire le second membre de cette égalité sous une forme qui en rend l'interprétation plus facile. Un système renferme une masse m_2 de sel solide en présence d'une dissolution saturée formée par une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de sel dissous.

Le volume du système est

$$V = m_2 u_2(\Pi, T) + (M_1 + M_2) v(S, \Pi, T).$$

Supposons qu'une masse dM_2 du sel passe du précipité solide au sein de la dissolution ; le volume V subit un accroissement

$$dV = \left[v(S, \Pi, T) + (M_1 + M_2) \frac{\partial v(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial M_2} - u_2(\Pi, T) \right] dM_2,$$

qui, en vertu de l'égalité,

$$S = \frac{M_2}{M_1},$$

peut s'écrire

$$(10) \quad dV = \left[v(S, \Pi, T) + (1+S) \frac{\partial v(S, \Pi, T)}{\partial S} - u_2(\Pi, T) \right] dM_2.$$

L'égalité (10) devient alors

$$(11) \quad \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} = - \frac{dV}{dM_2}.$$

Cette égalité, jointe à l'inégalité

$$(6 \text{ bis}) \quad \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0,$$

nous apprend que $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ et $\frac{dV}{dM_2}$ sont, en toutes circonstances, deux quantités de signes contraires, ce qui nous permet d'énoncer les propositions suivantes :

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

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

Ces propositions, dans lesquelles on reconnaît sans peine des applications particulières du principe général du *déplacement de l'équilibre par variation de la pression* (Livre I, Chap. VIII, § 3, t. I, p. 142) s'appliquent aussi bien à la solubilité d'un gaz dans un liquide non volatil qu'à la dissolution d'un solide. Or le volume d'un système qui renferme un gaz et une dissolution de ce gaz dans un liquide diminue toujours lorsque, sous pression constante et à température constante, une partie du gaz qui était libre entre en dissolution. Donc, *à une température donnée, une dissolution saturée d'un gaz sera d'autant plus concentrée que la pression supportée par le gaz et la dissolution sera plus grande.*

Il est à peine besoin de remarquer que cette proposition est toujours confirmée par l'expérience.

Lorsqu'à température constante et sous pression constante, une masse infiniment petite d'un sel, qui se trouvait à l'état solide, se mélange à une dissolution presque saturée, le système subit une variation de volume beaucoup plus petite que si le corps qui entre en dissolution était un gaz; de plus, cette variation peut être une diminution de volume (dissolution, dans l'eau, de l'alun ou du sulfate de sodium à 10 molécules d'eau) ou une augmentation de volume (dissolution aqueuse du chlorure d'ammonium); le chlorure de sodium offre une curieuse particularité : la dissolution de ce sel dans une solution aqueuse presque saturée, à la température ordinaire, entraîne une diminution de volume du système tant que la pression est inférieure à 1530 atmosphères et une augmentation de volume lorsque la pression surpasse 1530 atmosphères.

Ces renseignements, joints aux propositions précédemment démontrées, permettent d'annoncer les faits suivants :

Un accroissement de pression augmente la solubilité dans l'eau de l'alun et du sulfate de sodium à 10 molécules d'eau.

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

La solubilité du chlorure d'ammonium dans l'eau, à la température ordinaire, est une fonction croissante de la pression, tant que la pression est inférieure à 1530 atmosphères ; pour cette valeur de la pression, la solubilité passe par un maximum ; elle devient fonction décroissante de la pression lorsque la pression surpasse 1530 atmosphères.

Toutes ces prévisions, formulées par M. F. Braun⁽¹⁾, ont été vérifiées par lui. Ses expériences ont été reprises ensuite, avec plus de précision, par M. E.-F. von Stackelberg⁽²⁾.

§ 3. — Déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Reprenons l'identité (4 bis) et différencions-la par rapport à T ; nous trouvons :

$$(12) \quad \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

Considérons le système qui renferme une masse m_2 de sel solide en présence d'une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de sel dissous sous la pression constante Π , à la température T ; son potentiel thermodynamique Φ est représenté par la formule (1) et son entropie a pour valeur [Livre I, Chapitre VI, égalité (7)].

$$\begin{aligned} \Sigma &= -\frac{1}{E} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \\ &= -\frac{1}{E} \left[\frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} + m_2 \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} \right]. \end{aligned}$$

Si une masse de sel dM_2 quitte l'état solide pour entrer en dissolution, cette entropie subit un accroissement

$$d\Sigma = -\frac{1}{E} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2 \partial T} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} \right] dM_2,$$

(1) F. BRAUN, *Wiedemann's Annalen*, Bd. XXX, p. 230 ; 1887.

(2) E.-F. VON STACKELBERG, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XX, p. 337 ; 1896.

qui peut encore s'écrire

$$(13) \quad d\Sigma = -\frac{1}{E} \left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} \right] dM_2.$$

D'autre part, la dissolution d'une masse de sel dM_2 dans une solution de concentration s , effectuée sous la pression Π , à la température T , absorbe une quantité de chaleur

$$L(s, \Pi, T) dM_2,$$

$L(s, \Pi, T)$ étant la *chaleur de dissolution* du sel dans les conditions de température, de pression et de concentration que nous venons de définir. Si la dissolution est saturée ou infiniment près de l'être, s est une fonction de Π et de T , $S(\Pi, T)$; posons alors

$$(14) \quad \Lambda(\Pi, T) = L[S(\Pi, T), \Pi, T].$$

$\Lambda(\Pi, T)$ sera, par définition, la *chaleur de dissolution du sel, en solution saturée, sous la pression Π , à la température T* .

La dissolution d'une masse infiniment petite de sel dans une dissolution infiniment voisine de la saturation est un phénomène réversible; on a donc

$$(15) \quad \Lambda(\Pi, T) dM_2 = T d\Sigma.$$

Les égalités (13) et (15) donnent

$$(16) \quad \Lambda(\Pi, T) = -\frac{T}{E} \left[\frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

Les égalités (12) et (16) donnent

$$(17) \quad \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = \frac{E}{T} \Lambda(\Pi, T).$$

En vertu de l'inégalité (6 bis), cette égalité montre que $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$ et $\Lambda(\Pi, T)$ sont de même signe.

Si la *chaleur de dissolution d'un sel en solution saturée est positive, cas auquel l'addition de sel à une solution infiniment voisine de la saturation absorbe de la chaleur, la solubilité du sel augmente avec la température, la pression étant maintenue constante.*

Si la chaleur de dissolution d'un sel en solution saturée est négative, cas auquel l'addition de sel à une solution infiniment voisine de la saturation dégage de la chaleur, la solubilité du sel diminue lorsque la température croît, la pression étant maintenue constante.

On reconnaît aisément, en ces énoncés, des applications particulières du principe général du déplacement de l'équilibre par variation de la température [Livre I, Chapitre XI, t. I, p. 184].

Pour la plupart des sels, la chaleur de dissolution en solution saturée est positive (1); aussi la solubilité de la plupart des sels croît-elle avec la température. Il est surtout intéressant de considérer les cas, peu nombreux, où la solubilité du sel décroît lorsque la température croît.

Tel est le cas du sulfate de sodium anhydre, tel qu'il se précipite spontanément d'une dissolution de sulfate de sodium aux températures supérieures à 23°. Ce sel est d'autant moins soluble que la température est plus élevée; aussi sa chaleur de dissolution en solution saturée est-elle négative (2).

L'hydrate de calcium, le sulfate de cérium présentent des phénomènes analogues. L'orthobutyrate calcique à 1 molécule d'eau d'hydratation a une solubilité qui décroît, lorsque la température s'élève, jusqu'au voisinage de 60°; au-delà de 60°, la solubilité de ce sel est une fonction croissante de la température; pour ce sel, Δ (II, T) doit être négatif aux températures inférieures à 60°, et positif aux températures supérieures à 60°; MM. Chancel et Parmentier (3) ont vérifié la première partie de cette conclusion.

L'isobutyrate calcique à 3 molécules d'eau est d'autant plus soluble que la température est plus élevée; pour ce sel, la quantité Δ (II, T) doit être positive; c'est, en effet, ce que M. H. Le Chatelier (4) a trouvé dans ses expériences, tandis que MM. Chancel et Parmentier (5) arrivaient à la conclusion opposée; mais le résultat obtenu par ces derniers expérimentateurs paraîtrait difficilement admissible, car il contredirait le principe du déplacement de l'équilibre par la température; il faut d'ailleurs observer qu'ils ont déterminé la chaleur de dissolution du sel en solution étendue et non en solution saturée, tandis

(1) Si l'on dissout dans l'eau un sel anhydre, il y a, en général, dégagement de chaleur; mais, dans ce cas, il arrive souvent que la solution sursaturée laisse déposer du sel hydraté et non pas du sel anhydre. Ce cas ne correspond pas à la théorie qui précède, qui suppose essentiellement que le sel solide mis en présence de la dissolution est aussi celui qui peut se précipiter d'une solution sursaturée.

(2) PAUCHON, *Comptes Rendus*, t. XCVII, p. 1333; 1883.

(3) CHANCEL et PARMENTIER, *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 474; 1887.

(4) H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 679; 1887.

(5) CHANCEL et PARMENTIER, *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 474 et p. 831; 1887.

que les expériences de M. H. Le Chatelier déterminent réellement le signe de $\Lambda (\Pi, T)$.

Entre les égalités (10) et (17), éliminons la quantité $\frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S}$; nous trouvons

$$(18) \Lambda (\Pi, T) = \frac{T}{E} \left[u_2 (\Pi, T) - v (S, \Pi, T) - S (1 + S) \frac{\partial v (S, \Pi, T)}{\partial S} \right] \\ \times \frac{\frac{\partial S (\Pi, T)}{\partial T}}{\frac{\partial S (\Pi, T)}{\partial \Pi}}.$$

Cette formule est analogue à la formule de Clapeyron et de Clausius, qui joue un rôle si important dans l'étude de la vaporisation, de la fusion, etc.

Cette analogie est mise surtout en évidence par la remarque suivante:

Une dissolution de concentration donnée $S(\Pi, T)$ est saturée sous la pression Π , à la température T ; comment doivent être liées les variations $d\Pi, dT$, de ces deux variables, pour que la dissolution de même concentration soit encore saturée sous la pression $(\Pi + d\Pi)$, à la température $(T + dT)$?

Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que l'on ait

$$S (\Pi + d\Pi, T + dT) - S (\Pi, T) = 0$$

ou bien

$$\left(\frac{d\Pi}{dT} \right)_{S=c^e} = - \frac{\frac{\partial S (\Pi, T)}{\partial T}}{\frac{\partial S (\Pi, T)}{\partial \Pi}}.$$

Cette égalité, jointe à l'égalité (10), permet d'écrire l'égalité (18) sous la forme

$$\Lambda (\Pi, T) = \frac{T}{E} \frac{dV}{dM_2} \left(\frac{d\Pi}{dT} \right)_{S=c^e}.$$

Sous cette forme, l'analogie avec l'équation de Clapeyron-Clausius est évidente.

C'est sous la forme (18) que cette équation est utilisable.

Les déterminations de densité peuvent fournir la valeur de

$$u_2 (\Pi, T) - v (S, \Pi, T) - (1 + S) \frac{\partial v (S, \Pi, T)}{\partial S}.$$

Une étude calorimétrique peut servir à déterminer $\Lambda(\Pi, T)$. Enfin la connaissance de la courbe de solubilité du sel sous pression constante entraîne la connaissance de $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$.

Dès lors, l'équation (18) peut servir à calculer $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$.

Cet emploi de l'équation (18), analogue à celui que James Thomson a fait, dans l'étude de la fusion, de l'équation de Clapeyron et Clausius, a été indiqué par M. Braun (1) et par M. Von Stackelberg (2); les valeurs de $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$ ainsi calculées ont le signe et l'ordre de grandeur des valeurs déterminées par l'observation directe; mais la multiplicité et la difficulté des expériences qui interviennent dans cette comparaison ne permettent pas jusqu'ici qu'elle soit très satisfaisante.

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

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

Rappelons d'abord une formule générale.

Considérons un système semblable à celui qui a été étudié au Livre I Chapitre VI, § 1 (t. I, p. 114). Soit Φ son potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T .

Sous la pression constante Π , à la température constante T , l'état physique et chimique du système éprouve une certaine variation; tandis que l'on a

$$(19) \quad d\Pi = 0, \quad dT = 0,$$

les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ qui achèvent, avec Π et T , de définir l'état du système, éprouvent des variations $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$. Le système dégage une quantité de chaleur

$$dQ = -(\rho_\alpha d\alpha + \rho_\beta d\beta + \dots + \rho_\lambda d\lambda),$$

(1) BRAUN, *Wiedemann's Annalen*, Bd. XXX, p. 250; 1887.

(2) VON STACKELBERG, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XX, p. 337; 1896.

que l'on peut écrire, en vertu des égalités (13) du Chapitre indiqué (Tome I, p. 117),

$$dQ = \frac{1}{E} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) d\alpha + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) d\beta \right. \\ \left. + \dots + \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) d\lambda \right]$$

ou bien, en vertu des égalités (19),

$$(20) \quad dQ = \frac{1}{E} d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right).$$

Nous ferons un fréquent usage de cette formule générale.

Considérons un système qui renferme, outre la dissolution contenant une masse M_1 d'eau et une masse M_2 de sel, une certaine quantité d'eau pure dont la masse est m_1 . Sous la pression constante Π , à la température T , son potentiel thermodynamique a pour expression

$$(21) \quad \Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_1 \phi_1(\Pi, T),$$

$\phi_1(\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de l'eau pure, sous la pression constante Π , à la température T .

Cette formule (21) nous donne

$$T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi = T \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ + m_1 \left[T \frac{\partial \phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - \phi_1(\Pi, T) \right].$$

Si une masse dM_1 passe de l'eau pure à la dissolution, cette quantité éprouve une variation

$$d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) = \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} \right. \\ \left. - T \frac{\partial \phi_1(\Pi, T)}{\partial T} + \phi_1(\Pi, T) \right] dM_1 \\ = \left[T \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - f_1(s, \Pi, T) \right. \\ \left. - T \frac{\partial \phi_1(\Pi, T)}{\partial T} + \phi_1(\Pi, T) \right] dM_1.$$

Si l'on applique alors l'égalité (21) à ce phénomène, on voit qu'il dégage une quantité de chaleur dQ donnée par la formule

$$(22) \quad dQ = \lambda(s, \Pi, T) dM_1,$$

avec

$$(23) \quad E\lambda(s, \Pi, T) = T \frac{\partial}{\partial T} \left[f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) \right] - \left[f_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) \right].$$

La quantité $\lambda(s, \Pi, T)$ se nomme la *chaleur de dilution* dans les conditions de l'expérience.

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

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

$$f_1(0, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T).$$

En vertu de cette égalité, la relation (23) devient

$$(24) \quad E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

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

$$(1) \quad \Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Phi_2(\Pi, T),$$

en sorte que l'on a

$$T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi = T \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \left[T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_2(\Pi, T) \right].$$

Si une masse dM_2 du sel solide entre en dissolution, cette quantité

éprouve un accroissement :

$$\begin{aligned} d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right) &= \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{H} (M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{H} (M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} \right. \\ &\quad \left. - T \frac{\partial \Phi_2 (\Pi, T)}{\partial T} + \Phi_2 (\Pi, T) \right] dM_2 \\ &= \left[T \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial T} - f_2 (s, \Pi, T) \right. \\ &\quad \left. - T \frac{\partial \Phi_2 (\Pi, T)}{\partial T} + \Phi_2 (\Pi, T) \right] dM_2. \end{aligned}$$

Appliquons l'égalité (21) à ce phénomène, et nous arrivons à la conclusion suivante:

Lorsque, sous la pression Π , à la température T , dans une solution de concentration s , une masse dM_2 de sel se dissout, le système *absorbe* une quantité de chaleur $L (s, \Pi, T) dM_2$; $L (s, \Pi, T)$, qui est la *chaleur de dissolution* dans les conditions de l'expérience, est donné par la formule

$$(25) \quad EL (s, \Pi, T) = T \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_2 (\Pi, T) - f_2 (s, \Pi, T)] \\ - [\Phi_2 (\Pi, T) - f_2 (s, \Pi, T)].$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme. L'identité

$$(4 \text{ bis}) \quad f_2 [S (\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2 (\Pi, T) = 0$$

permet d'écrire l'égalité (25) sous la forme

$$\begin{aligned} EL (s, \Pi, T) &= T \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_2 (\Pi, T) - f_2 (S, \Pi, T)] \\ &\quad + T \frac{\partial}{\partial T} [f_2 (S, \Pi, T) - f_2 (s, \Pi, T)] \\ &\quad - [f_2 (S, \Pi, T) - f_2 (s, \Pi, T)], \end{aligned}$$

qui devient, en vertu de l'égalité (16),

$$(26) \quad E [L (s, \Pi, T) - \Lambda (\Pi, T)] = \int_s^S \left[T \frac{\partial^2 f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

On a d'ailleurs [Livre VI, Chapitre 1, égalité (6)] l'identité

$$\frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

qui transforme l'égalité (26) en

$$(27) \quad E [L(s, \Pi, T) - \Lambda(\Pi, T)] = \int_s^s \frac{1}{s} \left[\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} \right] ds.$$

Les diverses formules que nous venons d'établir nous seront fort utiles par la suite.

Les deux fonctions $L(s, \Pi, T)$, $\lambda(s, \Pi, T)$, que nous venons de définir, ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. L'égalité (24) donne, en effet,

$$E \frac{\partial \lambda(s, \Pi, T)}{\partial s} = T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

tandis que l'égalité (27) donne

$$E \frac{\partial L(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{1}{s} \left[T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right].$$

En comparant ces deux égalités, on trouve

$$(28) \quad \frac{\partial \lambda(s, \Pi, T)}{\partial s} = s \frac{\partial L(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Cette relation conduit immédiatement à une conséquence importante.

Pour que la chaleur de dissolution soit indépendante de la concentration s de la dissolution, il faut et il suffit que la chaleur de dilution soit, elle aussi, indépendante de la concentration de la dissolution; or la définition même de la chaleur de dilution montre que cette quantité est égale à 0 lorsque la concentration est égale à 0. Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Pour que la chaleur de dissolution d'un sel soit indépendante de la concentration [cas auquel elle est constamment égale à $\Lambda(\Pi, T)$], il faut et il suffit que la chaleur de dilution de la dissolution soit égale à 0.

Ce cas où la chaleur de dilution est nulle forme un cas idéal dont un certain nombre de dissolutions se rapprochent sensiblement. Parmi les remarquables propriétés de ces dissolutions, la première qui ait été reconnue par l'expérience concerne leur vaporisation et a été découverte en 1857 par von Babo⁽¹⁾; aussi appellerons-nous les dissolutions dont

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

nous venons de parler *dissolutions qui suivent la loi de von Babo*. G. Kirchhoff ⁽¹⁾ a le premier, en 1858, attiré l'attention sur les propriétés thermodynamiques particulières de ces dissolutions.

Si une dissolution suit la loi de von Babo, cas auquel $\lambda(s, \Pi, T)$ est nul quel que soit s , on doit avoir, d'après l'égalité (24),

$$T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

relation qui s'intègre sous la forme

$$(29) \quad \frac{\partial}{\partial s} f_1(s, \Pi, T) = -Tl(s, \Pi),$$

$l(s, \Pi)$ étant une quantité essentiellement positive.

Cette égalité (29) peut être regardée comme équivalente à la loi de von Babo.

Considérons une dissolution qui suit la loi de von Babo jusqu'à la concentration $s = S$, pour laquelle elle est saturée; on a, en vertu de l'égalité (29),

$$\frac{\partial}{\partial S} f_1(S, \Pi, T) = -Tl(S, \Pi)$$

et aussi [Livre VI, Chapitre I, égalité (6)]

$$\frac{\partial}{\partial S} f_1(S, \Pi, T) + S \frac{\partial}{\partial S} f_2(S, \Pi, T) = 0,$$

ce qui donne

$$\frac{\partial}{\partial S} f_2(S, \Pi, T) = \frac{T}{S} l(S, \Pi).$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (17) devient

$$(30) \quad \Lambda(\Pi, T) = \frac{T^2}{E} l(S, \Pi) \frac{\partial \log S(\Pi, T)}{\partial T}.$$

Telle est l'expression de la chaleur de dissolution pour un sel qui suit la loi de von Babo jusqu'à la concentration pour laquelle la dissolution est saturée.

Les deux quantités $L(s, \Pi, T)$, $\lambda(s, \Pi, T)$, que nous avons à consi-

⁽¹⁾ G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858; — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 479.

dérer, ne sont pas directement mesurables ; mais on les peut déduire aisément de la connaissance d'autres quantités accessibles à l'expérience.

Prenons une masse M_2 de sel et une masse M_1 d'eau suffisante à dissoudre la première ; mélangeons-les et mesurons la quantité Q de chaleur dégagée.

Considérons l'instant où la dissolution renferme une masse M_1 d'eau et une masse de sel μ_2 ; la concentration est, à ce moment,

$$\sigma = \frac{\mu_2}{M_1}.$$

Une masse de sel infiniment petite $d\mu_2$ se dissout alors ; le système dégage une quantité de chaleur

$$\begin{aligned} dQ &= -L(\sigma, \Pi, T) d\mu_2 \\ &= -M_1 L(\sigma, \Pi, T) d\sigma. \end{aligned}$$

La masse M_1 demeurant invariable pendant toute la durée de la dissolution, on voit que, si l'on désigne par $s = \frac{M_2}{M_1}$ la concentration finale de la dissolution, on a

$$Q = -M_1 \int_0^s L(\sigma, \Pi, T) d\sigma$$

ou bien encore

$$Q = -\frac{M_2}{s} \int_0^s L(\sigma, \Pi, T) d\sigma.$$

Si donc on projette une masse M_2 de sel solide dans une masse $M_1 = \frac{M_2}{s}$ d'eau, le système absorbe une quantité de chaleur $M_2 D(s, \Pi, T)$, et l'on a :

$$(34) \quad D(s, \Pi, T) = \frac{1}{s} \int_0^s L(\sigma, \Pi, T) d\sigma.$$

La quantité $D(s, \Pi, T)$ peut être déterminée par une expérience calorimétrique.

Lorsque l'on connaît l'expression de $D(s, \Pi, T)$ en fonction de s , on peut déterminer la fonction $L(s, \Pi, T)$; l'égalité (34) donne, en effet,

$$L(s, \Pi, T) = \frac{\partial}{\partial s} [sD(s, \Pi, T)]$$

ou

$$(32) \quad L(s, \Pi, T) = D(s, \Pi, T) + s \frac{\partial D(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

Les expérimentateurs ne s'étaient guère préoccupés, jusqu'à ces derniers temps, de déterminer comment la quantité $D(s, \Pi, T)$ variait avec la concentration s . Ces variations, cependant, peuvent avoir une grande importance. Si $D(s, \Pi, T)$ était indépendant de s , on aurait constamment, en vertu de l'égalité (32)

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

et, en particulier,

$$D(s, \Pi, T) = \Lambda(\Pi, T).$$

Or, au § 3, nous avons vu que les expériences de M. H. Le Chatelier, d'accord avec le principe du déplacement de l'équilibre par les variations de température, montraient que la quantité $\Lambda(\Pi, T)$ relative à l'isobutyrate calcique à 5 molécules d'eau était positive; au contraire, pour les faibles valeurs de la concentration s , la valeur de $D(s, \Pi, T)$ relative au même sel est négative, d'après les expériences de MM. Chancel et Parmentier; donc, pour les solutions aqueuses d'isobutyrate calcique à 5 molécules d'eau, $D(s, \Pi, T)$ varie assez avec s pour éprouver un changement de signe.

Un fait analogue se présente, d'après M. Paul Rivals⁽¹⁾ dans l'étude des solutions aqueuses de l'acide trichloracétique; dans ce cas encore, $D(s, \Pi, T)$, négatif pour les faibles valeurs de s , devient positif lorsque s surpasse une certaine limite, comme le montre le tableau suivant :

s	D	s	D
	cal.		cal.
0,000125	— 2,70	0,002222	— 0,20
0,000166	— 2,55	0,002857	+ 0,50
0,00025	— 2,40	0,005	+ 1,65
0,000333	— 2,31	0,006666	+ 2,10
0,0005	— 2,07	0,009091	+ 2,50
0,001	— 1,45		

M. E. Mounet⁽²⁾ a tracé la technique d'une méthode propre à déter-

(1) PAUL RIVALS, *Recherches thermochimiques sur quelques composés chlorés des séries acétique, benzoïque et salicylique*. Thèse de Doctorat, Paris, 1897, et *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. XII, p. 501; 1897.

(2) E. MOXNET, *Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel*. Thèse de Doctorat, Bordeaux, 1897, et *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 5^e série, t. III.

miner les variations de la quantité $D(s, \Pi, T)$ et a appliqué cette méthode à l'acétate de sodium. Il a trouvé, pour l'acétate de sodium hydraté ($C^2H^3NaO^2, 3H^2O$) à $13^{\circ},1$ et sous la pression atmosphérique que la fonction $D(s, \Pi, T)$ pouvait être représentée, jusqu'à la concentration $s = 0,2$, par la formule

$$(33) \quad D(s, \Pi, T) = \frac{613,84s + 87,053}{17s + 2,537}.$$

De cette formule (33) et de la formule (32) on déduirait aisément l'expression de $L(s, \Pi, T)$ pour l'acétate de sodium hydraté.

Il résulte des formules (32) et (33) que, pour une dissolution d'acétate de sodium hydraté, de concentration $0,2$, dans les conditions indiquées, la quantité $L(s, \Pi, T)$ a pour valeur $36^{\text{cal}},00$, tandis que la quantité $D(s, \Pi, T)$ a seulement pour valeur $35^{\text{cal}},54$. La différence de ces deux quantités n'est donc pas entièrement négligeable.

Cherchons maintenant comment il sera possible de déterminer expérimentalement la chaleur de dilution $\lambda(s, \Pi, T)$.

Prenons, sous la pression constante Π , à la température constante T , une dissolution qui renferme une masse M_1 d'eau et une masse M_2 de sel; à cette dissolution, mêlons une masse m d'eau pure et déterminons la quantité de chaleur dégagée Q .

Soient $s = \frac{M_2}{M_1}$ la concentration initiale de la dissolution et $s' = \frac{M_2}{M_1 + m_1}$ la concentration finale. Au moment où l'on a déjà ajouté à la dissolution primitive une masse μ_1 d'eau pure, la dissolution obtenue a une concentration $\sigma = \frac{M_2}{M_1 + \mu_1}$; lorsqu'on verse dans cette dissolution une nouvelle masse $d\mu_1$ d'eau pure, la concentration σ éprouve un accroissement $d\sigma$ donné par l'égalité

$$d\mu_1 = -\frac{M_2}{\sigma^2} d\sigma.$$

Ce phénomène dégage, d'ailleurs, une quantité de chaleur

$$dQ = \lambda(\sigma, \Pi, T) d\mu_1$$

que l'égalité précédente permet de mettre sous la forme

$$dQ = -M_2 \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma.$$

On voit, dès lors, que l'on a

$$Q = - M_2 \int_s^{s'} \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma.$$

Si l'on observe d'ailleurs que

$$M_2 = (M_1 + M_2) \frac{\frac{M_2}{M_1}}{1 + \frac{M_2}{M_1}} = (M_1 + M_2) \frac{s}{1 + s},$$

on voit que la quantité de chaleur dégagée lorsque l'on ajoute de l'eau à une dissolution de masse initiale totale $(M_1 + M_2)$, est représentée par les formules

$$(34) \quad Q = (M_1 + M_2) \Delta(s, s', \Pi, T),$$

$$(35) \quad \Delta(s, s', \Pi, T) = - \frac{s}{1 + s} \int_s^{s'} \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma,$$

s étant la concentration initiale, et s' la concentration finale de la dissolution.

Divers expérimentateurs ont, sur des dissolutions diverses, vérifié l'exactitude de la loi suivante dont nous avons déjà déduit, au Chapitre III du Livre VI, d'importantes conséquences :

On peut toujours prendre la concentration initiale s de la dissolution assez faible pour que la quantité de chaleur dégagée par la dilution de cette dissolution soit inférieure aux erreurs d'expériences, quelque loin que l'on pousse cette dilution.

Les formules (34) et (35) permettent de donner de cette loi l'énoncé suivant, de forme analytique :

On peut toujours prendre la concentration initiale s assez petite pour que l'intégrale $\int_s^{s'} \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$ demeure inférieure en valeur absolue à

n'importe quelle quantité donnée d'avance, quelque voisine de 0 que soit la concentration finale s' .

Cette loi entraîne des conséquences connues par une théorie classique du calcul intégral, la théorie des intégrales définies

dans lesquelles la quantité sous le signe \int devient infinie. Parmi ces conséquences, se trouve en particulier la suivante : *Lorsque*

s' tend vers 0, la quantité $\int_s^{s'} \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$ tend vers une limite bien

déterminée que l'on désigne par $\int_s^0 \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$.

La définition même de $\int_s^0 \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$ entraîne la conséquence sui-

vante :

On peut toujours prendre pour s' une valeur si voisine de 0 que $\int_s^{s'} \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$ diffère aussi peu que l'on veut de $\int_s^0 \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$.

Posons alors

$$(36) \quad \delta(s, \Pi, T) = \Delta(s, 0, \Pi, T) = -\frac{s}{1+s} \int_s^0 \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma$$

et nous voyons que l'on pourra, s étant donné, prendre pour s' une valeur si peu différente de 0, que la quantité $\Delta(s, s', \Pi, T)$, donnée par les égalités (34) et (35), diffère aussi peu que l'on voudra de $\delta(s, \Pi, T)$.

En d'autres termes, *une dissolution de concentration s étant donnée, on pourra la diluer dans une masse d'eau assez grande pour que la mesure de la quantité de chaleur dégagée fournisse la valeur de $\delta(s, \Pi, T)$ avec une précision qui n'est limitée que par celle des observations.*

La quantité $\delta(s, \Pi, T)$ donne donc prise à la mesure expérimentale.

L'égalité (36) peut s'écrire

$$\frac{1+s}{s} \delta(s, \Pi, T) = \int_0^s \frac{\lambda(\sigma, \Pi, T)}{\sigma^2} d\sigma.$$

Nous voyons alors que si l'on a déterminé comment $\delta(s, \Pi, T)$ varie en fonction de s , on connaîtra $\lambda(s, \Pi, T)$ par l'égalité

$$(37) \quad \frac{\lambda(s, \Pi, T)}{s^2} = \frac{\partial}{\partial s} \left[\frac{1+s}{s} \delta(s, \Pi, T) \right],$$

qui peut encore s'écrire

$$(38) \quad \lambda(s, \Pi, T) = s(1 + s) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} - \delta(s, \Pi, T).$$

Cette égalité montre, en particulier, que si l'on a constamment

$$\delta(s, \Pi, T) = 0,$$

on a

$$\lambda(s, \Pi, T) = 0,$$

et la dissolution suit la loi de von Babo.

Les physiciens ont déterminé la valeur de $\delta(s, \Pi, T)$ pour certaines solutions ; en général, ils se sont occupés de dissolutions formées par des corps miscibles à l'eau soit en toute proportion, soit en très grande proportion. La chaleur dégagée par la dilution des solutions d'acide sulfurique a été étudiée par Hess, Graham, Abria, Favre et Silbermann, M. Thomsen, M. Pfaundler ; Dupré et Page ont étudié la chaleur dégagée par la dilution de l'alcool ; M. Berthelot a étudié la dilution des solutions de potasse, de soude, d'acide azotique. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tome I de l'*Essai de Mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, de M. Berthelot.

La chaleur mise en jeu dans la dilution d'une solution saline a été, en général, beaucoup moins étudiée ; les dissolutions salines même saturées sont, en général, si peu concentrées que la dilution de ces dissolutions ne dégage qu'une quantité de chaleur difficilement mesurable ; pour obtenir une chaleur de dilution appréciable, il faudrait partir d'une dissolution saline très fortement sursaturée ; c'est ce qu'a fait M. E. Monnet pour les dissolutions d'acétate de sodium hydraté $C^2H^3NaO^4, 3H^2O$. Il a mesuré ⁽¹⁾, à la température de 15°, 4, et sous la pression atmosphérique, les valeurs de $\delta(s, \Pi, T)$ pour les valeurs de la concentration s comprises entre 0,507 et 40,881. Il a trouvé que $\delta(s, \Pi, T)$ pouvait être représenté par la formule suivante :

$$\delta = \frac{19,72 s}{3,87 + s}.$$

Toutefois, pour les faibles concentrations, cette formule donne des nombres un peu trop forts.

(1) E. MONNET, *Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel*. Thèse de Doctorat, Bordeaux, 1897 ; et *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 5^e série, t. III.

M. E. Monnet a étudié également ⁽¹⁾ la chaleur de dilution de l'hypo-sulfite de sodium hydraté pour les valeurs de s comprises entre 0 et ∞ , à la température de 15° C. ; il a trouvé pour δ les valeurs suivantes :

s	δ
0,00	0 ^{sat} ,000
0,09	— 0 ,083
0,12	— 0 ,581
0,16	— 0 ,831
0,27	— 3 ,323
0,83	— 9 ,222
2,50	— 12 ,254
24,16	— 9 ,970
∞	— 8 ,723

La dissolution saturée a une concentration peu supérieure à 1. La concentration $s = \infty$ correspond au sel fondu dans son eau de cristallisation.

Les deux quantités mesurables $D(s, \Pi, T)$, $\delta(s, \Pi, T)$ ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Les égalités

$$(32) \quad L(s, \Pi, T) = D(s, \Pi, T) + s \frac{\partial D(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$$(38) \quad \lambda(s, \Pi, T) = s(1 + s) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} - \delta(s, \Pi, T),$$

jointes à l'égalité

$$(28) \quad \frac{\partial \lambda(s, \Pi, T)}{\partial s} = s \frac{\partial L(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

donnent la relation

$$(39) \quad \frac{\partial}{\partial s} \left[D(s, \Pi, T) + s \frac{\partial D(s, \Pi, T)}{\partial s} - \delta(s, \Pi, T) - (1 + s) \frac{\partial \delta(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] = 0.$$

⁽¹⁾ E. MONNET. *Procès Verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 23 juin 1898.

§ 5. — *Dissolutions qui suivent la loi de Gay-Lussac (Loi de van t'Hoff) jusqu'à la saturation.*

Pour une dissolution infiniment diluée on a [Livre VI, Chapitre III, égalité (33)]

$$(40) \quad f_1(s, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T) - \frac{2R\sigma i_2^1}{\varpi_2} T s.$$

Il peut arriver que cette loi soit approximativement applicable à une dissolution, tant que la concentration s demeure inférieure à une certaine limite finie Σ ; nous dirons alors, avec M. J.-H. van t'Hoff (1), que, *jusqu'à la valeur Σ de la concentration, cette dissolution suit la loi de Gay-Lussac.*

Supposons que la dissolution étudiée suive cette loi non seulement pour les concentrations infiniment petites, ce qui est forcé, mais encore jusqu'à la concentration pour laquelle la dissolution est saturée, ce qui n'est nullement nécessaire.

De l'égalité (40) on déduira l'égalité

$$(41) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = - \frac{2R\sigma i_2^1}{\varpi_2} T,$$

qui est un cas particulier de l'égalité (29) et exprime que *la dissolution considérée suit la loi de von Babo.*

Dès lors, nous savons

1° *Que la chaleur de dissolution $\lambda(s, \Pi, T)$ de cette dissolution est égale à 0.*

2° *Que la chaleur de dissolution $l(s, \Pi, T)$ est égale, quel que soit s , à $\Lambda(\Pi, T)$.*

D'ailleurs, la comparaison des égalités (29) et (40) donne l'égalité

$$(42) \quad l(s, \Pi) = \frac{2R\sigma i_2^1}{\varpi_2},$$

qui transforme l'égalité (30) en

$$(43) \quad \Lambda(\Pi, T) = \frac{2R\sigma i_2^1}{E\varpi_2} T^2 \frac{\partial \log S(\Pi, T)}{\partial T}.$$

(1) J.-H. VAN T'HOFF, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 239; 1885.

Cette formule donne donc la chaleur de dissolution d'un sel dont la dissolution suit sensiblement la loi dite de Gay-Lussac jusqu'au voisinage de la saturation.

Cette formule très simple a été donnée, pour les dissolutions salines, par M. H. Le Chatelier⁽¹⁾; elle coïncide d'ailleurs, comme nous le verrons plus tard, avec la formule donnée par G. Kirchhoff pour représenter la chaleur dégagée par la dissolution dans l'eau des gaz qui suivent la loi de Henry; M. J.-H. Van t'Hoff⁽²⁾ a comparé, pour quinze corps, les données de l'expérience aux résultats fournis par cette formule; la concordance est généralement satisfaisante; on ne doit pas oublier, cependant, que cette formule repose sur l'extension hypothétique à des dissolutions de concentration finie, d'une loi qui n'est démontrée que pour les dissolutions infiniment diluées.

§ 6. — Chaleur spécifique d'une dissolution.

Soit M la masse d'un système; soit Φ son potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T , exprimé en fonction des variables Π , T , et des variables qui fixent son état physique et chimique; soit γ sa chaleur spécifique sous la pression constante Π , à la température T ; on a [Livre I, Chapitre VI, dernière égalité (43), t. I, p. 117]

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

En particulier, pour une dissolution composée des masses M_1 , M_2 , de dissolvant et de sel, on a

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

ou encore, à cause de l'identité [Livre VI, Chapitre I, égalité (2)]

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(M_1, M_2, \Pi, T) &= M_1 f_1(s, \Pi, T) + M_2 f_2(s, \Pi, T), \\ (44) \quad (M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) &= -\frac{T}{E} \left[M_1 \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} + M_2 \frac{\partial^2 f_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2} \right]. \end{aligned}$$

(1) H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. C, p. 50; 1885.

(2) J.-H. VAN T'HOFF, *Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, Bandet XXI, n° 17; 14 octobre 1885.

Mais l'identité

$$f_1(0, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T)$$

permet d'écrire

$$f_1(s, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T) + \int_0^s \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds$$

et, par conséquent,

$$(45) \quad \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

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

$$(46) \quad \frac{\partial^2 f_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 f_2(S, \Pi, T)}{\partial T^2} - \int_0^{S(\Pi, T)} \frac{\partial^3 f_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T^2} ds.$$

Or l'égalité (4 bis), différenciée deux fois par rapport à T , donne

$$(47) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2 f_2(S, \Pi, T)}{\partial T^2} + 2 \frac{\partial^2 f_2(S, \Pi, T)}{\partial S \partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ & + \frac{\partial^2 f_2(S, \Pi, T)}{\partial S^2} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2 + \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2} \\ & - \frac{\partial^2 \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T^2} = 0, \end{aligned}$$

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

$$(48) \quad \begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds = \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial^3 f_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T^2} ds \\ & + 2 \frac{\partial^2 f_2(S, \Pi, T)}{\partial S \partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial^2 f_2(S, \Pi, T)}{\partial S^2} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2 \\ & + \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2}. \end{aligned}$$

Les égalités (44), (45), (46), (47), (48) donnent

$$(49) \quad (M_1 + M_2) \gamma (s, \Pi, T) \\ = -M_1 \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi_1 (\Pi, T)}{\partial T^2} - M_2 \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi_2 (\Pi, T)}{\partial T^2} \\ - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[M_1 \int_0^s \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds - M_2 \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right].$$

Soient $C_1(\Pi, T)$, $C_2(\Pi, T)$, les chaleurs spécifiques du dissolvant pur et du sel solide sous la pression constante Π , à la température T ; nous aurons [Livre I, Chapitre v, égalité (60), t. I, p. 112]

$$C_1 (\Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi_1 (\Pi, T)}{\partial T^2}, \\ C_2 (\Pi, T) = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi_2 (\Pi, T)}{\partial T^2}.$$

Si à ces égalités nous joignons l'identité [Livre VI, Chapitre I, égalité (6)]

$$\frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2 (s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

l'égalité (49) deviendra

$$(50) \quad (M_1 + M_2) \gamma (s, \Pi, T) \\ = M_1 C_1 (\Pi, T) + M_2 C_2 (\Pi, T) \\ - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[M_1 \int_0^s \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds + M_2 \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right].$$

Telle est la formule générale qui fait connaître la chaleur spécifique d'une dissolution saline.

En d'autres termes, *la chaleur spécifique d'une dissolution peut se calculer par la règle des mélanges, à condition d'attribuer au dissolvant et au corps dissous les chaleurs spécifiques suivantes :*

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{l} C'_1 (s, \Pi, T) = C_1 (\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds, \\ C'_2 (s, \Pi, T) = C_2 (\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds, \end{array} \right.$$

que, pour cette raison, nous nommerons chaleurs spécifiques du dissolvant et du corps dissous, au sein d'une dissolution de concentration s , soumise à une pression Π et portée à une température T .

Considérons en particulier une dissolution qui suive, jusqu'à la concentration $s = S(\Pi, T)$, la loi que nous sommes convenus de nommer loi de von Babo.

Nous avons alors l'égalité

$$(29) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = -Tl(s, \Pi),$$

qui, reportée dans les égalités (51), donne sans peine

$$(52) \quad \begin{cases} C'_1(s, \Pi, T) = C_1(\Pi, T), \\ C'_2(s, \Pi, T) = C_2(\Pi, T) + c_2(\Pi, T), \end{cases}$$

en posant

$$(53) \quad c_2(\Pi, T) = \frac{1}{E} l[s(\Pi, T), \Pi] \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial \log S(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

Ainsi, pour les dissolutions qui suivent la loi de von Babo jusqu'à la saturation :

1° La chaleur spécifique du dissolvant au sein de la dissolution est égale à la chaleur spécifique du dissolvant pur ;

2° La chaleur spécifique du corps dissous est indépendante de la concentration.

Supposons que la dissolution considérée suive, jusqu'à la saturation, non seulement la loi de von Babo, mais encore la loi de Gay-Lussac (Van t'Hoff). Nous aurons alors l'égalité

$$(42) \quad l(s, \Pi) = \frac{2R\sigma_1^1}{\omega_2}.$$

Pour une telle dissolution, l'égalité (53) deviendra

$$(54) \quad c_2(\Pi, T) = \frac{2R\sigma_1^1}{E\omega_2} \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial \log S(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

Lorsqu'une dissolution suit, jusqu'à la saturation, la loi de Gay-Lussac (Van t'Hoff), la chaleur spécifique du sel au sein de la dissolution peut se calculer, pourvu que l'on connaisse :

1° La chaleur spécifique du sel solide ;

2° La loi qui relie la solubilité du sel à la température.

Lorsqu'une dissolution suit la loi de von Babo, les égalités (52) permettent d'écrire

$$\gamma (s, \Pi, T) = \frac{C_1 (\Pi, T) + s [C_2 (\Pi, T) + c_2 (\Pi, T)]}{1 + s}.$$

En général, la loi suivant laquelle varie la chaleur spécifique d'une dissolution avec la concentration de cette dissolution ne se peut mettre sous une forme aussi simple.

M. E. Mathias⁽¹⁾ a montré que les très nombreuses observations de Marignac et de M. Thomsen pouvaient être représentées par des expressions réductibles à la forme

$$(55) \quad \gamma (s, \Pi, T) = C_1 (\Pi, T) + \frac{\alpha (\Pi, T) s}{\beta (\Pi, T) + s},$$

$\alpha (\Pi, T)$, $\beta (\Pi, T)$ étant deux fonctions particulières à chaque groupe de dissolvant et de corps dissous.

Les recherches de Marignac et de M. Thomsen n'avaient pu porter sur les dissolutions d'une extrême concentration. Ainsi, en étudiant la chaleur spécifique des dissolutions aqueuses d'hydrate normal d'acétate de sodium, Marignac s'est arrêté à la concentration $s = 0,3434$, et M. Thomsen à la concentration $s = 0,4444$. M. E. Monnet⁽²⁾ s'est proposé d'étendre ces recherches jusqu'aux concentrations les plus fortes; il a pu atteindre, dans ses déterminations, la dissolution excessivement sursaturée qui renferme 40^{gr},881 d'hydrate normal pour 1 gramme d'eau ($s = 40,881$). Jusqu'à ces limites, la chaleur spécifique moyenne entre 15° et 100° de la solution d'acétate de sodium peut être représentée par une formule du type adopté par M. Mathias :

$$\gamma (s) = C_1 + \frac{\alpha s}{\beta + s},$$

en adoptant les valeurs suivantes des constantes :

$$\begin{aligned} C_1 &= 1,005, \\ \alpha &= 0,25926, \\ \beta &= 0,641. \end{aligned}$$

(1) E. MATHIAS, *Journal de Physique*, 2^e série, t. VIII, p. 204; 1889.

(2) E. MONNET, *Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel*. Thèse de Doctorat, Bordeaux, 1897; *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 5^e série, t. III, 1897.

M. E. Monnet a trouvé que la différence entre la valeur de $\gamma(s)$ déterminée par la formule précédente et la valeur de la même quantité donnée par l'observation n'atteignait jamais le quotient par 160 de la moyenne de ces deux valeurs et était beaucoup moindre, en général.

Cherchons l'expression de la chaleur spécifique d'une dissolution saturée; dans ce but, remarquons que les égalités (51) peuvent s'écrire

$$(55) \quad \left\{ \begin{array}{l} C'_1(s, \Pi, T) = C_1(\Pi, T) - \frac{T}{E} \int_0^s \frac{\partial^3 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T^2} ds, \\ C'_2(s, \Pi, T) = C_2(\Pi, T) - \frac{T}{E} \int_0^{\frac{S(\Pi, T)}{s}} \frac{\partial^3 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T^2} ds \\ \quad - \frac{T}{ES(\Pi, T)} \left\{ 2 \frac{\partial^2 f_1(S, \Pi, T)}{\partial S \partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \frac{\partial^2 f_1(S, \Pi, T)}{\partial S^2} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2 \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2} \right\} \\ \quad + \frac{T}{E[S(\Pi, T)]^2} \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2. \end{array} \right.$$

Si l'on suppose que la dissolution soit saturée, $s = S(\Pi, T)$; au second membre de la deuxième égalité (55), l'intégrale définies s'annule; si l'on observe, en outre, que, dans ce cas, $\frac{M_2}{S(\Pi, T)} = M_1$, on voit, par les égalités (50), (51) et (55), que l'on a

$$\begin{aligned} (M_1 + M_2) \gamma(S, \Pi, T) &= M_2 C_2(\Pi, T) + M_1 C_1(\Pi, T) \\ &- \frac{M_1 T}{E} \left\{ \int_0^{\frac{S(\Pi, T)}{s}} \frac{\partial^3 f_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2 \partial s} ds \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 f_1(S, \Pi, T)}{\partial S \partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 f_1(S, \Pi, T)}{\partial S^2} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2} \right\} \\ &+ \frac{M_1 T}{E} \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial \log S(\Pi, T)}{\partial T} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}. \end{aligned}$$

Si l'on tient compte de l'égalité (47), on voit que cette égalité peut s'écrire

$$(56) \quad (M_1 + M_2) \gamma (S, \Pi, T) = M_2 C_2 (\Pi, T) + M_1 C_1 (\Pi, T) \\ - \frac{M_1 T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^{S(\Pi, T)} \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds \\ - M_1 \Lambda (\Pi, T) \frac{\partial S (\Pi, T)}{\partial T}$$

Cette formule (56) fournit une solution élégante du problème suivant :

Un système renferme une dissolution saturée de masse $(M_1 + M_2)$ et, en excès, une masse μ_2 de sel solide; quelle quantité de chaleur faut-il fournir au système pour élever sa température de T à $(T + dT)$, la dissolution changeant de composition de manière à demeurer saturée à la température $(T + dT)$?

Cette quantité de chaleur a pour valeur

$$dQ = [\mu_2 C_2 (\Pi, T) + (M_1 + M_2) \gamma (S, \Pi, T)] dT + \Lambda (\Pi, T) \delta M_2.$$

Mais

$$\delta M_2 = M_1 \frac{\partial S (\Pi, T)}{\partial T} dT.$$

Si donc on désigne par $\mathfrak{K}_2 = M_2 + \mu_2$ la masse totale du sel, tant dissous que non dissous, on aura, en vertu de l'égalité (56),

$$(57) \quad dQ = \mathfrak{K}_2 C_2 (\Pi, T) dT \\ + M_1 \left[C_1 (\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^{S(\Pi, T)} \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right] dT.$$

Les raisonnements qui nous ont servi à calculer la chaleur spécifique d'une dissolution font jouer un rôle essentiel à la solubilité du corps fixe; ils ne sont plus applicables au cas où le corps fixe est miscible en toute proportion au dissolvant volatil; ce cas doit être traité directement.

Nous avons encore ici l'égalité

$$(44) \quad (M_1 + M_2) \gamma (s, \Pi, T) = - \frac{T}{E} \left[M_1 \frac{\partial^2 f_1 (s, \Pi, T)}{\partial T^2} + M_2 \frac{\partial^2 f_2 (s, \Pi, T)}{\partial T^2} \right].$$

Mais ici la concentration s peut croître au-delà de toute limite et un mélange de concentration infinie est identique au fluide 2 pris à l'état de pureté, en sorte que nous avons les identités

$$\begin{aligned} f_1(O, \Pi, T) &= \Phi_1(\Pi, T), \\ f_2(\infty, \Pi, T) &= \Phi_2(\Pi, T), \end{aligned}$$

ce qui transforme aisément l'égalité (44) en la suivante :

$$(38) \quad (M_1 + M_2) \gamma(s, \Pi, T) = M_1 C'_1(s, \Pi, T) + M_2 C'_2(s, \Pi, T),$$

avec

$$(59) \quad \left\{ \begin{aligned} C'_1(s, \Pi, T) &= C_1(\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds, \\ C'_2(s, \Pi, T) &= C_2(\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds. \end{aligned} \right.$$

CHAPITRE II

VAPORISATION DES DISSOLVANTS

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

Un système renferme :

1° Une dissolution contenant une masse M_1 du dissolvant et une masse M_2 du corps dissous ;

2° Une masse m_1 de vapeur du dissolvant.

Le corps dissous est supposé non volatil.

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

Soit $\varphi_1(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T , de l'unité de masse de vapeur du dissolvant.

Le potentiel thermodynamique du système sera

$$(1) \quad \Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_1 \varphi_1(\Pi, T).$$

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

$$(2) \quad \delta\Phi = \left[\frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} - \varphi_1(\Pi, T) \right] \delta M_1 \\ = [f_1(s, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T)] \delta M_1.$$

Si l'on a

$$(3) \quad f_1(s, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T) = 0,$$

il y a équilibre entre la vapeur et la dissolution.

Si l'on a

$$(4) \quad f_1(s, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T) < 0,$$

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

Si l'on a

$$(5) \quad f_1(s, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T) > 0,$$

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

Étudions comment la fonction

$$(6) \quad \Delta(s, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T)$$

varie avec la pression Π . Nous aurons

$$\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \varphi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Nous aurons d'ailleurs

$$\frac{\partial \varphi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} = V_1(\Pi, T),$$

$V_1(\Pi, T)$ étant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, et aussi [Livre VI, Chapitre I, égalité (13)]

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$v(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique de la dissolution. Nous aurons donc

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

Dans les conditions ordinaires, le volume spécifique $v(s, \Pi, T)$ de la dissolution est négligeable par rapport au volume spécifique $V_1(\Pi, T)$ de la vapeur du dissolvant, en sorte que l'égalité précédente donne l'inégalité

$$(8) \quad \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} < 0.$$

Le théorème de Rolle nous apprend alors que l'équation (3), considérée comme équation en Π , admet au plus une racine : Une dis-

solution de concentration donnée, portée à une température donnée, ne peut être en équilibre avec la vapeur du dissolvant que sous une pression déterminée.

Si donc l'égalité (3), considérée comme équation en Π , admet une racine, cette racine est une fonction uniforme des variables s et T :

$$9) \quad \Pi = p(s, T),$$

que l'on nomme *tension de vapeur saturée* de la dissolution de concentration s , à la température T .

L'inégalité (8) nous enseigne que l'on a l'inégalité (5) si la pression Π est inférieure à la tension de vapeur saturée et l'inégalité (4) si la pression Π est supérieure à la tension de vapeur saturée ; donc : *Sous une pression inférieure à la tension de vapeur saturée, la dissolution produit de la vapeur ; celle-ci ne peut se condenser. Sous une pression supérieure à la tension de vapeur saturée, la vapeur se condense au sein de la dissolution ; le dissolvant ne peut se vaporiser.*

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

$$(3 \text{ bis}) \quad f_1[s, p(s, T), T] - \varphi_1[p(s, T), T] = 0.$$

Cette identité, différenciée par rapport à s , donne

$$\left[\frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial p} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial s} = 0$$

ou bien

$$(10) \quad \left[v_1(s, p, T) - s(1 + s) \frac{\partial v(s, p, T)}{\partial s} - V_1(p, T) \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial s} = 0.$$

D'après ce que nous venons de dire, la quantité entre [] est négative *dans les conditions ordinaires* ; d'autre part, nous avons en toutes circonstances [Livre VI, Chapitre 1, inégalité (20)]

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

L'égalité (10) entraîne donc l'inégalité

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

A une température donnée, la tension de vapeur du dissolvant qui forme une dissolution de nature donnée est d'autant plus faible que la dissolution est plus concentrée; en particulier, elle est toujours inférieure à la tension de vapeur saturée du dissolvant pur pris à la même température.

Cette loi est depuis longtemps établie par l'expérience.

Différentions maintenant l'identité (3 bis), non plus par rapport à s , mais par rapport à T ; elle nous donnera

$$\left[\frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial p} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} = 0$$

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

$$(11) \quad \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} = \left[V_1(p, T) - v(s, p, T) + s(1+s) \frac{\partial v(s, p, T)}{\partial s} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}$$

L'entropie d'un système formé par une dissolution et la vapeur du dissolvant, soumises toutes deux à la pression p , a pour expression

$$S = - \frac{1}{E} \frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (4),

$$S = - \frac{1}{E} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} + m_1 \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} \right]$$

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

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{1}{E} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} \right] \delta m_1 \\ &= \frac{1}{E} \left[\frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} \right] \delta m_1. \end{aligned}$$

La modification considérée absorbe une quantité de chaleur $Q(s, T)\delta m_1$, $Q(s, T)$ étant la *chaleur de vaporisation* d'une dissolution de concentration s , à la température T ; la pression p étant précisément la

tension de vapeur saturée d'une semblable dissolution, la modification est réversible et l'on a

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

ou bien

$$(12) \quad \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} = \frac{EQ(s, T)}{T}.$$

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

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

Dans les conditions ordinaires, la quantité entre [] est positive; par conséquent $Q(s, T)$ et $\frac{\partial p(s, T)}{\partial T}$ sont deux quantités de même signe. De ce que la chaleur de vaporisation d'une dissolution est toujours positive, il résulte que la tension de vapeur saturée d'une dissolution donnée est fonction croissante de la température.

L'égalité (13) est l'analogue de l'égalité de Clapeyron et de Clausius, qui joue un si grand rôle dans l'étude de la vaporisation d'un corps pur; elle a été donnée par M. Ladislas Natanson (1).

§ 2. — *Du rôle que joue l'étude de la vaporisation des dissolvants dans la théorie générale des dissolutions.*

L'égalité (10) a une importance capitale.

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

$$\begin{aligned} f_1(s, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T), \end{aligned}$$

ces deux fonctions étant liées par l'identité [Livre VI, Chapitre I, égalité (6)]

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

(1) LADISLAS NATANSON, *Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie* (octobre 1892). — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. X, p. 748; 1892.

On a d'ailleurs [Livre VI, Chapitre 1, égalités (15)]

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

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

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

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

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

Ces égalités nous apprennent que, moyennant l'hypothèse faite, les deux fonctions f_1 et f_2 sont des fonctions des seules variables s et T , liées par l'identité

$$(14) \quad \frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s} = 0.$$

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

$$(I) \quad V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} = \frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s},$$

égalité qui peut encore s'écrire, en vertu de l'identité (14),

$$(II) \quad -\frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} = \frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s}.$$

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

1° La loi suivant laquelle la tension de vapeur de la dissolution dépend de la température et de la concentration de la dissolution ;

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

On connaît, par les égalités (I) et (II), les deux fonctions $\frac{\partial f_1}{\partial s}$, $\frac{\partial f_2}{\partial s}$.

Supposons, en particulier, que la loi de compressibilité et de dilatation du dissolvant soit la loi de Mariotte et de Gay-Lussac. Nous aurons

alors

$$(15) \quad pV_1(p, T) = \frac{4\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} RT,$$

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

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

ϖ_1 étant le poids moléculaire de la vapeur du dissolvant ;

α_1 étant l'atomicité de ce gaz (celle de l'hydrogène étant 2).

Moyennant cette égalité (15), les égalités (1) et (2) deviennent

$$(III) \quad \frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} = \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T),$$

$$(IV) \quad \frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s} = - \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{s} \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T).$$

Si donc on admet :

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

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

la détermination des deux fonctions $\frac{\partial f_1}{\partial s}$, $\frac{\partial f_2}{\partial s}$ est ramenée à l'étude des lois de la vaporisation de la dissolution.

Ces quelques remarques expliquent comment les lois de la vaporisation d'une dissolution permettent de prévoir *a priori* une foule de propriétés de cette dissolution, résultat qui dut sembler étrangement paradoxal lorsque G. Kirchhoff l'énonça, pour la première fois, dans un mémoire célèbre (1).

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, l'égalité (13), qui fait connaître la chaleur de vaporisation, devient

$$(16) \quad Q(s, T) = \frac{T}{E} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}.$$

Si, en outre, on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, exprimées par l'égalité (15), l'égalité (16)

(1) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, Bd. CIII, p. 177; 1858. — Kirchhoff's Abhandlungen, p. 454).

devient

$$(17) \quad Q(s, T) = \frac{4\sigma}{\alpha_1 \omega_1} \frac{R}{E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(s, T).$$

Cette dernière formule nous sera utile au prochain Chapitre.

§ 3. — *Loi de von Babo et loi de Wüllner.*

Nous avons nommé *dissolutions qui suivent la loi de von Babo* les dissolutions dont la chaleur de dilution est nulle et nous avons vu que cette loi s'exprimait par l'égalité [Chapitre 1, égalité (29)]

$$(18) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = -Tl(s, \Pi).$$

Cette loi entraîne l'égalité

$$T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

Si nous regardons comme négligeable le volume spécifique de la dissolution, la fonction f_1 pourra être regardée comme une simple fonction de s et de T , et l'égalité précédente deviendra

$$(19) \quad T \frac{\partial^2 f_1(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} = 0.$$

Si, en outre, nous supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous pourrons faire usage de l'égalité (3) et l'égalité (19) deviendra

$$\frac{\partial^2}{\partial T \partial s} \log p(s, T) = 0.$$

Cette égalité, intégrée une première fois, donnera

$$\frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = -G(s),$$

$G(s)$ étant une quantité positive, puisque $p(s, T)$ est une fonction

décroissante de T . L'égalité (3) deviendra donc

$$\frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} = -\frac{4\sigma R}{\alpha_1 \omega_1} TG(s).$$

Nous avons vu [Livre VI, Chapitre III, proposition VI], que $\frac{\partial f_1}{\partial s}$ tendait vers une limite finie lorsque s tendait vers 0 ; il en est donc de même de $G(s)$ et nous pouvons poser

$$g(s) = \int_0^s G(s) ds,$$

$g(s)$ étant positif et tendant vers 0 en même temps que s . Désignons par

$$\mathcal{P}(T) = p(0, T)$$

la tension de vapeur du dissolvant pur à la température T , et l'égalité (20), intégrée, nous donnera

$$(22) \quad \frac{p(s, T)}{\mathcal{P}(T)} = e^{-g(s)}.$$

De là le théorème suivant :

Imaginons que la chaleur de dilution d'une dissolution soit nulle ; supposons que nous puissions négliger le volume spécifique de la dissolution et que nous puissions appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; le rapport de la tension de la vapeur que la dissolution émet à une certaine température à la tension de vapeur saturée du dissolvant pur à la même température, dépend de la concentration de la dissolution, mais point de la température.

Réciproquement, si cette dernière loi est vérifiée pour une dissolution et si l'on admet les deux approximations indiquées, la chaleur de dilution de la dissolution est identiquement nulle.

La loi énoncée s'exprimera, en effet, par l'égalité

$$(22 \text{ bis}) \quad \frac{p(s, T)}{\mathcal{P}(T)} = \theta(s),$$

qui peut s'écrire

$$\log p(s, T) - \log \mathcal{P}(T) = \log \theta(s)$$

et donne

$$\frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} = 0.$$

Les approximations admises permettant de faire usage de l'égalité (III), l'égalité précédente redonne l'égalité (19), qui exprime que la chaleur de dilution de la dissolution est identiquement nulle.

La loi qui exprime l'invariabilité du rapport $\frac{p(s, T)}{\varphi(T)}$ lorsque la température varie, la concentration demeurant constante, est celle qui a été énoncée en 1857 par von Babo (1). G. Kirchhoff a montré (2), en 1858, que, sous les conditions indiquées, cette loi équivalait à cette autre : la chaleur de dilution de la dissolution est négligeable.

La loi que nous venons d'énoncer n'a pas été vérifiée seulement par von Babo. M. Raoult (3), en étudiant les tensions de vapeur saturée des dissolutions de quinze substances différentes dans l'éther, l'a trouvée rigoureusement exacte. M. C. Dieterici (4), en déterminant indirectement, à 0°, les valeurs de $\frac{p(s, T)}{\varphi(T)}$ pour un certain nombre de dissolutions de sels dans l'eau et en les comparant aux valeurs du même rapport déterminé, à la température de 10°, par les expériences directes de M. Tammann (5), a trouvé que ces valeurs étaient très peu différentes; toutefois les expériences de M. Wüllner (6) montrent que cette loi est loin d'être générale pour les dissolutions salines.

La loi énoncée par von Babo s'applique sans exception à toutes les dissolutions extrêmement diluées. Nous avons, en effet, pour une dissolution infiniment diluée [Livre VI, Chapitre III, égalité (26)],

$$\frac{\partial \gamma_1(s, II, T)}{\partial s} = - \frac{2 R \sigma i_1}{\sigma_2} T.$$

L'égalité (III) devient alors

$$(23) \quad \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = - \frac{i_1^2 \alpha_1 \sigma_1}{2 \sigma_2},$$

(1) VON BABO, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft für Beförderung der Wissenschaften zu Freiburg in Brissgau*, janvier 1857, p. 282.

(2) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858; — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 479.

(3) RAOULT, *Comptes Rendus*, t. CIII, p. 4125; 1886.

(4) DIETERICI, *Wiedemann's Annalen*, Bd. XLII, p. 513; 1891.

(5) TAMMANN, *Wiedemann's Annalen*, Bd. XXIV, p. 523; 1885.

(6) WÜLLNER, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CII, p. 529; 1858; — Bd. CX, p. 564; 1860.

ou bien

$$p(s, T) = - \mathcal{F}(T) e^{-\frac{i \cdot \alpha \cdot \sigma_1}{2\sigma_2}},$$

égalité qui donne pour le rapport $\frac{p(s, T)}{\mathcal{F}(T)}$ une valeur indépendante de T.

D'ailleurs, une dissolution infiniment diluée a (Livre VI, Chapitre III, § 2) une chaleur de dilution qui est un infiniment petit d'ordre supérieur au premier; la proposition que nous venons de démontrer s'accorde donc avec le théorème général qui précède.

L'égalité (23) peut encore s'écrire, pour une solution infiniment diluée,

$$(24) \quad \frac{\mathcal{F}(T) - p(s, T)}{\mathcal{F}(T)} = \frac{1}{2} \alpha_1 \sigma_1 i \frac{s}{\sigma_2},$$

formule qui va arrêter un instant notre attention.

La présence du facteur s au second membre de cette égalité met, tout d'abord, en évidence la loi suivante :

Pour une dissolution de nature donnée, prise à une température donnée, l'abaissement de la tension de vapeur, c'est-à-dire l'excès de la tension de vapeur du dissolvant pur sur la tension de vapeur de la dissolution, est proportionnel à la concentration de la dissolution.

Cette loi a été énoncée par M. Wüllner⁽¹⁾ comme applicable même à des dissolutions de concentration moyenne; mais, dans ces conditions, elle ne représente qu'une approximation assez grossière; lorsque la concentration de la dissolution devient notable, cette loi devient nettement inexacte, comme l'a montré M. Raoult⁽²⁾.

§ 4. — Tension de vapeur d'une dissolution et poids moléculaires.

Reprenons la formule (24) et simplifions-la par la supposition suivante, vérifiée à coup sûr dans l'immense majorité des cas, et même dans tous les cas, si l'on admet la généralité de la loi d'Avogadro et d'Ampère : *La vapeur du dissolvant est un gaz diatomique.* On a, en

(1) WÜLLNER, *loc. cit.*

(2) RAOULT, *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 976; 1887.

effet, dans ce cas :

$$\alpha_1 = 2$$

et la formule (24) devient

$$(25) \quad \frac{\varphi(T) - p(s, T)}{\varphi(T)} = \varpi_1 i_2' \frac{s}{\varpi_2}$$

Cette formule peut encore se mettre sous une forme un peu différente :

Soient M_1, M_2 , les masses des corps 1 et 2 que renferme la dissolution; nous aurons

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

Si nous désignons par $N_1 = \frac{M_1}{\varpi_1}$ et $N_2 = \frac{M_2}{\varpi_2}$ les nombres de molécules des corps 1 et 2 que renferme la dissolution, l'égalité (25) pourra s'écrire

$$(25 \text{ bis}) \quad \frac{\varphi(T) - p(s, T)}{\varphi(T)} = i_2' \frac{N_2}{N_1}$$

Cette formule est due à M. J.-H. Van t'Hoff⁽¹⁾ et à M. Raoult⁽²⁾; elle a une telle importance qu'il est utile de rappeler moyennant quelles suppositions elle a été établie :

La loi de l'abaissement de la tension de vapeur d'un dissolvant, donnée par les égalités (25) et (25 bis), est exacte moyennant les quatre conditions suivantes :

- 1° *La dissolution est infiniment étendue ;*
- 2° *Le volume spécifique de la dissolution est négligeable ;*
- 3° *La vapeur du dissolvant est un gaz diatomique ;*
- 4° *Cette vapeur suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.*

De la formule (25 bis) on peut déduire, presque immédiatement, deux propositions importantes.

Supposons qu'avec un même dissolvant 1, nous formions des dissolutions qui contiennent des corps dissous différents, mais appartenant à la même série par rapport au dissolvant 1; soient 2, 2', ..., ces corps; nous aurons

$$i_2' = i_2', = \dots$$

(1) J.-H. VAN T'HOFF, *Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, Bd. XXI, n° 17; 1886.

(2) RAOULT, *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 1430; 1887.

Dès lors, la formule (25 bis) nous apprend que nous aurons

$$p_2(s, T) = p'_2(s', T) = \dots,$$

si, pour un même nombre N_1 de molécules du dissolvant, les dissolutions formées renferment des nombres N_2, N'_2, \dots , égaux entre eux de molécules des corps dissous; d'où le théorème suivant : *Avec un même dissolvant et divers corps appartenant à une même série par rapport à ce dissolvant, on forme diverses dissolutions infiniment diluées; à une même température ces dissolutions auront toutes la même tension de vapeur saturée si, pour un même nombre de molécules du dissolvant, elles renferment toutes le même nombre de molécules du corps dissous.*

Considérons maintenant deux dissolvants $\mathbf{1}$ et $\mathbf{1}'$ appartenant à une même série par rapport au corps dissous $\mathbf{2}$; nous aurons

$$i_2^{\mathbf{1}} = i_2^{\mathbf{1}'}$$

Si, pour une même valeur de N_2 , nous avons $N_1 = N'_1$, l'égalité (25 bis) nous donnera

$$\frac{\varphi(\mathbf{1}) - p(s, T)}{\varphi(\mathbf{1})} = \frac{\varphi'(\mathbf{1}') - p'(s', T)}{\varphi'(\mathbf{1}')}.$$

Dissolvons un même corps dans divers dissolvants qui appartiennent, par rapport à ce corps, à la même série; supposons que toutes les dissolutions formées soient des dissolutions infiniment diluées qui renferment, pour un même nombre de molécules du corps dissous, des nombres égaux de molécules du dissolvant; l'abaissement de la tension de vapeur du dissolvant sera à la tension de vapeur du dissolvant pur dans un rapport qui aura la même valeur pour toutes ces dissolutions.

Ces deux lois ont été établies expérimentalement par M. Raoult (1).

Dans l'énoncé de la première de ces deux lois on peut effacer toute restriction et, en particulier, la restriction qui en limite la portée aux dissolutions infiniment diluées, pourvu que l'on admette la loi énoncée au Livre VI, Chapitre v, § 3.

Considérons, en effet, une dissolution formée par un dissolvant $\mathbf{1}$ et un corps dissous $\mathbf{2}$; la vapeur du dissolvant sera en équilibre avec la dissolution sous la pression Π , à la température T , si l'on a

$$(3) \quad f_1(s, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T) = 0.$$

(1) RAOULT, *Comptes Rendus*, t. CIII, p. 1125; 1886; — t. CIV, p. 976 et p. 1430; 1887.

Considérons ensuite une autre dissolution formée par le même dissolvant 1 et par un autre corps dissous 2'; la condition d'équilibre entre la vapeur du dissolvant et la dissolution sera

$$(3') \quad f'_1(s'_1, \Pi, T) - \varphi_1(\Pi, T) = 0.$$

En vertu de ces égalités (3) et (3'), la condition nécessaire et suffisante pour que les deux dissolutions aient, à la même température, la même tension de vapeur saturée, s'exprime par l'égalité

$$f_1(s, \Pi, T) = f'_1(s'_1, \Pi, T).$$

Si l'on admet la loi dont il est fait mention dans l'énoncé précédent et si l'on suppose que les corps 2 et 2' appartiennent à la même série par rapport au dissolvant 1, pour que l'égalité précédente ait lieu, il est nécessaire et suffisant que les deux dissolutions renferment, dans le même nombre de molécules du dissolvant, des nombres égaux de molécules des corps dissous. La proposition énoncée est ainsi démontrée.

L'égalité (25) ou l'égalité (25 bis) peut servir, lorsque l'on connaît la valeur du coefficient $i_{\frac{1}{2}}$ pour une dissolution donnée, à déterminer expérimentalement soit le poids moléculaire ϖ_1 du dissolvant, soit le poids moléculaire ϖ_2 du corps dissous; plus fréquemment elle sert à déterminer la valeur du coefficient isotonique $i_{\frac{1}{2}}$. Au Chapitre iv, nous verrons que cette méthode fournit, pour les divers coefficients isotoniques, des valeurs qui concordent avec celles que fournissent soit l'étude de la pression osmotique, soit la méthode cryoscopique.

§ 5. — Tensions de vapeur des dissolutions et isotonie

L'accord qui existe entre les valeurs d'un même coefficient isotonique fournies successivement par l'étude de la pression osmotique et par l'étude de la vaporisation d'une dissolution peut être regardée comme une conséquence, relative à une dissolution infiniment diluée, d'une proposition générale que nous allons établir.

Un premier corps 2, dissous dans un dissolvant 1, donne une dissolution de concentration s ; $f_1(s, \Pi, T)$ est la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein de cette dissolution; un second corps 2', dans le même dissolvant, donne une dissolution de concentra-

tion s' ; $f'_i(s', \Pi, T)$ est la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein de cette dissolution.

Supposons ces deux dissolutions isotoniques sous la pression Π , à la température T ; nous aurons [Livre VI, Chapitre IV, égalité (5)]

$$f_i(s, \Pi, T) = f'_i(s', \Pi, T).$$

Soient p et p' les tensions des vapeurs émises par les deux dissolutions à la température T ; ces tensions sont définies par les égalités

$$\begin{aligned} f_i(s, p, T) &= \varphi_i(p, T), \\ f'_i(s', p', T) &= \varphi_i(p', T). \end{aligned}$$

Ces égalités, jointes à l'égalité précédente, permettent d'écrire

$$(26) \quad \varphi_i(p', T) - \varphi_i(p, T) = f'_i(s', p', T) - f'_i(s', \Pi, T) \\ - [f_i(s, p, T) - f_i(s, \Pi, T)].$$

Mais nous avons, quel que soit ϖ ,

$$\frac{\partial \varphi_i(\varpi, T)}{\partial \varpi} = V_i(\varpi, T),$$

$V_i(\varpi, T)$ étant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, et aussi [Livre VI, Chapitre I, égalités (15)]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} &= v(s, \varpi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \varpi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial f'_i(s', \varpi, T)}{\partial \varpi} &= v'(s', \varpi, T) - s'(1+s') \frac{\partial v'(s', \varpi, T)}{\partial s'}. \end{aligned}$$

$v(s, \varpi, T)$, $v'(s', \varpi, T)$ étant les volumes spécifiques des deux dissolutions. L'égalité (26) peut donc s'écrire

$$(27) \quad \int_p^{p'} V_i(\varpi, T) d\varpi = \int_{\Pi}^{p'} \left[v'(s', \varpi, T) - s'(1+s') \frac{\partial v'(s', \varpi, T)}{\partial s'} \right] d\varpi \\ - \int_{\Pi}^p \left[v(s, \varpi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \varpi, T)}{\partial s} \right] d\varpi.$$

Dans les conditions ordinaires, $v(s, \varpi, T)$ et $v'(s', \varpi, T)$ sont négligeables devant $V_i(\varpi, T)$; si donc ni l'une ni l'autre des deux différences

$(p' - \Pi)$, $(p - \Pi)$ n'est extrêmement grande, la différence $(p' - p)$ doit être extrêmement petite, ce qui permet d'énoncer le théorème suivant :

Prenons deux dissolutions faites au sein d'un même dissolvant et isotoniques à une certaine température; si la pression sous laquelle elles sont isotoniques ne diffère pas extrêmement de la tension de vapeur de chacune d'elles à la température de l'expérience, ces deux tensions de vapeur sont très peu différentes.

L'égalité (27) nous montre que, si l'on a

$$p = \Pi,$$

on a assurément,

$$p = p'.$$

Si la pression sous laquelle l'isotonie a lieu est précisément égale à la tension de vapeur de l'une des deux dissolutions, les deux dissolutions ont, à la température considérée, la même tension de vapeur.

CHAPITRE III

LES FORMULES DE G. KIRCHHOFF

§ 1. — *Chaleur de dilution.*

Nous avons vu, au § 2 du Chapitre précédent, comment l'étude de la vaporisation du dissolvant que renferme une dissolution pouvait donner des renseignements approchés sur la plupart des propriétés de la dissolution; le présent Chapitre va nous fournir de remarquables applications de cette proposition générale.

Nous avons vu [Chapitre I, égalité (24)] que la chaleur de dilution d'une dissolution était donnée par l'égalité

$$(1) \quad E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution devant celui de la vapeur, la fonction f_1 devient indépendante de la pression Π et il en est de même, d'après l'égalité précédente, de la chaleur de dilution qui devient une simple fonction de s et de T , $\lambda(s, T)$; de plus on a, dans ce cas [Chapitre II, égalité (1)],

$$(2) \quad \frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} = V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}.$$

De cette égalité (2) on déduit

$$(3) \quad \begin{aligned} \frac{\partial^2 f_1(s, T)}{\partial s \partial T} &= \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &+ \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T}. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (2) et (3), l'égalité (1) devient

$$(4) \quad E\lambda(s, T) = \int_0^s \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds.$$

Ainsi, à la seule condition de négliger le volume spécifique de la dissolution devant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, on peut calculer a priori la chaleur de dilution, si l'on connaît :

1° La relation qui existe entre la température, la concentration de la dissolution et la tension de vapeur saturée de cette dissolution ;

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

Supposons, en particulier, que l'on puisse appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Nous aurons

$$(5) \quad pV_1(p, T) = \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T,$$

les diverses lettres ayant le même sens qu'au Chapitre précédent. Cette égalité donne

$$V_1(p, T) - T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} = 0,$$

$$V_1(p, T) + p \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} = 0,$$

ce qui permet d'écrire l'égalité (4)

$$E\lambda(s, T) = T \int_0^s V_1(p, T) \left[\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{1}{p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] ds$$

ou encore, en vertu de l'égalité (5),

$$\begin{aligned} \lambda(s, T) &= \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \int_0^s \left[\frac{1}{p} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{1}{p^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] ds \\ &= \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \int_0^s \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \\ &= \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \int_0^s \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds. \end{aligned}$$

Une dissolution de concentration nulle n'est autre chose que le dissolvant pur ; on a donc, selon les notations du Chapitre précédent,

$$p(s, T) = \mathcal{P}(T)$$

et l'égalité précédente devient

$$(6) \quad \lambda(s, T) = \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \alpha_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \left[\frac{p(s, T)}{\mathcal{P}(T)} \right].$$

Cette formule (6) est due à G. Kirchhoff, qui l'a obtenue, en 1838, par une méthode toute différente (1).

Pour que la chaleur de dilution soit identiquement nulle, il faut et il suffit, d'après l'égalité (6), que le rapport $\frac{p(s, T)}{\mathcal{P}(T)}$ ait, pour chaque valeur de la concentration, une valeur indépendante de la température. Nous retrouvons ainsi cette conclusion, déjà obtenue par une voie plus directe : les tensions de vapeur saturée d'une dissolution dont la chaleur de dilution est nulle suivant la loi de von Babo.

G. Kirchhoff (2) a cherché à contrôler la formule (6) en empruntant à Regnault la détermination de la tension de vapeur saturée des divers mélanges d'acide sulfurique et d'eau ; à Favre et Silbermann, à Abria et à M. Thomsen la détermination de la chaleur qui se dégage lorsqu'on étend d'eau un semblable mélange ; la concordance, très peu satisfaisante lorsque la tension de vapeur du mélange est très faible et, partant, très difficile à déterminer, est meilleure dans le cas où cette tension prend une valeur notable.

§ 2. — Autre démonstration de la formule de G. Kirchhoff.

Nous savons que la quantité de chaleur dQ , dégagée dans un phénomène réversible ou non réversible, mais accompli à température constante et sous pression constante, est donnée par la formule [Chapitre I, égalité (20)]

$$(7) \quad EdQ = d \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right),$$

(1) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177 ; 1838.

(2) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIV, p. 612 ; 1838.

Φ étant le potentiel thermodynamique sous pression constante du système considéré.

Considérons un système formé :

1° D'une masse m_1 du dissolvant à l'état liquide;

2° D'une dissolution contenant une masse M_1 du dissolvant et une masse M_2 du corps dissous.

Le potentiel thermodynamique du système sous une pression constante et arbitraire Π , à la température T , est

$$\Phi = m_1 \Phi_1 (\Pi, T) + \mathcal{H} (M_1, M_2, \Pi, T),$$

$\Phi_1 (\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du dissolvant liquide pris à l'état de pureté.

En vertu de l'égalité (7), la chaleur de dilution $\lambda (s, \Pi, T)$ est donnée par l'égalité

$$(8) \quad E\lambda (s, \Pi, T) = T \left[\frac{\partial^2 \mathcal{H} (M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \Phi_1 (\Pi, T)}{\partial T} \right] - \left[\frac{\partial \mathcal{H} (M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} - \Phi_1 (\Pi, T) \right].$$

D'une manière analogue, on trouve que la chaleur de vaporisation $Q (s, T)$ sous la tension de vapeur saturée $p (s, T)$ est donnée par la formule

$$(9) \quad EQ (s, T) = T \left[\frac{\partial^2 \mathcal{H} (M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \varphi_1 (p, T)}{\partial T} \right] - \left[\frac{\partial \mathcal{H} (M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1} - \varphi_1 (p, T) \right];$$

$\varphi_1 (p, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du dissolvant à l'état de vapeur.

Enfin la chaleur de vaporisation $\mathcal{Q} (T)$ du dissolvant pur sous la tension de vapeur saturée $\mathcal{P} (T)$ est donnée par l'égalité

$$(10) \quad E\mathcal{Q} (T) = T \left[\frac{\partial \Phi_1 (\mathcal{P}, T)}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1 (\mathcal{P}, T)}{\partial T} \right] - [\Phi_1 (\mathcal{P}, T) - \varphi_1 (\mathcal{P}, T)].$$

Nous avons, en général, quel que soit ϖ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{H} (M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1 \partial \varpi} &= \frac{\partial f_1 (s, \varpi, T)}{\partial \varpi} \\ &= v (s, \varpi, T) - s (1 + s) \frac{\partial v (s, \varpi, T)}{\partial s} \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varpi} \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{H} (M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{H} (M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1} \right] \\ = s (1 + s) \left[\frac{\partial v (s, \varpi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 v (s, \varpi, T)}{\partial s \partial T} \right] \\ - \left[v (s, \varpi, T) - T \frac{\partial v (s, \varpi, T)}{\partial T} \right]. \end{aligned}$$

D'où ce premier lemme :

Si l'on néglige le volume spécifique $v (s, \varpi, T)$ de la dissolution, l'expression

$$T \frac{\partial^2 \mathcal{H} (M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1 \partial T} - \frac{\partial \mathcal{H} (M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1}$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ .

Nous avons

$$\frac{\partial \Phi_1 (\varpi, T)}{\partial \varpi} = u_1 (\varpi, T),$$

$u_1 (\varpi, T)$ étant le volume spécifique du dissolvant liquide; cette formule donne

$$\frac{\partial}{\partial \varpi} \left[T \frac{\partial \Phi_1 (\varpi, T)}{\partial T} - \Phi_1 (\varpi, T) \right] = T \frac{\partial u_1 (\varpi, T)}{\partial T} - u_1 (\varpi, T),$$

égalité qui entraîne ce second lemme :

Si l'on néglige le volume spécifique du dissolvant liquide, l'expression

$$T \frac{\partial \Phi_1 (\varpi, T)}{\partial T} - \Phi_1 (\varpi, T)$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ .

Nous avons également

$$\frac{\partial}{\partial \varpi} \left[T \frac{\partial \varphi_1 (\varpi, T)}{\partial T} - \varphi_1 (\varpi, T) \right] = T \frac{\partial V_1 (\varpi, T)}{\partial T} - V_1 (\varpi, T),$$

D'ailleurs, si nous appliquons à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous trouvons

$$T \frac{\partial V_1 (\varpi, T)}{\partial T} - V_1 (\varpi, T) = 0,$$

ce qui entraîne ce troisième lemme :

Si l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, l'expression

$$T \frac{\partial \varphi_1(\varpi, T)}{\partial T} = \varphi_1(\varpi, T)$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ .

Le premier de ces lemmes nous permet d'écrire

$$\begin{aligned} T \frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1 \partial T} &= \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} \\ &= T \frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1 \partial T} = \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1}. \end{aligned}$$

Le deuxième nous permet d'écrire

$$T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} = \Phi_1(\Pi, T) = T \frac{\partial \Phi_1(\mathcal{Q}, T)}{\partial T} = \Phi_1(\mathcal{Q}, T).$$

Le troisième nous permet d'écrire

$$T \frac{\partial \varphi_1(p, T)}{\partial T} = \varphi_1(p, T) = T \frac{\partial \varphi_1(\mathcal{Q}, T)}{\partial T} = \varphi_1(\mathcal{Q}, T).$$

Ces trois égalités, jointes aux égalités (8), (9) et (10), montrent que la chaleur de dilution a une valeur indépendante de la pression Π sous laquelle se fait la dilution et que cette chaleur de dilution est donnée par la formule

$$(11) \quad \lambda(s, T) = Q(s, T) - \mathcal{Q}(T).$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques du dissolvant liquide et de la dissolution, et si l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de compressibilité et de dilatation d'un gaz parfait, la chaleur de dilution d'une dissolution de composition donnée, à une température donnée, s'obtient en retranchant de la chaleur de vaporisation de cette dissolution la chaleur de vaporisation du dissolvant pur, à la même température.

Il importe d'observer que cette proposition, vraie sous les conditions indiquées, deviendrait fautive, si on l'énonçait en faisant abstraction de ces conditions.

En négligeant le volume spécifique de la dissolution, et en appliquant

à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous avons obtenu la formule [Chapitre II, égalité (17)]

$$(12) \quad Q(s, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(s, T).$$

En négligeant le volume spécifique du dissolvant liquide et en appliquant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous pouvons déduire de l'égalité de Clapeyron et Clausius l'égalité (tome II, p. 15)

$$(12 \text{ bis}) \quad \varrho(T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1E} T^2 \frac{d}{dT} \log \varrho(T).$$

Les égalités (12) et (12 bis) transforment l'égalité (11) en

$$(6) \quad \lambda(s, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \left[\frac{p(s, T)}{\varrho(T)} \right].$$

C'est le résultat que l'on voulait obtenir.

Le lecteur pourra comparer la formule précédente et les méthodes qui, dans ce paragraphe et dans le précédent, ont servi à l'obtenir, à ce qui a été dit de la formule de M. Horstmann, au tome II, p. 86 et p. 113.

§ 3. — Chaleur de dissolution.

La chaleur de dissolution en solution saturée, $\Lambda(\Pi, T)$, est donnée par la formule [Chapitre I, égalité (17)]

$$\Lambda(\Pi, T) = \frac{T}{E} \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques de la dissolution, $v(s, \Pi, T)$, et du sel solide, $u_2(\Pi, T)$, on voit par les égalités

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} &= v(s, \Pi, T) + (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} &= u_2(\Pi, T), \end{aligned}$$

que les fonctions f_2 et Φ_2 deviennent indépendantes de Π ; la concentra-

tion de la dissolution saturée, donnée par l'équation [Chapitre 1, égalité (4 bis)]

$$f_2(S, T) - \Phi_2(T) = 0,$$

devient une simple fonction de la température T, S (T).

D'autre part, la formule (II) du Chapitre précédent donne

$$\frac{\partial f_2(S, T)}{\partial S} = -\frac{1}{S} V_1(p, T) \frac{\partial p(S, T)}{\partial S}.$$

On a donc

$$(13) \quad \Lambda(T) = -\frac{T}{E} V_1[p(S, T), T] \frac{\partial p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques de la dissolution et du sel solide, la chaleur de dissolution au sein d'une dissolution saturée sera une simple fonction de la température que l'on pourra déterminer lorsque l'on connaîtra :

- 1° *La courbe de solubilité du sel ;*
- 2° *La loi des tensions de vapeur saturée de la dissolution ;*
- 3° *La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*

Supposons maintenant que la vapeur du dissolvant suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; nous aurons

$$pV_1(p, T) = \frac{4\sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T$$

et l'égalité (13) deviendra

$$(14) \quad \Lambda(T) = -\frac{R}{E} \frac{4\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT}.$$

Telle est la formule qui donne la chaleur de dissolution en solution saturée, lorsqu'on néglige les volumes spécifiques du solide et de la dissolution, et que l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

La chaleur de dissolution L (s, II, T) au sein d'une solution de concentration quelconque, est liée à la chaleur de dissolution en solution saturée par la formule [Chapitre 1, égalité (27)]

$$(15) \quad E [L(s, II, T) - \Lambda(II, T)] = \int_s^S \left[\frac{\partial f_1(s, II, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 f_1(s, II, T)}{\partial s \partial T} \right] ds.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, on a [Chapitre II, égalité (1)]

$$\frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} = V_1 [p(s, T), T] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f_1(s, T)}{\partial s \partial T} &= \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &\quad + V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T}. \end{aligned}$$

L'égalité (15) devient donc

$$\begin{aligned} (16) \quad E [L(s, T) - \Lambda(T)] &= - \int_s^s \left\{ \frac{T}{s} V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{s} \left[T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds. \end{aligned}$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, on pourra déterminer l'expression générale de la chaleur de dissolution, lorsque l'on connaîtra :

- 1° La loi de solubilité du sel;
- 2° La loi de vaporisation de la dissolution;
- 3° Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.

Appliquons à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; nous aurons alors, en vertu de l'égalité (5)

$$\begin{aligned} T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) &= 0, \\ \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} &= - \frac{4R\sigma T}{\alpha_1 \varpi_1 p^2} \end{aligned}$$

et l'égalité (15) deviendra

$$\begin{aligned} L(s, T) - \Lambda(T) &= \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \int_s^s \left\{ \frac{1}{[p(s, T)]^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{p(s, T)} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \right\} \frac{1}{s} ds \end{aligned}$$

ou bien

$$(17) \quad L(s, T) - \Lambda(T) = -\frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \int_s^S \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds.$$

Les formules (14) et (17) donnent, en vertu de la règle de différentiation d'une intégrale,

$$(18) \quad L(s, T) = -\frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \int_s^{S(T)} \frac{1}{s} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds.$$

Rappelons que les formules (17) et (18) supposent :

1° Que l'on néglige les volumes spécifiques du sel solide et de la dissolution ;

2° Que l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

§ 4. — Problème de G. Kirchhoff.

Les formules données aux paragraphes précédents fournissent tous les éléments nécessaires pour calculer la chaleur dégagée, lorsqu'on ajoute à une dissolution quelconque soit du sel, soit de l'eau ; en particulier, elles permettent de résoudre le problème suivant :

Quelle est la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on mélange une masse M_2 de sel avec une masse M_1 d'eau suffisante pour dissoudre la totalité du sel ?

D'après les notations employées au Chapitre I, si l'on désigne par

$$(19) \quad \Sigma = \frac{M_2}{M_1}$$

la concentration de la dissolution ainsi obtenue, la quantité de chaleur dont nous venons de parler a pour valeur

$$(20) \quad Q = -M_2 D(\Sigma, \Pi, T).$$

Le problème précédent peut donc encore s'énoncer ainsi : *Trouver l'expression de la quantité $D(\Sigma, \Pi, T)$.*

Au lieu de demander la solution de ce problème aux formules précé-

demment établies, il est aussi court et plus intéressant de traiter directement ce problème.

En vertu de l'égalité (7), lorsqu'un phénomène, produit sous pression constante et à température constante, fait passer un système de l'état a à l'état b , la quantité de chaleur dégagée Q est donnée par la formule

$$(21) \quad EQ = \left[T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right]_a^b,$$

Φ étant le potentiel thermodynamique sous pression constante du système.

Dans le cas auquel se rapporte le problème énoncé, la formule (21) devient, en faisant usage de l'égalité (20) et de nos notations habituelles,

$$(22) \quad -EM_2D(\Sigma, \Pi, T) = T \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ - M_1 \left[T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\Pi, T) \right] \\ - M_2 \left[T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_2(\Pi, T) \right].$$

Nous décomposerons le second membre de cette égalité en deux parties.

Soit

$$(23) \quad \mu_1 = \frac{M_2}{S(\Pi, T)}$$

la quantité d'eau strictement nécessaire pour dissoudre, à la température T et sous la pression Π , la masse M_2 de sel.

Posons

$$(24) \quad -EM_2D'(\Pi, T) = T \frac{\partial \mathcal{H}(\mu_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(\mu_1, M_2, \Pi, T) \\ - \mu_1 \left[T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\Pi, T) \right] \\ - M_2 \left[T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_2(\Pi, T) \right],$$

$$(25) \quad -EM_2D''(\Sigma, \Pi, T) = T \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ - \left[T \frac{\partial \mathcal{H}(\mu_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(\mu_1, M_2, \Pi, T) \right] \\ - (M_1 - \mu_1) \left[T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\Pi, T) \right],$$

égalités où, visiblement,

$$(26) \quad \begin{aligned} D'(\Pi, T) &= D[S(\Pi, T), \Pi, T], \\ D(\Sigma, \Pi, T) &= D'(\Pi, T) + D''(\Sigma, \Pi, T). \end{aligned}$$

Transformons d'abord la quantité $D'(\Pi, T)$.

Nous avons, en premier lieu,

$$\mathcal{H}(\mu_1, M_2, \Pi, T) = \mu_1 f_1(S, \Pi, T) + M_2 f_2(S, \Pi, T).$$

Nous avons ensuite

$$f_1(0, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T).$$

Enfin nous avons l'identité [Chapitre 1, égalité (4 bis)]

$$f_2[S(\Pi, T), \Pi, T] = \Phi_2(\Pi, T),$$

identité d'où nous déduisons :

$$\frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

Ces diverses égalités, jointes à l'égalité (23), transforment l'égalité (24) en

$$(27) \quad \begin{aligned} D'(\Pi, T) &= \frac{T}{E} \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ &\quad - \frac{1}{ES(\Pi, T)} \int_0^S \left[T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds. \end{aligned}$$

Occupons-nous maintenant de la quantité $D''(\Sigma, \Pi, T)$.

Nous avons identiquement

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(M_1, 0, \Pi, T) &= M_1 \Phi_1(\Pi, T), \\ \mathcal{H}(\mu_1, 0, \Pi, T) &= \mu_1 \Phi_1(\Pi, T), \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire

$$\begin{aligned} EM_2 D''(\Sigma, \Pi, T) &= - \int_0^{M_2} \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{H}(M_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T \partial m_2} - \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} \right. \\ &\quad \left. - T \frac{\partial^2 \mathcal{H}(\mu_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T \partial m_2} + \frac{\partial \mathcal{H}(\mu_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} \right] dm_2 \end{aligned}$$

ou bien encore

$$EM_2 D''(\Sigma, \Pi, T) = - \int_0^{M_2} \int_{\mu_1}^{M_1} \left[T \frac{\partial^2 \mathcal{H}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T \partial m_1 \partial m_2} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1 \partial m_2} \right] dm_1 dm_2.$$

Mais on a, en posant

$$s = \frac{m_2}{m_1},$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{H}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = f_1(s, \Pi, T),$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{H}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1 \partial m_2} dm_2 = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

Si donc on pose

$$(28) \quad s' = \frac{M_2}{m_1},$$

on aura

$$EM_2 D''(\Sigma, \Pi, T) = - \int_{\mu_1}^{M_1} \int_0^{s'} \left[T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds dm_1$$

ou bien, en remarquant que, d'après l'égalité (28),

$$dm_1 = - \frac{M_2}{s'^2} ds'$$

et en observant que, pour $m_1 = M_1$, les égalités (19) et (28) donnent $s' = S$,

$$(29) \quad D''(\Sigma, \Pi, T) = \frac{1}{E} \int_{\Sigma} \left[\frac{1}{s'^2} \int_0^{s'} T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds ds'.$$

Les formules (26), (27) et (29), qui sont rigoureuses, résolvent le problème proposé.

Négligeons maintenant le volume spécifique de la dissolution; la variable Π disparaîtra de nos formules; nous aurons le droit d'employer

les égalités [Chapitre II, égalités (I) et (II)]

$$\frac{\partial f_1(s, T)}{\partial s} = V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s},$$

$$\frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s} = - \frac{V_1(p, T)}{s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}.$$

L'égalité (27) deviendra

$$(30) D'(T) = - \frac{E}{T} V_1(p(S, T), T) \frac{\partial p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S}{dT}$$

$$- \frac{1}{ES(T)} \int_0^S \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds.$$

L'égalité (29) deviendra

$$(31) D''(\Sigma, T) = \frac{1}{E} \int_{\Sigma} \frac{1}{s^2} \int_0^{s'} \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds ds'.$$

Ainsi, à la condition de négliger le volume spécifique de la dissolution, on peut calculer les deux quantités $D'(T)$, $D''(\Sigma, T)$, et, partant, leur somme $D(\Sigma, T)$, si l'on connaît :

1° La loi de solubilité du sel ;

2° La loi de vaporisation de la dissolution ;

3° Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.

Admettons maintenant que la vapeur du dissolvant suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Nous aurons

$$V_1(p, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{p}$$

et, par conséquent,

$$T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) = 0,$$

$$- p \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} = V_1(p, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{p}.$$

Ces égalités donnent

$$\begin{aligned}
 (32) \quad & \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \\
 & + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\
 & = \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \left[\frac{1}{p} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{1}{p^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right] \\
 & = \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T}.
 \end{aligned}$$

Si l'on observe que, pour $s = 0$, $p(s, T) = \mathfrak{P}(T)$, on voit sans peine que l'égalité (32) transforme les égalités (30) et (31) en

$$\begin{aligned}
 (33) \quad D'(T) = & -\frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T^2}{E} \left[\frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{S(T)} \int_0^S \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \right],
 \end{aligned}$$

$$(34) \quad D''(\Sigma, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{E} \int_{\Sigma}^S \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p(s', T)}{\mathfrak{P}(T)} ds'.$$

L'égalité (33) peut encore se transformer. On a, en effet,

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{S(T)} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \\
 & = \frac{d}{dT} \int_0^{S(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds - \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial T} \frac{dS(T)}{dT}
 \end{aligned}$$

et aussi

$$\int_0^{S(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds = \log \frac{p[S(T), T]}{\mathfrak{P}(T)},$$

ce qui permet de remplacer l'égalité (33) par l'égalité

$$(33) \quad D'(T) = -\frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T^2}{E} \frac{1}{S(T)} \frac{d}{dT} \log \frac{p[S(T), T]}{\mathfrak{P}(T)}.$$

Les formules (33) et (35) font connaître les deux quantités $D'(T)$, $D''(\sigma, T)$ et, partant, leur somme $D(\sigma, T)$, à la condition de négliger le volume spécifique de la dissolution et d'appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Les formules (33) et (35) sont dues à G. Kirchhoff, qui les a obtenues (1) par une voie entièrement différente.

Voyons ce que deviennent les formules des deux derniers paragraphes, lorsqu'on suppose que la vapeur émise par la dissolution suit la loi découverte par von Babo et exprimée par l'égalité [Chapitre II, égalité (22 bis)]

$$(36) \quad \frac{p(s, T)}{\varrho(T)} = \theta(s).$$

L'égalité (36) donne

$$\log p(s, T) = \log \theta(s) + \log \varrho(T)$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} = \frac{d \log \theta(s)}{ds},$$

$$\frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} = 0.$$

Les égalités (14), (34) et (35) deviennent alors

$$(14 \text{ bis}) \quad \Lambda(T) = -\frac{4R\sigma T^2}{\alpha_1 \varpi_1 E} \frac{d \log \theta(S)}{dS} \frac{d \log S(T)}{dT},$$

$$(34 \text{ bis}) \quad D''(\Sigma, T) = 0,$$

$$(35 \text{ bis}) \quad D'(T) = -\frac{4R\sigma T^2}{\alpha_1 \varpi_1 E} \frac{d \log \theta(S)}{dS} \frac{d \log S(T)}{dT} \\ = \Lambda(T).$$

Si l'on pose

$$-\frac{4R\sigma T}{\alpha_1 \varpi_1 E} \frac{d \log \theta(S)}{dS} = l(S);$$

la formule (14 bis) prend la forme

$$\Lambda(T) = \frac{T^2}{E} l(S) \frac{d \log S(T)}{dT}.$$

(1) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 177; 1838. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 476 et 479.

Cette forme ne diffère que par la suppression de la variable Π de l'égalité [Chapitre 1, égalité (30)], qui donne la chaleur de dissolution en solution saturée, lorsque la chaleur de dilution est identiquement nulle. Quant aux égalités

$$D''(\Sigma, T) = 0, \quad D'(T) = \Lambda(T),$$

elles découlent immédiatement de la supposition que la chaleur de dilution est identiquement nulle. Il y a donc complet accord entre les conclusions précédentes et celles auxquelles nous avons été conduits au Chapitre 1.

Il serait fort intéressant de soumettre les formules de G. Kirchhoff à des vérifications expérimentales ; plusieurs de ces vérifications ont été tentées sans une exacte intelligence des formules à contrôler ; une vérification concluante a été donnée par J. Moutier (1) ; la dissolution qu'il a étudiée est la dissolution de l'azotate de potasse dans l'eau. Les expériences de M. Wüllner fournissaient à J. Moutier les tensions de vapeur de la dissolution d'azotate de potasse ; les expériences de Person lui donnaient la chaleur dégagée dans la dissolution du même sel ; d'après le calcul de J. Moutier, le nombre qui représente la chaleur dégagée par la dissolution de l'azotate de potasse dans dix fois son poids d'eau ne diffère du nombre observé que de 0,05 de sa valeur.

§ 5. — Corps miscibles en toute proportion.

Les raisonnements et les formules exposés au § 3 et au § 4 font intervenir la solubilité du sel ; ces raisonnements et ces formules cessent donc de s'appliquer à un corps fixe qui se mélangerait en toute proportion au dissolvant volatil, comme l'acide sulfurique monohydraté se mélange à l'eau ; l'étude de la chaleur mise en jeu par la dissolution d'un tel corps doit être faite directement.

On pourra toujours exprimer la chaleur de dissolution par la formule [Chapitre 1, égalité (25)]

$$EL(s, \Pi, T) = T \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)] \\ - [\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)].$$

(1) J. MOUTIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXVIII, p. 515 ; 1873

Mais, dans ce cas, une dissolution de concentration infinie est possible et identique au corps dissous pris à l'état de pureté; on a donc, identiquement,

$$f_2(x, \Pi, T) = \Phi_2(\Pi, T)$$

et, par conséquent,

$$(37) \quad EL(s, \Pi, T) = \int_s^\infty \left[T \frac{\partial^2 f_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

Cette formule est rigoureuse.

Si nous négligeons le volume spécifique de la dissolution, nous pourrions écrire [Chapitre II, égalité (II)]

$$\frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s} = -\frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s},$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f_2(s, T)}{\partial s \partial T} &= -\frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \\ &\quad - \frac{1}{s} \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}, \end{aligned}$$

en sorte que l'égalité (37) deviendra

$$(38) \quad EL(s, T) = \int_s^\infty \left\{ \frac{1}{s} \left[V_1(p, T) - T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] - T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} \right\} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} - \frac{T}{s} V_1(p, T) \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} \Bigg\} ds.$$

Lorsqu'un corps fixe est miscible en toute proportion à un liquide volatil, on peut calculer la chaleur de dissolution de ce corps, si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et si l'on connaît :

- 1° *La loi de vaporisation de la dissolution;*
 - 2° *La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*
- Si la vapeur du dissolvant suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac,*

on peut faire usage de l'égalité (32), et l'égalité (38) devient

$$(39) \quad L(s, T) = -\frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \int_s^{\infty} \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds.$$

Imaginons maintenant que l'on mélange une masse M_1 du liquide volatil avec une masse M_2 du liquide fixe; si nous gardons les notations du paragraphe précédent, la quantité de chaleur dégagée sera donnée par la formule

$$\begin{aligned} \text{EQ} &= -EM_2 D(\Sigma, \Pi, T) \\ &= T \frac{\partial \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ &\quad - M_1 \left[T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\Pi, T) \right] \\ &\quad - M_2 \left[T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Phi_2(\Pi, T) \right] \\ &= M_1 \left[T \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, T)}{\partial T} - f_1(\Sigma, \Pi, T) - T \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial T} + \Phi_1(\Pi, T) \right] \\ &\quad + M_2 \left[T \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, T)}{\partial T} - f_2(\Sigma, \Pi, T) - T \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial T} + \Phi_2(\Pi, T) \right]. \end{aligned}$$

Mais on a, identiquement,

$$\begin{aligned} f_1(0, \Pi, T) &= \Phi_1(\Pi, T), \\ f_2(\infty, \Pi, T) &= \Phi_2(\Pi, T). \end{aligned}$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(40) \quad D(\Sigma, \Pi, T) = \frac{1}{E\Sigma} \int_0^{\Sigma} \left[\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 f_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} \right] ds \\ - \frac{1}{E} \int_{\Sigma}^{\infty} \left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 f_2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} \right] ds.$$

cette égalité (40) est rigoureuse.

Négligeons maintenant le volume spécifique de la dissolution; nous

pourrons faire usage des égalités (I) et (II) du Chapitre II, et l'égalité (40) deviendra

$$\begin{aligned}
 (41) \quad D(\Sigma, T) = & -\frac{1}{E\Sigma} \int_0^\Sigma \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right. \\
 & \left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds \\
 & - \frac{1}{E} \int_\Sigma \frac{1}{s} \left\{ \left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right] V_1(p, T) \right. \\
 & \left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} \right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \right\} ds.
 \end{aligned}$$

Enfin, si la vapeur du dissolvant suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous pouvons faire usage de l'égalité (32); l'égalité (41) devient

$$D(\Sigma, T) = -\frac{4R\sigma T^2}{\alpha_1 \varpi_1 E} \left\{ \frac{1}{\Sigma} \int_0^\Sigma \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds + \int_\Sigma \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds \right\}$$

ou bien

$$(42) \quad D(\Sigma, T) = -\frac{4R\sigma T^2}{\alpha_1 \varpi_1 E} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{\Sigma} \log \frac{p(\Sigma, T)}{\varphi(T)} + \int_\Sigma \frac{1}{s} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds \right\}.$$

§ 6. — Chaleur spécifique d'une dissolution.

* Nous avons vu (Chapitre I, §6) que la chaleur spécifique d'une dissolution pouvait être calculée par la règle classique des mélanges, à la condition d'attribuer au dissolvant et au sel dissous des chaleurs spécifiques données par les formules [Chapitre I, égalités (51)]

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned}
 C_1(s, \Pi, T) &= C_1(\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds, \\
 C_2(s, \Pi, T) &= C_2(\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{1}{s} \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.
 \end{aligned} \right.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et du sel solide, la variable Π disparaît de nos formules ; en outre, on peut faire usage de la formule (I) du Chapitre II, en sorte que les égalités (43) deviennent

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} C'_1(s, T) = C_1(T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds, \\ C'_2(s, T) = C_2(T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^{s(T)} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{1}{s} ds. \end{array} \right.$$

D'où la proposition suivante :

Si l'on néglige les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et du liquide, et si l'on connaît :

- 1° La courbe de solubilité du sel ;
- 2° Les chaleurs spécifiques du sel pur et du liquide pur ;
- 3° La loi de vaporisation de la dissolution ;
- 4° La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant ;

On peut calculer la chaleur spécifique de la dissolution.

Supposons maintenant que la vapeur du dissolvant suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; nous aurons

$$pV_1(p, T) = \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} T,$$

et les égalités (44) deviendront

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} C'_1(s, T) = C_1(T) - \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \log \frac{p(s, T)}{\varphi(T)} \right], \\ C'_2(s, T) = C_2(T) - \frac{4R\sigma}{\alpha_1\varpi_1} \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \int_s^{s(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds \right]. \end{array} \right.$$

Supposons qu'un système contienne une masse \mathfrak{M}_2 de sel, en partie en dissolution, en partie à l'état solide, et une masse M_1 d'eau ; pour élever de dT la température de ce système, en maintenant la dissolution saturée, il faut lui fournir une quantité de chaleur [Chapitre I, éga-

lité (57)]

$$(46) \quad dQ = \partial \kappa_2 C_2 (\Pi, T) dT \\ + M_1 \left[C_1 (\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^{s(T)} \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds \right] dT.$$

Si nous négligeons le volume spécifique de la dissolution et du sel solide, la variable Π disparaît de cette formule; en outre, on peut faire usage de l'égalité (I) du Chapitre 1 et l'on a

$$(47) \quad dQ = \partial \kappa_2 C_2 (T) dT \\ + M_1 \left[C_1 (T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^{s(T)} V_1 (p, T) \frac{\partial p (s, T)}{\partial s} ds \right] dT.$$

Si, en outre, la vapeur du dissolvant suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, exprimées par l'égalité (3), la formule précédente devient

$$(48) \quad dQ = \partial \kappa_2 C_2 (T) dT \\ + M_1 \left\{ C_1 (T) - \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{E} \frac{d^2}{dT^2} \left[T \log \frac{p [S (T), T]}{\varphi (T)} \right] \right\} dT$$

ou bien

$$(49) \quad dQ = \partial \kappa_2 C_2 (T) dT \\ + M_1 \left\{ C_1 (T) - \frac{4R\sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{d}{dT} \left[T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p [S (T), T]}{\varphi (T)} \right] \right\} dT.$$

Cette formule est due à G. Kirchhoff.

Lorsque la dissolution étudiée est formée de corps miscibles en toute proportion, les égalités (43) doivent être remplacées par les égalités [Chapitre 1, égalités (59)]

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} C'_1 (s, \Pi, T) = C_1 (\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds, \\ C'_2 (s, \Pi, T) = C_2 (\Pi, T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^\infty \frac{\partial f_1 (s, \Pi, T)}{\partial s} ds. \end{array} \right.$$

Si nous négligeons les volumes spécifiques de la dissolution et du sel, la variable Π disparaît de nos formules; de plus, nous pouvons faire

usage de l'égalité (I) du Chapitre I, qui nous donne

$$(51) \left\{ \begin{array}{l} C'_1(s, T) = C_1(T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^s V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds, \\ C'_2(s, T) = C_2(T) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^\infty \frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds. \end{array} \right.$$

Si, en outre, la vapeur du dissolvant suit les lois relatives aux gaz parfaits, exprimées par l'égalité (3), les égalités (51) deviennent :

$$(52) \left\{ \begin{array}{l} C'_1(s, T) = C_1(T) - \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1} \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \log \frac{p(s, T)}{p(T)} \right], \\ C'_2(s, T) = C_2(T) - \frac{4R\sigma}{\alpha_1\omega_1} \frac{T}{E} \int_0^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[T \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} \right] ds. \end{array} \right.$$

CHAPITRE IV

CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS

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

Lorsque l'on refroidit une dissolution saline, elle laisse déposer de la glace; l'analyse de cette glace y dénote, parfois, des proportions variables du sel que renferme la dissolution. On admet, en général, que ce sel est simplement contenu dans l'eau mère interposée entre les cristaux de glace, et que ces derniers sont formés de glace pure. Nous adopterons cette manière de voir pour étudier théoriquement la formation de la glace au sein d'un dissolvant.

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

$$(1) \quad \Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu_1 X_1(\Pi, T),$$

en désignant par $\mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de la dissolution.

Si nous supposons qu'une masse dM_1 de glace fonde en se mélangeant à la dissolution, ce potentiel éprouve un accroissement

$$(2) \quad d\Phi = \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_1} \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) \right] dM_1 \\ = [\mathcal{F}_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T)] dM_1,$$

en désignant par $s = \frac{M_2}{M_1}$ la concentration de la dissolution.

Trois cas sont alors à distinguer :

1° On a

$$(3) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) < 0.$$

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

2° On a

$$(4) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) > 0.$$

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

3° On a :

$$(5) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0.$$

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

Si l'on se donne la pression Π et la température T , l'équation (5) ne peut être vérifiée pour plus d'une valeur de s ; le théorème de Rolle nous apprend, en effet, que si cette équation était vérifiée par deux valeurs différentes de s , il existerait, entre ces deux valeurs, une racine de l'équation

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

ce qui est impossible, puisque $\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est toujours négatif [Livre VI, Chapitre I, inégalité (20)].

L'égalité (5) définit donc s en fonction *uniforme* de Π et de T . Désignons par $s(\Pi, T)$ cette fonction ; nous aurons *identiquement*

$$(5 \text{ bis}) \quad f_1[s(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) = 0.$$

L'inégalité [Livre VI, Chapitre I, inégalité (20)]

$$(6) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0$$

nous apprend, en outre, que, toutes les fois que s sera supérieur à $s(\Pi, T)$, l'inégalité (3) sera vérifiée, tandis que, toutes les fois que s

sera inférieur à $S(\Pi, T)$, l'inégalité (4) sera vérifiée ; nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

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

Cet énoncé nous montre déjà que l'état d'équilibre défini par l'égalité (5) est un état d'équilibre stable. Nous pouvons nous en assurer autrement.

L'égalité (2) nous donne, en effet,

$$d^2\Phi = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1} (dM_1)^2.$$

L'égalité $s = \frac{M_2}{M_1}$ donne d'ailleurs

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

Nous avons donc

$$d^2\Phi = -\frac{s}{M_1} \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} (dM_1)^2.$$

L'inégalité (6) nous enseigne, dès lors, que $d^2\Phi$ est toujours positif, ce qui entraîne la stabilité de tout état d'équilibre du système.

Tout état d'équilibre du système étant un état d'équilibre stable doit vérifier les deux lois du déplacement de l'équilibre par la température et du déplacement de l'équilibre par la pression. Nous allons nous en assurer.

Si nous différencions par rapport à Π l'identité (5 bis), qui est vraie quels que soient Π et T , nous trouvons

$$(7) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

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

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

D'autre part, nous avons [Livre VI, Chapitre 1, égalité (45)]

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

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

L'égalité (6) devient donc :

$$(8) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} = v_1(\Pi, T) - v(s, \Pi, T) + s(1+s)v(s, \Pi, T).$$

L'inégalité (6) nous montre que $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ est toujours de signe contraire au second membre de l'égalité (8).

Il est d'ailleurs facile de voir que, si une masse dM_1 , prise d'abord à l'état de glace, fond et se mélange à la dissolution de concentration s , le système éprouve un accroissement de volume

$$\left[v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} - v_1(\Pi, T) \right] dM_1.$$

L'égalité (8) nous permet donc d'énoncer la proposition suivante :

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

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

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

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

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

Ce déplacement par la pression de l'équilibre entre une dissolution et le dissolvant congelé n'a donné lieu à aucune recherche expérimentale.

Différentions maintenant l'identité (§ bis) par rapport à T ; nous trouvons

$$(9) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

La glace étant en équilibre sous la pression Π , à la température T, en présence d'une dissolution de concentration $s(\Pi, T)$, imaginons qu'une masse dM_1 de glace fonde et se mélange à la dissolution. Ce phénomène absorbera une quantité de chaleur

$$l(\Pi, T) dM_1,$$

$l(\Pi, T)$ étant la chaleur de fusion dans ces circonstances. La fusion de la glace étant réversible dans ces conditions, nous avons, comme on le voit sans peine,

$$(10) \quad El(\Pi, T) = -T \left[\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T} \right].$$

L'égalité (9) devient alors

$$(11) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} = \frac{E}{T} l(\Pi, T).$$

L'inégalité (6) nous montre que $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$ est de signe contraire à $l(\Pi, T)$.

Lorsqu'on dilue indéfiniment la dissolution, $l(\Pi, T)$ tend vers la chaleur de dissolution du dissolvant pur, quantité positive pour tous les corps connus ; la quantité $l(\Pi, T)$ sera donc positive pour toute dissolution suffisamment diluée ; il pourrait n'en plus être de même pour une dissolution très concentrée ; la fusion de la glace au sein d'une dissolution très concentrée d'acide sulfurique dégage de la chaleur ; $l(\Pi, T)$ est alors négatif. Bornons-nous aux cas, de beaucoup les plus nombreux, où $l(\Pi, T)$ est positif. Nous pourrions énoncer la loi suivante :

Une dissolution de concentration donnée est soumise à une pression extérieure constante ; à une température donnée, elle est en équilibre avec

le solide que le dissolvant produit en se congelant; on abaisse la température; si la congélation du dissolvant au sein de la dissolution primitive dégage de la chaleur, on devra, pour maintenir l'équilibre entre la dissolution et le dissolvant congelé, augmenter la concentration de la dissolution.

Cette loi du déplacement de l'équilibre par une variation de température peut se présenter sous une forme un peu différente.

Au lieu de regarder l'équation (8) comme définissant s en fonction de T et de Π , on peut la regarder comme définissant T en fonction de s et de Π , c'est-à-dire comme déterminant le *point de congélation* $\Theta(s, \Pi)$ du dissolvant au sein d'une dissolution de concentration s , soumise à la pression Π . Par ce changement de variables, $l(\Pi, T)$ deviendra une fonction de s et de Π , $\mathfrak{f}(s, \Pi)$. On aura évidemment

$$\begin{aligned} T &= \Theta(s, \Pi), \\ l(\Pi, T) &= \mathfrak{f}(s, \Pi), \\ \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} &= \frac{1}{\frac{\partial \Theta(s, \Pi)}{\partial s}}, \end{aligned}$$

et l'égalité (11) deviendra

$$(11 \text{ bis}) \quad \frac{\mathfrak{f}(s, \Pi)}{\Theta(s, \Pi)} \frac{\partial \Theta(s, \Pi)}{\partial s} = \frac{1}{E} \frac{\partial f_1(s, \Pi, \Theta)}{\partial s}.$$

Cette égalité (11 bis), jointe à l'inégalité (6), nous apprend que l'on a, en toutes circonstances,

$$(12) \quad \mathfrak{f}(s, \Pi) \frac{\partial \Theta(s, \Pi)}{\partial s} < 0.$$

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

Cet abaissement du point de congélation d'un liquide par le mélange d'un corps étranger à ce liquide est connu depuis fort longtemps. Berthollet⁽¹⁾ en attribue l'invention à Blagden qui, vers 1788, l'avait constaté sur les dissolutions des sels dans l'eau. Depuis, il a fait l'objet de nombreux travaux. Citons, en particulier, ceux de M. Raoult⁽²⁾, qui a

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

(2) F.-M. RAOULT, *Comptes Rendus*, t. XCV, p. 863; 1880; — t. XCIV, p. 1517; 1882; — t. XCV, p. 487 et p. 1031; 1882; — t. XCVI, p. 360; 1883; — t. XCVII, p. 941; 1883; — t. XCVIII, p. 509 et p. 1047; 1884; — t. XCIX, p. 324; 1884.

étudié les dissolutions faites dans l'eau, la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène, l'acide formique, l'acide acétique, etc.

§ 2. — *Points de congélation de deux solutions isotoniques.*

Considérons deux dissolutions formées au moyen d'un même dissolvant; a est le corps dissous dans la première, et b le corps dissous dans la seconde. Supposons que ces deux dissolutions soient *isotoniques*, la première ayant une concentration s_a et la seconde une concentration s_b ; séparées par des membranes semi-perméables du dissolvant pur soumis à la pression Π' , elles seront en équilibre avec ce dissolvant pourvu qu'on les soumette à une même pression Π .

Soient $f_1(s_a, \Pi, T)$ et $F_1(s_b, \Pi, T)$ les fonctions potentielles respectives du dissolvant au sein de la dissolution qui renferme le corps a et de la dissolution qui renferme le corps b . Nous aurons, en vertu de la définition de deux solutions isotoniques [Livre VI, Chapitre iv, égalité (5)]

$$(13) \quad f_1(s_a, \Pi, T) = F_1(s_b, \Pi, T).$$

Imaginons que la température T soit le point de congélation de la première dissolution sous une pression P , qui peut différer de Π , *mais qui n'en diffère pas d'une quantité extrêmement grande*. Sous la même pression P , la seconde dissolution a pour point de congélation une température \mathfrak{C} ; nous allons prouver que la différence $(T - \mathfrak{C})$ est négligeable; dans le cas où $P = \Pi$, ces deux températures T et \mathfrak{C} sont exactement égales.

En vertu de l'égalité (5) nous aurons

$$(14) \quad f_1(s_a, P, T) = X_1(P, T),$$

$$(14 \text{ bis}) \quad F_1(s_b, P, \mathfrak{C}) = X_1(P, \mathfrak{C}).$$

Ces deux dernières égalités nous donnent

$$f_1(s_a, P, T) - F_1(s_b, P, T) = \int_T^{\mathfrak{C}} \frac{\partial}{\partial t} [F_1(s_b, P, t) - X_1(P, t)] dt,$$

tandis que l'égalité (13) nous donne

$$f_1(s_a, P, T) - F_1(s_b, P, T) \\ = \int_{II}^P \frac{\partial}{\partial \varpi} [f_1(s_a, \varpi, T) - F_1(s_b, \varpi, T)] d\varpi.$$

La comparaison des deux dernières égalités nous permet d'écrire

$$(13) \quad \int_T^{\bar{\varpi}} \frac{\partial}{\partial t} [F_1(s_b, P, t) - X_1(P, t)] dt \\ = \int_{II}^P \frac{\partial}{\partial \varpi} [f_1(s_a, \varpi, T) - F_1(s_b, \varpi, T)] d\varpi.$$

Soient $v(s_a, \varpi, T)$, $V(s_b, \varpi, T)$ les volumes spécifiques, sous la pression ϖ et à la température T , de nos deux dissolutions. Nous aurons [Livre VI, Chapitre I, égalités (15)]

$$\frac{\partial f_1(s_a, \varpi, T)}{\partial \varpi} = v(s_a, \varpi, T) - s_a(1 + s_a) \frac{\partial v(s_a, \varpi, T)}{\partial s_a}, \\ \frac{\partial F_1(s_b, \varpi, T)}{\partial \varpi} = V(s_b, \varpi, T) - s_b(1 + s_b) \frac{\partial V(s_b, \varpi, T)}{\partial s_b}.$$

Nos dissolutions liquides ayant des volumes spécifiques fort petits, si $(P - II)$ n'est pas une quantité extrêmement grande, le second membre de l'égalité (13) sera une quantité fort petite.

La quantité qui figure sous le signe \int au premier membre de l'égalité (13) n'est pas, en général, une quantité fort petite; on le reconnaît sans peine en remarquant que, pour $t = \bar{\varpi}$, cette quantité se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial \bar{\varpi}} [F_1(s_b, P, \bar{\varpi}) - X_1(P, \bar{\varpi})],$$

quantité qui est égale, d'après l'égalité (10), à

$$-\frac{El_b(P, \bar{\varpi})}{\bar{\varpi}},$$

$l_b(P, T)$ étant la chaleur de fusion de la glace au sein d'une dissolution du corps b , de concentration s_b , dans les conditions $(s_b, P, \bar{\varpi})$ où cette fusion est un phénomène réversible.

L'égalité (15) ne peut être vérifiée, en général, que si la différence $(T - \mathfrak{C})$ est fort petite.

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

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

$$f_1(s_a, \Pi, T) = X_1(\Pi, T).$$

Comparée à l'égalité (15), elle donnerait

$$F_1(s_b, \Pi, T) = X_1(\Pi, T),$$

égalité en vertu de laquelle T serait, sous la pression Π , le point de congélation d'une dissolution de concentration s_b du corps b . Ainsi se trouve démontrée la seconde partie de notre proposition.

Énonçons cette proposition :

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

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

Considérons diverses solutions, formées par un même dissolvant et dans lequel les corps dissous appartiennent à une même série par rapport à ce dissolvant. Supposons que les concentrations de ces dissolutions soient entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous ; nous savons [Livre VI, Chapitre IV, § 3] que, sous une même pression Π , à une même température T , la fonction potentielle thermodynamique $f_1(s, \Pi, T)$ a, pour toutes ces dissolutions, la même valeur ; elle aura seulement, pour ces diverses dissolutions, des valeurs sensiblement égales, si les corps considérés n'appartiennent à une même série que d'une manière approchée.

Supposons que la température T soit, sous la pression Π , le point de congélation de l'une de ces dissolutions ; elle sera aussi, d'après ce que nous venons de dire, le point de congélation, exact ou approché, de toutes les autres. Nous pouvons donc énoncer la loi suivante :

Si l'on forme diverses dissolutions contenant, pour une même masse d'un même dissolvant, des masses de corps d'une même série proportion-

⁽¹⁾ J.-H. VAN T'HOFF, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 239 ; 1885.

nelles aux poids moléculaires de ces corps, toutes ces dissolutions auront, sous la même pression, le même point de congélation.

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

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

§ 3. — Point de congélation d'une solution infiniment diluée.

L'abaissement que subit le point de congélation d'un dissolvant 1 par l'introduction d'un corps étranger 2 dépend de l'équation

$$(11 \text{ bis}) \quad \frac{E\mathfrak{f}(s, \Pi)}{\Theta(s, \Pi)} \frac{\partial \Theta(s, \Pi)}{\partial s} = \frac{\partial f_1(s, \Pi, \Theta)}{\partial s}.$$

Supposons la concentration s infiniment petite; soit $T(\Pi)$ le point de congélation du dissolvant pur sous la pression Π ; nous aurons:

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

D'autre part, lorsque s tend vers 0, $\mathfrak{f}(s, \Pi)$ tend vers la chaleur de fusion $L(\Pi)$ du dissolvant pur, sous la pression Π .

Enfin on a [Livre VI, Chapitre III, égalité (26)]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1(s, \Pi, \Theta)}{\partial s} &= \frac{\partial f_1[s, \Pi, T(\Pi)]}{\partial s} \\ &= -\frac{2R\sigma i_2^1}{\omega_2} T(\Pi). \end{aligned}$$

L'égalité (11 bis) devient donc

$$(17) \quad T(\Pi) - \Theta(s, \Pi) = \frac{2R\sigma i_2^1}{E\omega_2} \frac{[T(\Pi)]^2}{L(\Pi)} s.$$

Telle est la loi qui donne l'abaissement du point de congélation d'un

(1) DE COPPET, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIII, p. 366; 1871; — t. XXV, p. 302, et t. XXVI, p. 98; 1872.

(2) RAOULT, *loc. cit.*

dissolvant lorsqu'on y mélange une quantité infiniment petite d'un corps étranger.

Soit N_2 le nombre de molécules du corps dissous que renferme une molécule du dissolvant ; nous aurons

$$N_2 = \frac{s}{\omega_2},$$

et l'égalité (17) pourra s'écrire

$$(17 \text{ bis}) \quad T(\text{II}) - \Theta(s, \text{II}) = \frac{2R\sigma}{E} \frac{[T(\text{II})]^2}{L(\text{II})} i_2' N_2.$$

Les égalités (17) et (17 bis) nous montrent que l'étude du point de congélation d'une dissolution infiniment diluée nous fournit un nouveau moyen (*méthode cryoscopique*) pour déterminer la valeur du coefficient isotonique i_2' .

Nous possédons ainsi trois méthodes distinctes pour déterminer la valeur du coefficient isotonique i_2' :

Première méthode. — Étude de la pression osmotique d'une dissolution très étendue du corps 2 dans le corps 1 et emploi de l'équation [Livre VI, Chapitre IV, équation (12)]

$$(18) \quad P = 2R\sigma \frac{i_2'}{\omega_2} \frac{T}{u_1} s,$$

où u_1 est le volume spécifique du dissolvant 1 pris à l'état de pureté.

Deuxième méthode. — Étude de la tension de vapeur saturée $p(s, T)$ de la même dissolution et emploi de l'équation [Livre VII, Chapitre II, équation (24)]

$$(19) \quad \frac{\Phi(T) - p(s, T)}{\Phi(T)} = \frac{\alpha_1 \omega_1}{2} \frac{i_2'}{\omega_2} s,$$

où $\Phi(T)$ est la tension de vapeur du dissolvant pur, et α_1 l'atomicité de sa vapeur.

Troisième méthode. — Méthode cryoscopique.

Ces trois méthodes doivent donner pour i_2' la même valeur ; la comparaison des valeurs de i_2' que ces trois méthodes fournissent pour une même dissolution apparaît donc comme un moyen de soumettre au contrôle expérimental la théorie des dissolutions infiniment diluées.

M. J.-H. Van t'Hoff a déjà effectué cette comparaison pour un certain nombre de corps en solution aqueuse ; il a ainsi obtenu le tableau suivant :

NOM DU CORPS	VALEUR DE i D'APRÈS LA		
	1 ^{re} MÉTHODE	2 ^e MÉTHODE	3 ^e MÉTHODE
Sucre de cannes...	1		1
— interverti...	1		1,04
Acide malique....	1,05		1
— tartrique....	1,07		1,05
— citrique....	1,07		1,04
NaCl.....	1,6 et 1,76	1,98	1,89
KCl.....	1,6	1,88	1,82
AzH ⁴ Cl.....	1,6	1,7	1,88
KBr.....	1,77	2,07	1,9
KI.....	1,76	2,09	1,9
NaAzO ³	1,6	1,84	1,82
KAzO ³	1,76	1,59	1,66
AzH ⁴ AzO ³		1,63	1,73
AgAzO ³		1,54	1,6
Ba (AzO ³) ²		2,01	2,19
Pb (AzO ³) ²		2,05	2,02
KClO ³		1,65	1,78
Na ² SO ⁴		1,88	1,91
K ² SO ⁴	2,08	1,97	2,11
ZnSO ⁴		1,12	0,98
CuSO ⁴		1,02	0,98
MgSO ⁴	1,04		1,04

« Il y a donc en général, dit M. J.-H. Van t'Hoff, concordance entre les valeurs de i obtenues par des voies différentes, et les déviations semblent rentrer dans les erreurs d'observations possibles. »

M. Dieterici⁽¹⁾, ayant repris la détermination des tensions de vapeur de quelques dissolutions salines, en a déduit des valeurs de i que l'on peut comparer, dans le tableau suivant, aux valeurs de i déduites de la méthode cryoscopique :

NOM DU CORPS	i (vaporisation)	i (congélation)
NaCl	1,92	1,90
KCl	1,78	1,82
KBr	1,74	1,90
KI	1,82	1,90
LiCl	1,92	1,99
NaAzO ³	1,65	1,82

(1) J.-H. VAN T'HOFF, *Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, Bandet XXI, n° 47; 1885.

(1) DIETERICI, *Wiedemann's Annalen*, t. XLII, p. 513; 1891.

Au lieu de vérifier que les trois relations (17), (18) et (19) fournissent la même valeur de i_2 , il revient au même d'éliminer i_2 entre deux quelconques de ces relations et de vérifier l'égalité ainsi obtenue.

Considérons, par exemple, les égalités (17) et (19).

Désignons par T et $\Theta(s)$ les points de congélation du dissolvant pur et de la dissolution de concentration s , sous une pression qui ne diffère pas beaucoup de $p(s, T)$ et de $\mathcal{P}(T)$, pression dont il est inutile de préciser la valeur, puisque des variations notables dans la valeur de cette pression ne déterminent que de très faibles variations dans les valeurs de T et de $\Theta(s)$. Les égalités (17) et (19) donneront

$$(20) \quad \frac{\mathcal{P}(T) - p(s, T)}{T - \Theta(s)} = \frac{E}{4R\sigma} \alpha_1 \omega_1 \frac{\mathcal{P}(T) L}{T^2}.$$

Entre l'abaissement de la tension de vapeur saturée et l'abaissement du point de congélation produit par la dissolution d'une petite quantité d'un corps étranger dans un certain dissolvant, existe un rapport qui dépend des propriétés du dissolvant pur, mais qui ne dépend ni de la nature du corps dissous, ni de la concentration très faible de la dissolution.

Considérons de même les égalités (17) et (18); elles donneront

$$(21) \quad \frac{P}{T - \Theta(s)} = \frac{EL}{u_1 T}.$$

Entre la pression osmotique et l'abaissement du point de congélation d'une dissolution infiniment diluée existe un rapport qui dépend des propriétés du dissolvant pur, mais point de la nature du corps dissous ni de la concentration de la dissolution.

§ 4. — *Loi de Deluc.*

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

Considérons un système soumis à la pression uniforme et constante Π et porté à la température T ; il contient une dissolution renfermant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de sel dissous; il renferme, en

autre, une masse m_2 de sel solide et une masse μ_1 de dissolvant congelé. Le potentiel thermodynamique a pour valeur

$$\Phi = \mathcal{H} (M_1, M_2, \Pi, T) + \mu_1 X_1 (\Pi, T) + m_2 \Phi_2 (\Pi, T).$$

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

$$\delta\Phi = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_1} \delta M_1 + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M_2} \delta M_2 + X_1 \delta \mu_1 + \Phi_2 \delta m_2,$$

qui peut encore s'écrire

$$\delta\Phi = f_1 (s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2 (s, \Pi, T) \delta M_2 + X_1 (\Pi, T) \delta \mu_1 + \Phi_2 (\Pi, T) \delta m_2.$$

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

$$(22) \quad f_1 (s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2 (s, \Pi, T) \delta M_2 + X_1 (\Pi, T) \delta \mu_1 + \Phi_2 (\Pi, T) \delta m_2 \cong 0,$$

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

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

PREMIER CAS. — *Il existe à la fois dans le système du sel solide, du dissolvant congelé et de la dissolution.*

Aucune des quatre masses M_1 , M_2 , μ_1 , m_2 , n'étant égale à 0, les quantités δM_1 , δM_2 , $\delta \mu_1$, δm_2 , ne sont soumises qu'aux conditions

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

$$(24) \quad \delta M_2 + \delta m_2 = 0.$$

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

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

on peut leur donner aussi les valeurs

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

Il en résulte que la condition (22) peut s'énoncer de la manière suivante :
On a l'égalité

$$(25) \quad f_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Phi_2(\Pi, T) \delta m_2 = 0,$$

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

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

on avait

$$f_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + X_1(\Pi, T) \delta \mu_1 + \Phi_2(\Pi, T) \delta m_2 > 0,$$

pour le système inverse

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

on aurait

$$f_1(s, \Pi, T) \delta M'_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta M'_2 + X_1(\Pi, T) \delta \mu'_1 + \Phi_2(\Pi, T) \delta m'_2 < 0.$$

Mais il est facile de voir que, pour que l'égalité (25) soit vérifiée toutes les fois que les égalités (23) et (24) le sont, il est nécessaire et suffisant que l'on ait à la fois

$$\begin{aligned} f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) &= 0, \\ f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) &= 0. \end{aligned}$$

De là le théorème suivant :

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

$$(26) \quad \begin{cases} f_1(\Sigma, \Pi, \Theta) - X_1(\Pi, \Theta) = 0, \\ f_2(\Sigma, \Pi, \Theta) - \Phi_2(\Pi, \Theta) = 0. \end{cases}$$

Si nous supposons la pression Π constante et donnée ; si nous prenons pour axe des abscisses l'axe des températures T ; pour axe des ordonnées l'axe des concentrations s , il sera facile de déterminer le point dont les coordonnées sont Θ et Σ .

L'équation

$$f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0$$

est [Chapitre I, égalité (4)] la condition qui exprime que la dissolution est saturée sous la pression Π , à la température T . Cette équation, qui peut encore s'écrire [Chapitre I, égalité (5)]

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

représente, pour une pression donnée Π , la *courbe de solubilité du sel* (fig. 2, courbe S).

L'équation

$$(5) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0$$

est la condition d'équilibre entre la dissolution et le dissolvant congelé; elle peut encore s'écrire, selon les notations adoptées au début de ce Chapitre

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

elle représente, pour une pression donnée, la *courbe des variations du point de congélation avec la concentration* (fig. 2, courbe S).

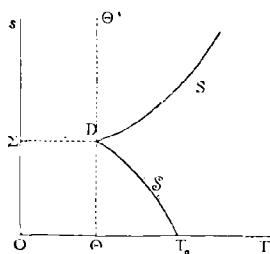


FIG. 2.

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

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

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

Dans ce cas, $\delta\mu_1$ ne peut être négatif; la définition du système exige

donc que l'on joigne, aux conditions (23) et (24), la condition nouvelle

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

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

On peut évidemment prendre

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

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

$$(28) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Cette première condition remplie, la condition (22) devient

$$f_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + X_1(\Pi, T) \delta\mu_1 \cong 0$$

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

$$(29) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) \leq 0.$$

L'égalité

$$f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0$$

est d'ailleurs incompatible avec l'égalité (28), si les coordonnées s et T du point représentatif du système ne sont pas celles du point D. Si donc nous excluons le cas où le point représentatif du système se trouve au point D, nous obtiendrons pour conditions d'équilibre d'un système qui ne renferme pas de dissolvant congelé, en premier lieu, l'égalité (28) qui exprime que la dissolution est saturée et, par conséquent, que $s = S(\Pi, T)_1$, en second lieu, l'inégalité

$$f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) < 0,$$

que l'égalité (28) permet d'écrire

$$(30) \quad f_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) < 0.$$

Étudions cette inégalité.

Sous une pression donnée Π , la fonction continue de T

$$K_1(T) = f_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

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

Or, si T diffère infiniment peu de Θ , la quantité $K_1(T)$ peut s'écrire

$$K_1(T) = \left\{ \frac{\partial f_1 [S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial f_1 [s(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right\} (T - \Theta).$$

D'autre part, l'identité (§ bis) donne, à la température Θ ,

$$\frac{\partial f_1 [s(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial f_1 [s(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

Si donc on remarque que

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

on voit que l'on peut écrire, pour les valeurs de T infiniment voisines de Θ ,

$$K_1(T) = \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

Comme l'on a, d'ailleurs, l'inégalité bien connue

$$\frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} < 0,$$

on voit que, pour les températures infiniment voisines de Θ , $K_1(T)$ a le signe de

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

Les remarques que nous avons faites étendent immédiatement cette conclusion à toutes les valeurs de T , en sorte que l'inégalité (30) peut être remplacée par l'inégalité

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

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

- 1° Que la dissolution soit saturée à la température de l'expérience ;
- 2° Que cette température T soit, par rapport à la température Θ , du côté où $(T - \Theta)$ est de même signe que

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

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

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

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

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

On peut évidemment prendre

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

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

$$(5) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0.$$

Cette première condition remplie, la condition (22) devient

$$f_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + \Phi_2(\Pi, T) \delta m_2 \geq 0,$$

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

$$(33) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) \leq 0.$$

L'égalité

$$f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0$$

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

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

hypothèse que nous excluons.

Nous obtenons donc, comme condition d'équilibre du système privé

de sel solide, en premier lieu, l'égalité (5), qui peut s'écrire

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

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

$$f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) < 0,$$

qui peut s'écrire, en vertu de l'égalité (5),

$$(34) \quad f_2[s(\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2(\Pi, T) < 0.$$

La quantité

$$K_2(T) = f_2[s(\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2(\Pi, T)$$

est une fonction continue de T ; elle ne peut s'annuler et, partant, changer de signe que si la température T passe par la valeur Θ . Par conséquent, pour déterminer le signe qu'une certaine température T fait prendre à $K_2(T)$, on pourra supposer que cette température T , sans atteindre Θ , en devienne infiniment voisine.

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

$$K_2(T) = \left[\frac{\partial f_2(s, \Pi, \Theta)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial f_2(s, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

Mais l'identité [Chapitre I, égalité (4 bis)]

$$f_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2(\Pi, T) = 0$$

donne, pour $T = \Theta$,

$$\frac{\partial f_2(S, \Pi, \Theta)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial f_2(S, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

Si l'on remarque que

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

on voit que l'on a, pour les valeurs de T infiniment voisines de Θ ,

$$K_2(T) = \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

En vertu de l'inégalité bien connue

$$\frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} > 0,$$

on voit que $K_2(T)$ est, pour les valeurs de T infiniment voisines de Θ , de même signe que

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

D'après ce que nous avons dit, cette conclusion s'étend à toute valeur de T.

L'inégalité (34) devient donc

$$(34 \text{ bis}) \quad \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta) > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (5), nous montre que, *pour qu'il y ait équilibre dans un système qui ne renferme pas de sel solide, il faut et il suffit :*

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

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

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

QUATRIÈME CAS. — *Le système ne renferme pas de dissolution.* Dans ce cas on doit nécessairement joindre aux égalités (23) et (24) les conditions

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

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

De plus, la concentration de la dissolution engendrée dans la modifi-

cation virtuelle a pour valeur

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

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

$$[f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + sf_2(s, \Pi, T) - s\Phi_2(\Pi, T)] \delta M_1 \cong 0$$

ou bien, en vertu de la condition (35),

$$(38) \quad f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + sf_2(s, \Pi, T) - s\Phi_2(\Pi, T) \cong 0.$$

Cette condition (38) doit être vérifiée quelle que soit la concentration s de la dissolution produite.

Posons

$$(39) \quad G(s, \Pi, T) = f_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + sf_2(s, \Pi, T) - s\Phi_2(\Pi, T).$$

Nous aurons

$$\frac{\partial G(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} + f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T)$$

ou bien, à cause de l'identité bien connue [égalité (6), p. 5]

$$(40) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0, \\ \frac{\partial G(s, \Pi, T)}{\partial s} = f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T).$$

Cette égalité (40) donne, à son tour,

$$\frac{\partial^2 G(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

ou, à cause d'une inégalité bien connue [inégalité (21), p. 10],

$$\frac{\partial^2 G(s, \Pi, T)}{\partial s^2} > 0.$$

$\frac{\partial G(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est donc une fonction croissante de s ; d'ailleurs, l'égalité (40),

jointe à l'égalité (4 bis) du Chapitre I, montre que $\frac{\partial G(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est égal à 0 pour la valeur S (Π, T) de s ; $\frac{\partial G(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est donc négatif, nul ou positif, selon que s est inférieur, égal ou supérieur à S (Π, T); dès lors, G (s, Π, T), envisagé comme fonction de s , est minimum pour $s = S(\Pi, T)$. Cette proposition, jointe à l'égalité (39), nous montre que, pour que l'égalité (38) ait lieu, il faut et il suffit que l'on ait

$$f_1 [S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) + S(\Pi, T) \{ f_2 [S(\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2(\Pi, T) \} \cong 0.$$

On a d'ailleurs [Chapitre I, égalité (4 bis)]

$$f_2 [S(\Pi, T), \Pi, T] - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

La condition précédente devient donc

$$f_1 [S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) \cong 0.$$

Si le point figuratif du système n'est pas le point D, ce que nous supposons, on ne peut avoir

$$f_1 [S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) = 0$$

et la condition précédente peut s'écrire

$$(41) \quad f_1 [S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) > 0.$$

Or nous avons vu que la quantité

$$K_1(T) = f_1 [S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

avait, en toutes circonstances, le signe de

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

L'inégalité (41) peut donc s'écrire

$$(42) \quad \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta) < 0.$$

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

Ainsi, pour qu'un système qui ne renferme pas de dissolution soit en équilibre, il faut et il suffit que la température T se trouve, par rapport à la température Θ , du côté où $(T - \Theta)$ est de signe contraire à la quantité

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

Résumons cette discussion.

Un système qui renferme à la fois du sel solide, du dissolvant congelé et une dissolution ne peut être en équilibre sous la pression Π que si le point figuratif se trouve au point D (*fig. 2*) où se coupent la courbe S de solubilité du sel et la courbe s qui représente la loi d'abaissement du point de congélation en fonction de la concentration.

La droite $\Theta\Theta'$, menée par le point D, parallèlement à O_s , partage le plan en deux régions; dans l'une, que nous nommerons la *première région*, $(T - \Theta)$ a le signe de la quantité

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

dans l'autre, que nous nommerons la *seconde région*, $(T - \Theta)$ est de signe contraire à la quantité χ .

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

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

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

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

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

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

Considérons une masse μ_1 du dissolvant congelé et une masse m_2 du

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

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

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

$$-\frac{1}{E} \left[\mu_1 \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + m_2 \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right].$$

A la fin, elle a pour valeur

$$-\frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{H}(\mu_1, m_2, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = -\frac{1}{E} \left[\mu_1 \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + m_2 \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right].$$

On a donc

$$\begin{aligned} & \mu_1 \left[\frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] \\ & + m_2 \left[\frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] = E(\mu_1 + m_2) \frac{q}{\Theta} \end{aligned}$$

ou bien, à cause de l'égalité supposée,

$$(43) \quad \begin{aligned} & \frac{m_2}{\mu_1} = \Sigma, \\ & \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \\ & + \Sigma \left[\frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] = E(1 + \Sigma) \frac{q}{\Theta}. \end{aligned}$$

Mais on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} &= 0, \\ \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Phi_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} &= 0, \\ \frac{\partial f_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} + \Sigma \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} &= 0. \end{aligned}$$

L'égalité (43) devient donc

$$(44) \quad \frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] = E \frac{1 + \Sigma}{\Sigma} \frac{q}{\Theta}.$$

Si l'on se souvient que l'on a

$$\frac{\partial f_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} > 0,$$

on voit que l'égalité (44) entraîne la conséquence suivante :

Les deux quantités χ et q sont de même signe.

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

Le premier cas est, jusqu'ici, le seul que les expérimentateurs aient rencontré ; bornons-nous donc à l'examen du cas que caractérise ce FAIT D'EXPÉRIENCE : *la quantité q est positive.*

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

En vertu de l'égalité (44), l'inégalité

$$q > 0$$

peut aussi s'écrire :

$$\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial s(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} > 0.$$

Donc, *aux températures immédiatement supérieures à Θ , la courbe de solubilité du sel est au-dessus de la courbe des points de fusions.*

Les propriétés remarquables du point D(Θ , Σ) ont été découvertes, au siècle dernier, par Deluc ; Blagden les a vérifiées à nouveau en 1788⁽¹⁾.

(1) BLAGDEN, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 348 ; 1788 ; — Voir aussi : LAVOISIER ET LAPLACE, *Mémoire sur la chaleur*, article III (Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1783).

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

	$\theta = \Theta - 273^\circ$	Σ
Sulfate de potassium	— 1°,9	0,10
Nitrate de potassium	— 2,8	0,13
Chlorure de potassium	— 10,9	0,30
Nitrate d'ammonium	— 16,7	0,45
Chlorure de sodium	— 21,3	0,33

Les premières déterminations précises de ce genre sont dues à M. de Coppet (1).

- § 3. — *Cryohydrates et mélanges eutectiques*

Imaginons qu'à une température supérieure à Θ , nous prenions une dissolution et que nous la refroidissions lentement, dans des conditions telles que le mélange soit à chaque instant en équilibre ; supposons que la dissolution se trouve à chaque instant en présence soit de germes cristallins, soit de fragments de glace, de telle sorte que l'on n'ait à craindre ni la sursaturation, ni la surfusion ; enfin, pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse d'un sel dont la solubilité croît avec la température.

Deux cas sont à distinguer dans la discussion des phénomènes produits :

1° La concentration initiale s_0 est supérieure à Σ .

La dissolution se refroidit d'abord en restant homogène et, partant, en gardant une concentration constante ; le point figuratif (*fig. 3*) décrit une parallèle M_0M_1 à l'axe des températures OT.

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

Au moment où la température atteint la valeur Θ , le point figuratif arrive en D et la concentration de la dissolution a la valeur Σ . Si l'on abaisse la température au-dessous de Θ , la dissolution se prend en

(1) DE COPPET, *Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, 2^e série, t. XI, p. 1 ; 1871.

masse et donne un mélange de glace et de sel dont la concentration Σ est indépendante de la masse de la dissolution et de la concentration initiale s_0 .

2° La concentration initiale s_0 est inférieure à Σ .

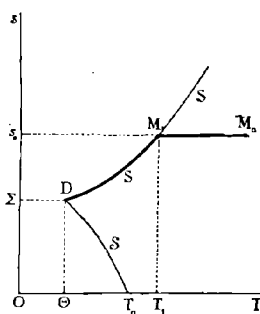


FIG. 3

La dissolution se refroidit d'abord en restant homogène et, partant, en gardant une concentration constante; le point figuratif (fig. 4) décrit une parallèle M_0M_1 à la ligne OT .

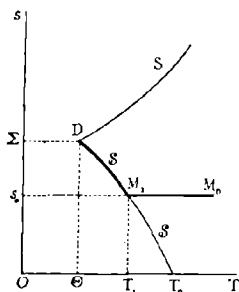


FIG. 4.

Cette parallèle rencontre la ligne S en un point M_1 dont l'abscisse est T_1 ; T_1 est le point de congélation d'une dissolution de concentration s_0 . Si la température descend au-dessous de T_1 , la dissolution laisse déposer de la glace; le point figuratif suit la ligne M_1D .

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

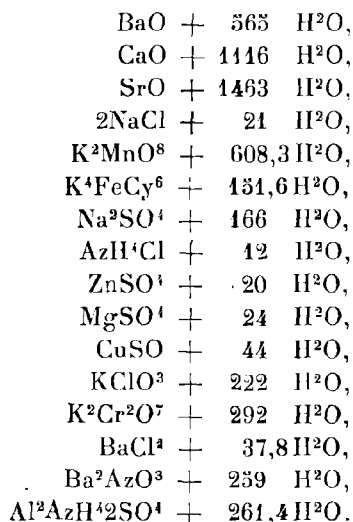
Les deux modifications que nous venons d'étudier donnent un mélange de glace et de sel, de composition fixe Σ , à une température fixe Θ ; au-dessous de la température Θ , ce mélange demeure solide ; mais il suffit que la température soit maintenue à une valeur infiniment peu supérieure à Θ pour qu'il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

M. Guthrie ⁽¹⁾ a observé avec beaucoup de soin tous ces phénomènes ; mais il les a tout d'abord interprétés en admettant que le mélange de composition Σ était un hydrate défini, dont Θ était le point de fusion aqueuse. A cet hydrate il a donné le nom de *cryohydrate*.

On pourrait décider entre cette opinion et la théorie précédente en répétant les expériences de M. Guthrie sous une pression extrêmement différente de la pression atmosphérique ; la composition du solide que fournit la dissolution au moment de sa prise en masse devrait, dans l'opinion de M. Guthrie, être indépendante de la pression exercée sur le système ; dans l'opinion soutenue ici, au contraire, elle devrait en dépendre.

A défaut de ces expériences concluantes, mais que l'extrême petitesse de la variation à reconnaître rendrait extrêmement difficiles, d'autres arguments peuvent être invoqués à l'encontre de l'existence des cryohydrates.

En premier lieu, on ne peut trouver pour ces corps aucune formule simple ; voici, par exemple, quelques-unes des formules proposées par M. Guthrie :



⁽¹⁾ GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, 4^e série, vol. XLIX, p. 1, p. 206 et p. 266 ; 1875. — 5^e série, vol. I, p. 49, p. 354 et p. 446 ; 1876 ; — vol. II, p. 211 ; 1876.

En second lieu, l'examen microscopique des prétendus cryohydrates ⁽¹⁾, soit en lumière naturelle si le sel est coloré, soit en lumière polarisée s'il est incolore, mais anisotrope, montre que ces corps sont formés de cristaux enchevêtrés de sel et de glace.

Ces arguments ont amené M. Guthrie ⁽²⁾ à renoncer à l'hypothèse de cryohydrates définis et à proposer, pour désigner le mélange solide de composition Σ , le nom de *mélange eutectique*, qui est maintenant adopté d'une manière générale; le point D (Θ , Σ) est le *point d'eutectie* sous la pression II.

Au lieu d'observer des mélanges eutectiques de glace et de sel obtenus en refroidissant une solution aqueuse de ce sel, on peut refroidir la dissolution d'un sel dans un autre sel fondu, incapable de réagir chimiquement sur le premier; on obtient alors des mélanges eutectiques de deux sels; si 1 et 2 désignent les deux sels, T_1 et T_2 leurs points de fusion respectifs, le point D (Θ , Σ) sera (*fig. 5*) le point

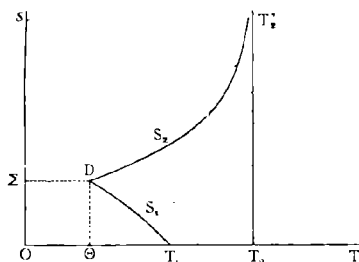


FIG. 5.

de départ de deux courbes: l'une, S_1 , va au point d'abscisse T_2 sur la droite OT; elle figure la loi d'équilibre entre le mélange des deux sels fondus et le sel 1 solide; l'autre, S_2 , tend vers une asymptote $T_2T'_2$, d'abscisse constante T_2 ; elle figure la loi d'équilibre entre le mélange des deux sels fondus et le sel 2 solide.

M. Guthrie ⁽³⁾ a étudié un certain nombre de mélanges eutectiques formés par deux sels fondus; voici les coordonnées du point D pour quelques-uns de ces mélanges :

⁽¹⁾ PONSOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. X, p. 79; 1897.

⁽²⁾ GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, 5^e série; vol. XVII, p. 462; 1884.

⁽³⁾ GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, 5^e série, vol. XVII, p. 462; 1884.

SELS MÉLANGÉS	$\theta = \Theta - 273^\circ$	Σ
1. Nitrate de potassium	207°	46,86
2. Nitrate de plomb		53,14
1. Nitrate de potassium	231°	25,36
2. Nitrate de calcium		74,64
1. Nitrate de potassium	258°	25,81
2. Nitrate de strontium		74,19
1. Nitrate de potassium	278°	29,53
2. Nitrate de baryum		70,47
1. Nitrate de potassium	295°	3,76
2. Chromate de potassium		96,24
1. Nitrate de potassium	300°	2,38
2. Sulfate de potassium		97,64
1. Nitrate de potassium	215°	32,90
2. Nitrate de sodium		67,10
1. Nitrate de sodium	268°	42,84
2. Nitrate de plomb		57,16

M Guthrie a, en outre, tracé les deux courbes S_1 , S_2 , pour le mélange de nitrate de potassium et de nitrate de plomb.

M. H. Le Chatelier (1) a étudié également les phénomènes d'eutexie que l'on observe en refroidissant le mélange de deux sels fondus.

Au chlorure de sodium fondu, M. H. Le Chatelier a mélangé le carbonate de sodium, le pyrophosphate neutre de sodium, le chlorure de baryum ; au sulfate de lithium fondu, il a mélangé le sulfate de calcium, le sulfate de sodium, le carbonate de lithium ; dans tous ces cas, il a obtenu des phénomènes d'eutexie.

Dans le cas où les deux sels fondus peuvent former un sel double, le problème devient plus compliqué ; nous examinerons ce problème au Chapitre suivant.

Au lieu de fondre ensemble deux sels, on peut fondre ensemble deux métaux et, par le refroidissement du liquide, obtenir un mélange eutectique solide de ces deux métaux. Un certain nombre d'alliages que leur composition fixe et leur point de fusion invariable, inférieur aux points de fusion des métaux composants, avaient fait regarder comme des composés définis, sont considérés aujourd'hui comme de simples mélanges eutectiques des métaux composants. Tels sont, par exemple, les mélanges suivants, dont les éléments Θ , Σ , ont été déterminés par M. Guthrie (2) :

(1) H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. CXVIII, p. 709 ; 1894.

(2) GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, 5^e série, vol. XVII, p. 462 ; 1884.

MÉTAUX MÉLANGÉS	$\theta = \Theta - 273^{\circ}$	Σ
1. Bismuth } 2. Zinc }	248°	7,45 92,85
1. Bismuth } 2. Etain }	133°	53,9 46,1
1. Bismuth } 2. Plomb }	122°,7	44,42 55,58
1. Bismuth } 2. Cadmium }	144°	40,81 59,19

L'argent et le cuivre forment un alliage qui ne se liquate pas en se solidifiant; cet alliage a un point de fusion parfaitement fixe et égal à 777° C.; il a une composition invariable; aussi le regardait-on comme un composé défini; auquel on attribuait la formule Ag^3Cu^1 et le nom d'*alliage de Levol* ⁽¹⁾. M. Roberts Austen ⁽²⁾ et MM. Heycock et Neville ⁽³⁾, ayant tracé les courbes S_1 , S_2 , relatives aux mélanges d'argent et de cuivre, montrèrent que l'alliage de Levol pouvait être considéré comme un mélange eutectique de cuivre et d'argent; par l'examen microscopique de l'alliage de Levol, M. Osmond ⁽⁴⁾ confirma cette manière de voir.

Sorby et Arnold avaient considéré comme un composé défini, la *perlite*, les masses striées que l'on trouve dans les aciers recuits; selon M. Osmond ⁽⁵⁾ et M. Charpy ⁽⁶⁾, la perlite ne serait qu'un mélange eutectique de fer et de carbure de fer Fe^3C (*cémentite*).

(1) LEVOL, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVI, p. 193.

(2) ROBERTS AUSTEN, *Proceedings of the Royal Society of London*, p. 481; 1875.

(3) HEYCOCK et NEVILLE, *Philosophical Transactions*, t. CLXXXIX, p. 25.

(4) OSMOND, *Comptes Rendus*, t. CXXIV, p. 1094; 1897.

(5) OSMOND, *Congrès des Mining Engineers*; meeting de février 1897.

(6) CHARPY, *Bulletin de la Société d'encouragement*, mars 1896. — *Séances de la Société française de Physique*, année 1897, p. 87. — *Journal de Physique*, 3^e série, t. VII, p. 145; 1898.

CHAPITRE V

LES HYDRATES SALINS

§ 1. — *Les deux branches de la courbe de solubilité de l'hydrate.*

Imaginons une dissolution formée par une masse M_1 d'eau et par une masse M_2 d'un sel anhydre ; si nous posons $s = \frac{M_2}{M_1}$, le potentiel thermodynamique de cette dissolution sous la pression constante Π , à la température T , a pour valeur

$$(1) \quad \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = M_1 f_1(s, \Pi, T) + M_2 f_2(s, \Pi, T).$$

Imaginons que cette dissolution puisse laisser déposer un hydrate ; cette combinaison est formée par l'union de n_1 molécules d'eau, dont le poids moléculaire est ϖ_1 , avec n_2 molécules de sel anhydre, dont le poids moléculaire est ϖ_2 .

Désignons par $G(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de l'hydrate, sous la pression constante Π , à la température T . Si un système renferme la dissolution dont nous avons parlé et une masse μ d'hydrate, sous la pression constante Π , à la température T , il aura pour valeur

$$(2) \quad \Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu G(\Pi, T).$$

Imaginons que, sous pression constante et à température constante, ce système éprouve une modification virtuelle ; Φ éprouvera une variation

$$(3) \quad \delta\Phi = f_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + G(\Pi, T) \delta\mu,$$

tandis que la définition même du système donnera

$$(4) \quad \begin{cases} \delta M_1 + \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu = 0, \\ \delta M_2 + \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu = 0. \end{cases}$$

Ces égalités (3) et (4) permettent d'écrire

$$(5) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \delta \Phi = [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \delta \mu.$$

Trois cas sont, dès lors, à distinguer.

Posons

$$(6) \quad \Delta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T).$$

1° On a l'égalité

$$(7) \quad \Delta(s, \Pi, T) = 0.$$

Il y a alors équilibre entre l'hydrate et la dissolution.

2° On a l'inégalité

$$(8) \quad \Delta(s, \Pi, T) > 0.$$

L'hydrate, mis en présence de la dissolution, peut s'y dissoudre; le sel dissous ne peut se précipiter à l'état d'hydrate.

3° On a l'inégalité:

$$(9) \quad \Delta(s, \Pi, T) < 0.$$

La dissolution laisse déposer du sel hydraté; celui-ci ne peut se dissoudre.

L'état d'équilibre défini par l'égalité (7) est-il possible? En d'autres termes, sous une pression donnée Π , à une température donnée T , existe-t-il une valeur de la concentration s pour laquelle la quantité $\Delta(s, \Pi, T)$ soit égale à 0?

L'égalité (6) nous donne

$$\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = -n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Désignons par

$$(10) \quad x = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$$

la concentration de l'hydrate et tenons compte de l'identité [égalité (6), p. 5]

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

Nous pourrions écrire

$$(11) \quad \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = n_1 \tau_1 (s - x) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

La quantité $\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est essentiellement positive; $\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s}$ a donc le même signe que $(s - x)$; partant, la quantité $\Delta(s, \Pi, T)$ est, pour un système donné de valeurs de Π et de T , minimum lorsque la concentration s de la dissolution est égale à la concentration x de l'hydrate.

Pour que la quantité $\Delta(s, \Pi, T)$ puisse devenir égale à 0, il est nécessaire que le minimum $\Delta(x, \Pi, T)$ de cette quantité ne soit pas positif. D'où trois cas à distinguer :

1° On a l'inégalité

$$(12) \quad \Delta(x, \Pi, T) > 0.$$

Sous la pression Π , à la température T , il ne peut y avoir équilibre entre l'hydrate solide et la dissolution; l'hydrate se dissout en totalité, quelque grande que soit sa masse initiale et quelque petite que soit la masse initiale de la dissolution.

2° On a l'égalité

$$(13) \quad \Delta(x, \Pi, T) = 0.$$

Sous la pression Π , à la température T , il y a un seul état d'équilibre entre l'hydrate et la dissolution; la composition de la dissolution saturée est la même que celle de l'hydrate.

3° On a l'inégalité

$$(14) \quad \Delta(x, \Pi, T) < 0.$$

Il existe au plus deux valeurs de s pour laquelle l'égalité (7) est vérifiée; si ces deux valeurs existent, elles sont séparées l'une de l'autre par la valeur x . En d'autres termes, sous la pression Π , à la température T , il peut exister au plus deux dissolutions qui demeurent en équilibre en présence de l'hydrate; l'une de ces dissolutions saturées renferme moins d'eau que l'hydrate; l'autre en renferme davantage.

Supposons la pression Π maintenue constante et voyons quel est, pour les diverses valeurs de T , le signe de $\Delta(x, \Pi, T)$. Ce signe ne peut changer qu'au moment où T traverse une valeur qui annule $\Delta(x, \Pi, T)$. Imaginons donc qu'il existe, sous la pression Π , une température $\Theta(\Pi)$ définie par l'égalité

$$(13 \text{ bis}) \quad \Delta(x, \Pi, \Theta) = 0$$

ou

$$(13 \text{ ter}) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, \Theta) = n_1\varpi_1 f_1(x, \Pi, \Theta) + n_2\varpi_2 f_2(x, \Pi, \Theta).$$

Quelle est la signification de cette température $\Theta(\Pi)$?

Imaginons que nous prenions une masse μ d'hydrate solide dont le potentiel thermodynamique est $\mu G(\Pi, T)$ et que, sous la pression constante Π , à la température T , cet hydrate éprouve la fusion aqueuse ; il fournit une dissolution renfermant une masse $M_1 = \frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \mu$ d'eau et une masse $M_2 = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \mu$ de sel anhydre ; le potentiel thermodynamique de cette dissolution, dont la concentration est x , est

$$[n_1\varpi_1 f_1(x, \Pi, T) + n_2\varpi_2 f_2(x, \Pi, T)] \frac{\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}.$$

L'égalité (13 ter) exprime donc que, sous la pression Π , à la température $\Theta(\Pi)$, la fusion aqueuse de l'hydrate est un phénomène réversible ; donc la température $\Theta(\Pi)$ est, sous la pression Π , le point de fusion aqueuse de l'hydrate.

Le signe de $\Delta(x, \Pi, T)$ ne pouvant changer que lorsque T passe par la valeur Θ , il nous suffit de connaître ce signe pour les valeurs de T infiniment voisines de Θ .

Or, si T est infiniment voisin de Θ , on peut écrire, en vertu de l'égalité (6) et de l'égalité (13 bis),

$$(15) \quad \Delta(x, \Pi, T) = \left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(x, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(x, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

D'autre part, imaginons qu'à la température Θ , sous la pression Π , une masse μ d'hydrate éprouve la fusion aqueuse ; le phénomène absorbera une quantité de chaleur $\mathfrak{L}(\Pi)\mu$, $\mathfrak{L}(\Pi)$ étant, sous la pres-

sion Π , la *chaleur de fusion aqueuse de l'hydrate*; le phénomène étant réversible, on a

$$(16) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{E}{\Theta(\Pi)} \mathfrak{F}(\Pi) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(x, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(x, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

Les égalités (13) et (16) donnent

$$(17) \quad \Delta(x, \Pi, T) = \frac{E}{\Theta(\Pi)} (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \mathfrak{F}(\Pi) [T - \Theta(\Pi)].$$

Dans tous les cas expérimentalement étudiés jusqu'ici, la *chaleur de fusion aqueuse* $\mathfrak{F}(\Pi)$ est positive; bornons-nous donc à cette hypothèse; on verrait sans peine quelle modification il conviendrait d'apporter à ce qui va suivre, s'il arrivait qu'on rencontre un hydrate dont la fusion aqueuse dégagerait de la chaleur.

L'égalité (17) nous apprend que $\Delta(x, \Pi, T)$ est positif pour les valeurs de T qui surpassent $\Theta(\Pi)$ et négatif pour les valeurs de T qui sont inférieures à $\Theta(\Pi)$. Ce renseignement, joint à ceux que nous possédions déjà, va nous fournir les conclusions que nous allons énoncer.

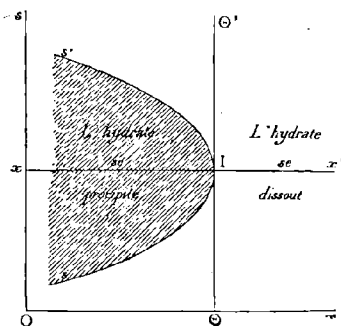


FIG. 6.

Laissons la pression Π invariable; portons, sur deux axes de coordonnées rectangulaires OT, Os (*fig. 6*), les températures T et les concentrations s . Menons la droite $\Theta\Theta'$ que représente l'équation $T = \Theta(\Pi)$, et la droite xx' que représente l'équation $s = x$; ces deux lignes se coupent en un point I .

En tout point de Ix' , $\Delta(x, \Pi, T)$ est positif; il en est donc de même en tout point du plan à droite de $\Theta\Theta'$, et en tout point de la droite $\Theta\Theta'$,

sauf au point I, où $\Delta(x, \Pi, T) = 0$. En tout point de Ix , au contraire, $\Delta(x, \Pi, T)$ est négatif. La région du plan où Δ est positif est donc séparée de la région du plan où Δ est négatif par une courbe en tout point de laquelle l'égalité (7) est vérifiée; cette courbe est tout entière à gauche de $\Theta\Theta'$; elle se compose de deux branches: l'une, sI , située au-dessous de xI ; l'autre, $s'I$, située au-dessus de xI ; ces deux branches se réunissent au point I.

La figure 6 représente ces deux branches de courbe se raccordant l'une à l'autre en touchant en I la droite $\Theta\Theta'$; cette disposition sera justifiée au paragraphe suivant.

Lorsque le point figuratif de l'état du système se trouve à droite de la ligne sIs' , l'hydrate se dissout; lorsque le point figuratif de l'état du système se trouve à gauche de la ligne sIs' , l'hydrate se précipite; enfin, lorsque le point figuratif se trouve sur la droite sIs' , la dissolution et l'hydrate, mis en présence l'un de l'autre, demeurent en équilibre; la dissolution est saturée.

§ 2. — Stabilité et déplacement de l'équilibre.

L'égalité (5) donne

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \delta^2\Phi = - \left[n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] \delta s \delta \mu.$$

Mais on a, d'une part,

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

D'autre part, l'égalité

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

donne

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

ou bien, en vertu des égalités (4) et (10),

$$\delta s = \frac{n_1\varpi_1}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) M_1} (s - x) \delta \mu.$$

On a donc

$$\delta^2\Phi = \frac{n_1^2\varpi_1^2}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2} \frac{1}{M_1} (s - x)^2 \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta\mu)^2.$$

La quantité $\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ étant essentiellement positive, on voit que la quantité $\delta^2\Phi$ est toujours positive, sauf dans le cas où la dissolution a même composition que l'hydrate, cas auquel elle est nulle.

Nous pouvons en conclure qu'à l'exception du point I, tous les points de la courbe s se représentent des états d'équilibre stable du système ; on vérifierait sans peine, d'ailleurs, que cette proposition découle de celles qui ont été établies au paragraphe précédent.

Le raisonnement précédent ne nous fournit aucun renseignement touchant la stabilité de l'état d'équilibre que représente le point I. Traitons directement cet état d'équilibre.

La dissolution ayant, en cet état, même composition que l'hydrate, une masse quelconque d'hydrate peut se dissoudre ou se précipiter sans faire varier la composition de la dissolution et, partant, sans troubler l'équilibre du système ; donc l'état d'équilibre que représente le point I est un état d'équilibre indifférent.

Pour rappeler cette proposition, nous donnerons au point I $[x, \Theta(\Pi)]$ le nom de *point indifférent sous la pression* Π .

La stabilité de l'équilibre entraîne l'exactitude des règles bien connues sur le déplacement de l'équilibre par variation de température ou par variation de pression ; proposons-nous seulement de vérifier la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température.

Soit

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

la concentration d'une dissolution saturée sous la pression Π , à la température T ; la fonction $S(\Pi, T)$ n'est pas, en général, uniforme ; elle peut admettre, pour un système donné de valeurs de Π, T , deux déterminations, l'une $s(\Pi, T)$, inférieure à x ; l'autre, $s'(\Pi, T)$, supérieure à x .

Si, dans l'égalité (7), on remplace s par $S(\Pi, T)$, on obtient une identité

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - n_2\varpi_2 f_2[S(\Pi, T), \Pi, T] = 0.$$

Différentiée par rapport à T, cette identité donne

$$\left[n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \right] \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} - n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Mais on a, d'une part,

$$\frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0.$$

D'autre part, si l'on désigne par $\Lambda(\Pi, T) \delta\mu$ la chaleur que dégage une masse $\delta\mu$ d'hydrate en abandonnant une dissolution saturée, ce qui constitue un phénomène réversible, on a

$$(18) \quad (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Pi, T) = \frac{T}{E} \left[(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} \right. \\ \left. - n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial T} \right].$$

On a donc

$$(18 \text{ bis}) \quad n_1 \varpi_1 [S(\Pi, T) - x] \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = -(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{E}{T} \Lambda(\Pi, T).$$

La quantité $\frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial S}$ est positive; dès lors, la discussion de l'équation (18) présente deux cas:

1° *Le long de la branche de courbe de solubilité sI, où l'on a $s = S(\Pi, T)$, on a aussi*

$$S(\Pi, T) - x < 0.$$

$\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$ a donc le signe de $\Lambda(\Pi, T)$; si l'hydrate se dissout avec absorption de chaleur, la concentration de la dissolution saturée est d'autant plus grande que la température est plus élevée; l'inverse a lieu si l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.

2° *Le long de la branche s'I de la courbe de solubilité, où l'on a $s = S'(\Pi, T)$, on a aussi*

$$S(\Pi, T) - x > 0.$$

$\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}$ est donc de signe contraire à $\Lambda(\Pi, T)$; si l'hydrate se dissout

avec absorption de chaleur, la concentration de la dissolution saturée est d'autant moins grande que la température est plus élevée; l'inverse a lieu si l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.

Ces deux énoncés peuvent se résumer en un seul qui s'applique également aux deux branches de la courbe de solubilité: si l'hydrate se dissout, en solution saturée, avec absorption de chaleur, sa solubilité augmente avec la température; l'inverse a lieu dans les conditions où l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.

Pour déduire ce théorème des deux précédents, il suffit de remarquer que l'hydrate, en se dissolvant, augmente ou diminue la concentration de la dissolution, selon que celle-ci est inférieure ou supérieure à x .

Examinons, en particulier, les valeurs de T voisines de Θ .

Lorsque T tend vers Θ , $\Lambda(\Pi, T)$ tend vers $\epsilon(\Pi)$; $[\delta(\Pi, T) - x]$ tend vers 0 par valeurs négatives; $[\delta'(\Pi, T) - x]$ tend vers 0 par valeurs positives; la quantité $\frac{\partial \delta(\Pi, T)}{\partial T}$ croît au delà de toutes limites par valeurs positives; la quantité $\frac{\partial \delta'(\Pi, T)}{\partial T}$ croît au-delà de toutes limites par valeurs négatives.

Les deux branches de courbe sI , $s'I$, se raccordent au point I de manière à former une courbe unique, tangente en I à la ligne $\Theta\Theta'$.

Ce théorème avait été annoncé au paragraphe précédent. Il constitue un cas particulier d'un théorème général découvert par M. J. Willard Gibbs (1).

§ 3. — Vérifications expérimentales.

Le fait que la courbe de solubilité d'un hydrate se compose de deux branches, l'une relative aux dissolutions moins concentrées que l'hydrate, l'autre relative aux dissolutions plus concentrées; que ces deux branches se raccordent l'une à l'autre en un point indifférent où la dissolution et l'hydrate ont même composition; qu'au point indifférent les deux branches de courbe ont une même tangente parallèle à Os ; ce fait, disons-nous, a été découvert simultanément par M. Guthrie et par M. Bakhuis Roozboom.

M. Guthrie (2) a observé que l'éthylamine pouvait se combiner à l'eau

(1) J. WILLARD GIBBS, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions Connecticut Academy, vol. III, p. 455).

(2) GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, 5^e série, vol. XVIII, p. 22; 1884.

pour former un hydrate; on peut observer des solutions aqueuses d'éthylamine moins concentrées que l'hydrate, lequel renferme environ 0,324 d'éthylamine pour 0,676 d'eau, et des solutions plus concentrées que l'hydrate; les unes et les autres laissent déposer l'hydrate à des températures qui sont toujours inférieures à -8° ; $\Theta = 273 - 8$ et $x = \frac{324}{676}$ sont les coordonnées du *point indifférent* I. La branche sI, qui correspond aux solutions moins concentrées que l'hydrate, peut être suivie depuis le point de coordonnées $T = 273 - 13,9$, $s = \frac{2064}{7936}$ qui est le *point d'eutexie* pour les solutions aqueuses d'éthylamine, jusqu'au point I; la branche Is', qui correspond aux solutions plus concentrées que l'hydrate, a été suivie par M. Guthrie jusqu'au point qui se rapporte à une solution en parties égales d'eau et d'éthylamine. Voici, du reste, les nombres déterminés par M. Guthrie comme coordonnées de divers points de la courbe sIs' :

$t = T - 273^{\circ}$	s	OBSERVATIONS
$-13^{\circ},9$	$\frac{2064}{7936}$	point d'eutexie
$-9^{\circ},5$	$\frac{25}{75}$	»
$-8^{\circ},4$	$\frac{30}{70}$	»
-8°	$\frac{324}{676}$	point indifférent
$-8^{\circ},2$	$\frac{35}{65}$	»
$-10^{\circ},4$	$\frac{4}{6}$	»
$-16^{\circ},4$	1	»

Les solutions aqueuses de diéthylamine et de triéthylamine ont fourni à M. Guthrie des observations analogues.

M. Bakhuis Roozboom⁽¹⁾, en étudiant les hydrates formés par l'acide chlorhydrique et par l'acide bromhydrique, a rencontré des dissolutions les unes plus concentrées et les autres moins concentrées que l'hydrate

⁽¹⁾ H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 84; 1884; — t. IV, p. 402; 1885.

auquel elles peuvent donner naissance ; il a signalé l'existence du point indifférent et marqué l'importance de ce point. Au Chapitre suivant, nous retrouverons ces recherches.

Avant les travaux dont nous venons de parler, l'existence de solutions plus concentrées que l'hydrate auquel elles peuvent donner naissance avait été parfois signalée par des auteurs qui n'avaient pas attaché à cette observation l'importance qu'elle méritait. M. Bakhuis Roozboom a relevé, en particulier, ce fait que les deux branches de la courbe de solubilité de l'hydrate $\text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ avaient été observées, dès 1873, par MM. Pfaundler et Schnegg⁽¹⁾.

M. Bakhuis Roozboom signala de nouveau l'existence d'un point indifférent dans son travail capital sur les hydrates de chlorure de calcium⁽²⁾.

Le point indifférent de l'hydrate $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, correspond à la température $+ 30^{\circ}, 2$ C. ; cette température est le point de fusion aqueuse de l'hydrate ; la branche sI de la courbe de solubilité, relative aux dissolutions dont la concentration est inférieure à celle de l'hydrate, peut être suivie depuis un point s qui correspond à la température $+ 20^{\circ}, 4$ C. ; la branche s'I, relative aux dissolutions dont la concentration surpasse celle de l'hydrate, peut être suivie depuis le point s', qui correspond à la température $29^{\circ}, 2$.

M. Pickering⁽³⁾ a reconnu, pour les hydrates d'anhydride sulfurique $\text{SO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, l'existence des deux branches de la courbe de solubilité et il a pu suivre chacune de ces deux branches sur un assez grand intervalle de température ; pour l'hydrate $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$, il a trouvé une indication de l'existence de la seconde branche, relative aux dissolutions plus concentrées que l'hydrate.

M. Pickering⁽⁴⁾ a également repris l'étude des combinaisons que les amines forment avec l'eau, étude qui avait déjà fourni à M. Guthrie des exemples de points indifférents ; M. Pickering a reconnu à nouveau l'existence de tels points.

Dans un très important travail sur les hydrates de chlorure ferrique⁽⁵⁾, travail sur lequel nous reviendrons au § 5, M. Bakhuis Roozboom a reconnu l'existence du point indifférent pour chacun des quatre hydrates

(1) PFAUNDLER et SCHNEGG, *Wiener Sitzungsberichte*, t. LXXI, p. 382 ; 1873.

(2) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VIII, p. 1 ; 1889. — *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. XXIII, p. 199 ; 1889. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, p. 31 ; 1889.

(3) PICKERING, *Journal of chemical Society*, t. LVII, p. 338 ; 1890.

(4) PICKERING, *Journal of chemical Society*, t. LXIII, p. 441 et 890 ; 1893.

(5) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. XXVII ; 1892. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. X, p. 477 ; 1892.

que peut former le chlorure ferrique. Ces points indifférents correspondent aux températures suivantes :

Pour

$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O},$	$\Theta = 273^\circ + 37^\circ$ environ
$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 7\text{H}^2\text{O},$	+ $32^\circ,5$
$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}^2\text{O},$	+ 56°
$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 4\text{H}^2\text{O},$	+ $73^\circ,5$

MM. Van t'Hoff et Meyerhoffer⁽¹⁾ ont reconnu l'existence de deux branches de la courbe de solubilité et du point indifférent pour l'hydrate $\text{MgCl}^2, 12\text{H}^2\text{O}$; ce point indifférent correspond à la température $- 16^\circ,3 \text{ C.}$

Enfin M. H. Le Chatelier⁽²⁾ a étudié avec grand soin la solubilité du borate de lithium dans l'eau ; le borate de lithium fournit l'hydrate $\text{BO}^2\text{Li}^2\text{O}^4, 16\text{H}^2\text{O}$; la courbe de solubilité de cet hydrate se compose de deux branches ; la branche *sI*, relative aux dissolutions moins concentrées que l'hydrate, a pu être suivie à partir du point *s* dont l'abscisse correspond à la température $- 0^\circ,60 \text{ C.}$; la branche *s'I*, relative aux dissolutions plus concentrées que l'hydrate, a pu être suivie à partir d'un point *s'* dont l'abscisse correspond à la température $+ 34^\circ \text{ C.}$; ces deux courbes se réunissent au point indifférent I, dont l'abscisse correspond à la température $+ 47^\circ \text{ C.}$; le tracé des deux courbes au voisinage du point I marque nettement qu'elles se raccordent l'une à l'autre en ce point et que la tangente commune est parallèle à Os.

Les hydrates ne sont pas les seuls corps qui soient capables de présenter de tels phénomènes ; toutes les fois qu'on peut dissoudre en proportion variable, dans un liquide 1, un corps 2 susceptible de former avec le corps 1 un composé solide 3, où les corps 1 et 2 figurent en proportions définies, on peut répéter pour le système des corps 1, 2, 3, ce qui a été dit aux §§ 1 et 2 de l'eau, du sel et de l'hydrate.

L'iode, dissous dans le chlore liquide, peut donner du chlorure d'iode ICl , qui peut se déposer à l'état solide ; ce chlorure solide peut se présenter sous deux formes allotropiques que l'on désigne par les symboles $\text{ICl}_\alpha, \text{ICl}_\beta$; la première forme a pour point de fusion $+ 27^\circ,2 \text{ C.}$, et la seconde a pour point de fusion $+ 13^\circ,9 \text{ C.}$; M. Stortenbeker⁽³⁾ a montré que chacune de ces températures correspondait à un point indifférent,

⁽¹⁾ VAN T'HOFF et MEYERHOFFER, *Sitzung 52. Abtheilung der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 4 février et 18 février 1897.

⁽²⁾ H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, . XXIV, p. 1091 ; 1897.

⁽³⁾ W. STORTENBEKER, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI ; 1888. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. III, p. 11 ; 1888.

l'une pour la courbe de solubilité de ICl_α dans le chlore liquide, l'autre pour la courbe de solubilité de ICl_β dans le chlore liquide.

Le corps 1 peut être un sel fondu, le corps 2 un autre sel, et le corps 3 un sel double formé par l'union des deux premiers, en proportion définie; M. H. Le Chatelier⁽¹⁾ a étudié quelques systèmes de ce genre.

La dissolution de carbonate de lithium dans le carbonate de potasse fondu donne un sel double solide qui a pour formules KLiCO_3 ; la température du point indifférent est 515°C . Le mélange fondu de borate de sodium et de pyrophosphate de sodium donne un sel double solide, formé par l'union de 1 molécule de chacun des deux sels simples; la température du point indifférent est 960°C . environ.

De ces exemples fournis par les sels doubles fondus, on peut encore rapprocher l'exemple fourni⁽²⁾ par le composé d'addition de l'acide picrique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$ et du naphthol- β : $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OH}$; ce corps, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$, $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OH}$, mis en présence d'un mélange liquide d'acide picrique et de naphthol- β , présente un point indifférent très net, à la température $+ 157^\circ\text{C}$.

§ 4. — *Deux hydrates distincts : équilibre entre les deux hydrates et la dissolution.*

Imaginons que la combinaison du sel 2 avec le dissolvant 1 puisse former deux hydrates distincts H et H'; le premier H, étant formé de l'union de n_1 molécules d'eau avec n_2 molécules de sel anhydre, supposons que le second, H', soit formé par l'union de n'_1 molécules d'eau avec n'_2 molécules de sel anhydre. Soient $G(\Pi, T)$, $G'(\Pi, T)$ les potentiels thermodynamiques de l'unité de masse des deux hydrates.

Supposons qu'un système renferme :

- 1° Une dissolution contenant une masse M_1 du dissolvant et une masse M_2 du sel anhydre ;
- 2° Une masse μ de l'hydrate H ;
- 3° Une masse μ' de l'hydrate H'.

Le potentiel thermodynamique sous pression constante du système aura pour valeur

$$\Phi = \mathcal{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu G(\Pi, T) + \mu' G'(\Pi, T).$$

(1) H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. CXVIII, p. 801 ; 1894.

(2) KURLOFF, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIII, p. 90 et p. 673 ; 1897.

Si le système subit une modification virtuelle sous pression constante et à température constante, Φ éprouve une variation

$$(19) \quad \delta\Phi = f_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta M_2 \\ + G(\Pi, T) \delta\mu + G'(\Pi, T) \delta\mu'.$$

Nous exprimerons que le système est en équilibre en écrivant que tout système de valeurs de δM_1 , δM_2 , $\delta\mu$, $\delta\mu'$ compatible avec la définition du système entraîne la condition :

$$(20) \quad \delta\Phi \cong 0.$$

A l'égard des systèmes de valeurs de δM_1 , δM_2 , $\delta\mu$, $\delta\mu'$ qui sont compatibles avec la définition du système, trois cas sont à distinguer :

A. — *Le système ne renferme pas d'hydrate II' à l'état solide.*

Les conditions imposées à δM_1 , δM_2 , $\delta\mu$, $\delta\mu'$ sont alors les suivantes :

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta M_1 + \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta\mu + \frac{n'_1 \varpi_1}{n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \delta\mu' = 0, \\ \delta M_2 + \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta\mu + \frac{n'_2 \varpi_2}{n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \delta\mu' = 0, \end{array} \right.$$

$$(22) \quad \delta\mu' \cong 0.$$

En raisonnant comme au § 4 du Chapitre précédent, nous trouverons que, dans ce cas, les conditions d'équilibre du système sont les suivantes :

$$(23) \quad \Delta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0,$$

$$(24) \quad \Delta'(s, \Pi, T) = (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1 \varpi_1 f'_1(s, \Pi, T) - n'_2 \varpi_2 f'_2(s, \Pi, T) \cong 0.$$

B. — *Le système ne renferme pas d'hydrate H à l'état solide.*

Dans ce cas, les conditions imposées à δM_1 , δM_2 , $\delta\mu$, $\delta\mu'$ se composent des conditions (21) et de la condition

$$(25) \quad \delta\mu \cong 0,$$

remplaçant la condition (22).

Pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait

$$(26) \quad \Delta'(s, \Pi, T) = (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1 \varpi_1 f'_1(s, \Pi, T) - n'_2 \varpi_2 f'_2(s, \Pi, T) = 0,$$

$$(27) \quad \Delta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T) \cong 0.$$

C. — *Le système renferme à la fois les deux hydrates II et H' à l'état solide et de la dissolution.*

Les conditions imposées aux variations $\delta M_1, \delta M_2, \delta \mu, \delta \mu'$ se réduisent aux conditions (21). Pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait, dans ce cas, les deux égalités

$$(23) \quad \Delta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0,$$

$$(26) \quad \Delta'(s, \Pi, T) = (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1 \varpi_1 f'_1(s, \Pi, T) - n'_2 \varpi_2 f'_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Discutons d'abord ces dernières conditions.

Supposons que la pression Π garde une valeur invariable; prenons

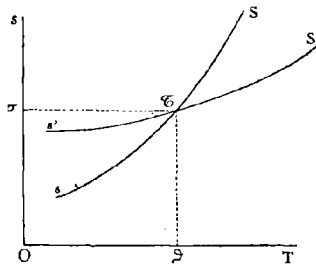


FIG. 7.

OT, Os , pour axes de coordonnées rectangulaires (fig. 7); l'équation

$$(23) \quad \Delta(s, \Pi, T) = 0,$$

que nous pouvons écrire aussi

$$(23 \text{ bis}) \quad s = S(\Pi, T),$$

représente une courbe sS , la *courbe de solubilité de l'hydrate II*.

L'équation

$$(26) \quad \Delta'(s, \Pi, T) = 0,$$

que l'on peut aussi écrire

$$(26 \text{ bis}) \quad s = S'(\Pi, T),$$

représente une courbe $s'S'$, la *courbe de solubilité de l'hydrate H'*.

L'ensemble des conditions (23) et (26) signifie que le point figuratif

de l'état du système est au point d'intersection \mathfrak{C} des deux courbes $sS, s'S'$.

Soient $\mathfrak{P}(\Pi)$ et $\sigma(\Pi)$ les coordonnées du point \mathfrak{C} . Nous pourrions énoncer le théorème suivant :

Sous une pression donnée Π , nous ne pouvons observer à l'état d'équilibre un système qui renferme à la fois une dissolution et les deux hydrates solides, à moins que la dissolution n'ait une concentration donnée $\sigma(\Pi)$ et que la température n'ait une valeur $\mathfrak{P}(\Pi)$.

Revenons maintenant au cas A, où le système ne renferme pas d'autre solide que l'hydrate H.

Les conditions d'équilibre sont les conditions (23) et (24).

La condition (23) exprime que le point figuratif du système appartient à la courbe de solubilité sS de l'hydrate H.

Si nous posons

$$(28) \quad \delta'(\Pi, T) = \Delta' [S(\Pi, T), \Pi, T],$$

la condition (23) permet de transformer la condition (24) en celle-ci

$$(24 \text{ bis}) \quad \delta'(\Pi, T) \cong 0.$$

Il est clair d'ailleurs, d'après l'égalité (28), que $\delta'(\Pi, T)$ ne peut être égal à 0, à moins que le point figuratif de l'état du système ne se trouve au point \mathfrak{C} ; si nous excluons cette hypothèse, nous pourrions remplacer la condition (24 bis) par l'égalité

$$(24 \text{ ter}) \quad \delta'(\Pi, T) > 0.$$

Or, pour que $\delta'(\Pi, T)$ change de signe, il faut et il suffit que la température T traverse la valeur $\mathfrak{P}(\Pi)$, abscisse du point \mathfrak{C} . Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Le point \mathfrak{C} divise la ligne $s\bar{c}S$ en deux parties; tout point de l'une de ces parties représente un état où le système est en équilibre s'il ne renferme, à l'état solide, que l'hydrate H et point l'hydrate H'; tout point de l'autre partie représente un état où le système peut laisser déposer l'hydrate H'.

Disons de suite que l'expérience vérifiera toujours la première partie de cette proposition, mais ne vérifiera pas toujours la seconde; si l'on a soin d'éviter la présence de tout germe du solide H', on pourra observer en équilibre un système formé par la dissolution et l'hydrate H, bien que l'état de ce système soit figuré par un point de la seconde portion de la courbe $s\bar{c}S$; la dissolution, saturée de l'hydrate H, sera

alors sursaturée par rapport à l'hydrate H' ; l'introduction d'un germe cristallin de l'hydrate H' mettra fin à cette sursaturation et rétablira l'accord entre la théorie précédente et l'expérience.

Cette contradiction entre la théorie et l'expérience, comme les contradictions analogues qui résultent des divers phénomènes de *faux équilibre apparent*, disparaîtrait assurément si, dans le développement de la théorie, on tenait compte des actions capillaires.

Considérons, de même, le cas B où le système ne renferme pas d'autre solide que l'hydrate H'.

La condition (26), qui doit être vérifiée dans ce cas, exprime que le point figuratif de l'état du système doit se trouver sur la courbe de solubilité s'cS' de l'hydrate H'.

Si l'on pose

$$(29) \quad \delta (\Pi, T) = \Delta [S' (\Pi, T), \Pi, T],$$

la condition (27) peut, en vertu de la condition (26), être remplacée par la condition

$$(27 \text{ bis}) \quad \delta (\Pi, T) \cong 0,$$

qui se réduit elle-même à l'inégalité

$$(27 \text{ ter}) \quad \delta (\Pi, T) > 0,$$

si l'on exclut le cas où l'état du système serait figuré par le point c. Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Le point c divise la ligne s'cS' en deux parties ; tout point de l'une de ces parties représente un état où le système est en équilibre s'il ne renferme, à l'état solide, que l'hydrate H' et point l'hydrate H ; tout point de l'autre partie représente un état où le système peut laisser déposer l'hydrate H.

Proposons-nous de distinguer les portions des deux courbes s'cS, s'cS', qui représentent des états de véritable équilibre du système ; ces portions sont :

1° La portion de la courbe s'cS le long de laquelle on a l'inégalité

$$(24 \text{ ter}) \quad \delta' (\Pi, T) > 0.$$

2° La portion de la courbe s'cS' le long de laquelle on a l'inégalité

$$(27 \text{ ter}) \quad \delta (\Pi, T) > 0.$$

Les deux fonctions $\delta(\Pi, T)$, $\delta'(\Pi, T)$ ne pouvant changer de signe qu'au moment où elles s'annulent, c'est-à-dire au moment où T passe par la valeur $\vartheta(\Pi)$, il suffira à notre objet de former l'expression des deux fonctions $\delta(\Pi, T)$, $\delta'(\Pi, T)$ pour les valeurs de T qui sont infiniment voisines de $\vartheta(\Pi)$.

Les égalités (23) et (29) donnent, pour les valeurs de T infiniment voisines de $\vartheta(\Pi)$,

$$(30) \quad \delta(\Pi, T) = \left\{ (n_1\omega_1 + n_2\omega_2) \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n_1\omega_1 \frac{\partial f_1'(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n_2\omega_2 \frac{\partial f_2'(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right. \\ \left. - \left[n_1\omega_1 \frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} + n_2\omega_2 \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} \right] \left[\frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta} \right\} \\ \times [T - \vartheta(\Pi)].$$

Mais les équations (23) et (23 bis) étant, par définition, identiques entre elles, l'égalité

$$(n_1\omega_1 + n_2\omega_2) G(\Pi, T) \\ - n_1\omega_1 f_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - n_2\omega_2 f_2[S(\Pi, T), \Pi, T] = 0$$

est une identité. On en déduit sans peine l'identité

$$(n_1\omega_1 + n_2\omega_2) \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n_1\omega_1 \frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n_2\omega_2 \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \\ - \left[n_1\omega_1 \frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} + n_2\omega_2 \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} \right] \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta} = 0.$$

En outre, on a l'identité (p. 5)

$$\frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} + \sigma \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} = 0.$$

Si donc on désigne par $x = \frac{n_2\omega_2}{n_1\omega_1}$ la concentration de l'hydrate Π , l'égalité (30) devient

$$(31) \quad \delta(\Pi, T) = n_1\omega_1 (\sigma - x) \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} \left[\frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta} \\ \times [T - \vartheta(\Pi)].$$

Si l'on désigne de même par $x' = \frac{n_2'\omega_2}{n_1'\omega_1}$ la concentration de l'hy-

drate A', on peut écrire

$$(32) \quad \delta'(\Pi, T) = n_1 \varpi_1 (\sigma - x') \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta} \times [T - \vartheta(\Pi)].$$

Si l'on se souvient de l'inégalité (p. 10)

$$\frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} > 0,$$

on voit que les égalités (31) et (32) permettent d'énoncer les propositions suivantes :

La fonction $\vartheta(\Pi, T)$ a même signe que la fonction

$$(33) \quad \varepsilon(\Pi, T) = (\sigma - x) \left[\frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta} [T - \vartheta(\Pi)].$$

La fonction $\delta'(\Pi, T)$ a le même signe que la fonction

$$(34) \quad \varepsilon'(\Pi, T) = (\sigma - x') \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta} [T - \vartheta(\Pi)].$$

Nous sommes donc amenés à chercher le signe des deux fonctions $\varepsilon(\Pi, T)$, $\varepsilon'(\Pi, T)$. C'est dans ce but que nous examinerons le problème suivant.

§ 5. — *Deux hydrates distincts : équilibre entre les deux hydrates solides.*

Supposons que le système renferme à la fois les deux hydrates à l'état solide, et pas de dissolution. La seule modification qui s'y puisse produire sera l'apparition d'une certaine quantité de dissolution; dans un tel phénomène, la masse μ de l'hydrate H croîtra de $\delta\mu$, la masse μ' de l'hydrate H' croîtra de $\delta\mu'$; la masse de la dissolution croîtra de $\delta\mathcal{R} = \delta\mu + \delta\mu'$, et l'on aura nécessairement

$$(35) \quad \delta\mathcal{R} > 0.$$

Les masses $\delta\mu$, $\delta\mu'$, δM_1 , δM_2 , $\delta\mathcal{R}$ sont liées entre elles et à la con-

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — T. III. 16

centration s de la dissolution engendrée par les relations

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta M_1 + \delta M_2 = \delta \mathcal{R}, \\ \delta M_2 = s \delta M_1, \\ \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu + \frac{n'_1 \varpi_1}{n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \delta \mu' + \delta M_1 = 0, \\ \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu + \frac{n'_2 \varpi_2}{n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \delta \mu' + \delta M_2 = 0, \end{array} \right.$$

qui donnent, en désignant par

$$x = \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}, \quad x' = \frac{n'_2 \varpi_2}{n'_1 \varpi_1},$$

les concentrations des deux hydrates

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta M_1 = \frac{\delta \mathcal{R}}{1+s}, \\ \delta M_2 = \frac{s \delta \mathcal{R}}{1+s}, \\ \delta \mu = \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) n'_1 \varpi_1 (s-x')}{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x'-x) (1+s)} \delta \mathcal{R}, \\ \delta \mu' = -\frac{(n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) n_1 \varpi_1 (s-x)}{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x'-x) (1+s)} \delta \mathcal{R}. \end{array} \right.$$

Le potentiel thermodynamique du système éprouve un accroissement qui a pour valeur, en vertu des égalités (19) et (37), la quantité $\delta \Phi$ donnée par l'égalité

$$(38) \quad n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) (1 + s) \delta \Phi \\ = \{ n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) [f_1(s, \Pi, T) + s f_2(s, \Pi, T)] \\ + n'_1 \varpi_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (s - x) (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) \} \delta \mathcal{R}.$$

Supposons dorénavant que les lettres accentuées se rapportent à l'hydrate le plus concentré, cas auquel nous aurons

$$(39) \quad x' - x > 0,$$

et l'égalité (38), jointe aux conditions (20) et (35), nous donnera la proposition suivante :

Pour que le système qui renferme les deux hydrates à l'état solide, sans trace de dissolution, soit en équilibre sous la pression Π , à la

température T, il faut et il suffit que l'on ait, que quel soit s,

$$(40) \quad \Gamma(s, \Pi, T) = n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) [f_1(s, \Pi, T) + s f_2(s, \Pi, T)] \\ + n'_1 \varpi'_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 (s - x) (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) G'(\Pi, T) \cong 0.$$

L'égalité (40), jointe à l'identité (p. 5)

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

donne

$$(41) \quad \frac{\partial \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s} = n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) f_2(s, \Pi, T) \\ + n'_1 \varpi'_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) G'(\Pi, T).$$

Cette égalité, à son tour, donne l'égalité

$$\frac{\partial^2 \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

ou, en vertu de l'inégalité (39) et de l'inégalité bien connue (p. 40),

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

l'inégalité

$$\frac{\partial^2 \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s^2} > 0.$$

Donc, toute valeur de s qui annule le second membre de l'égalité (41) correspond à un minimum de $\Gamma(s, \Pi, T)$; par conséquent, pour que la condition (40) soit vérifiée quel que soit s, il faut et il suffit qu'elle soit vérifiée pour toute valeur de s qui vérifie l'égalité

$$(42) \quad n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) f_2(s, \Pi, T) \\ + n'_1 \varpi'_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) G'(\Pi, T) = 0.$$

Peut-il arriver que l'on ait à la fois l'égalité (42) et l'égalité

$$(43) \quad n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) [f_1(s, \Pi, T) + s f_2(s, \Pi, T)] \\ + n'_1 \varpi'_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (s - x) (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) G'(\Pi, T) = 0?$$

Si nous retranchons des deux membres de l'égalité (42), multipliés

respectivement par le facteur $(s - x)$, les deux membres de l'égalité (43), nous obtenons, après suppression du facteur commun $n'_1 \varpi_1 (x' - x)$, l'égalité

$$(23) \quad \Delta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(s, \Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Si, de même, des deux membres de l'égalité (42), multipliés par $(s - x')$, nous retranchons les deux membres de l'égalité (43), nous obtenons, après suppression du facteur commun $n_1 \varpi_1 (x' - x)$, l'égalité

$$(26) \quad \Delta'(s, \Pi, T) = (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(s, \Pi, T) \\ - n'_1 \varpi_1 f'_1(s, \Pi, T) - n'_2 \varpi_2 f'_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Donc, pour que les deux égalités (42) et (43) soient simultanément vérifiées, il faut et il suffit que l'on ait

$$T = \varepsilon(\Pi), \quad s = \sigma(\Pi),$$

c'est-à-dire que le point figuratif de l'état du système soit au point ε .

Dans ces conditions, l'égalité (43) est vérifiée; l'égalité (38) nous enseigne alors que

$$\delta\Phi = 0$$

ou que la fusion aqueuse considérée est réversible.

Voyons en quoi consiste cette fusion aqueuse.

Les deux dernières égalités (37) deviennent

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta\mu = \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) n'_1 \varpi_1 (\sigma - x')}{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) (1 + \sigma)} \delta\sigma, \\ \delta\mu' = -\frac{(n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) n_1 \varpi_1 (\sigma - x)}{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) (1 + \sigma)} \delta\sigma. \end{array} \right.$$

Trois cas sont à distinguer.

CAS A. — Au point ε , la dissolution est moins concentrée que chacun des deux hydrates :

$$\sigma - x < 0, \quad \sigma - x' < 0.$$

Les égalités (44), jointes à l'inégalité (35), donnent alors

$$\delta\mu < 0, \quad \delta\mu' > 0.$$

Une portion de l'hydrate solide H peut disparaître en une fusion aqueuse partielle qui donne une certaine masse de dissolution de concentration σ et de l'hydrate solide H'.

CAS B. — Au point \mathfrak{E} , la dissolution est plus concentrée que chacun des deux hydrates :

$$\sigma - x > 0, \quad \sigma - x' > 0.$$

Les égalités (44), jointes à l'inégalité (35), donnent alors

$$\delta\mu > 0, \quad \delta\mu' < 0.$$

Une portion de l'hydrate solide H' peut disparaître en une fusion aqueuse partielle qui donne une certaine masse de dissolution de concentration σ et de l'hydrate solide H.

CAS C. — Au point \mathfrak{E} , la concentration de la dissolution est intermédiaire entre la concentration des deux hydrates

$$x' > \sigma > x,$$

Les égalités (44) donnent alors

$$\delta\mu < 0, \quad \delta\mu' < 0.$$

Une portion de l'hydrate solide H et une portion de l'hydrate solide H' peuvent disparaître simultanément, par une fusion aqueuse totale, pour fournir une certaine masse de dissolution de concentration σ .

On peut regarder comme une LOI EXPÉRIMENTALE, qui n'a, jusqu'ici, rencontré aucune exception, la proposition suivante :

La fusion aqueuse, partielle ou totale, que nous venons de définir, est accompagnée d'une absorption de chaleur.

Si l'on rencontrait quelque jour un système pour lequel cette loi ne serait pas vérifiée, les théorèmes qui seront démontrés en ce Chapitre et au suivant devraient, pour ce système, être changés de sens.

Nous allons évaluer la quantité de chaleur $J\delta\mu$ absorbée, sous la pression Π , à la température $\mathfrak{T}(\Pi)$, par la formation d'une masse $\delta\mu$ de dissolution de concentration $\sigma(\Pi)$.

On sait [Livre VI, Chapitre III, égalité (12)] que la quantité de chaleur dégagée dans une modification accomplie à température constante et sous pression constante a pour valeur

$$dQ = \frac{1}{E} \delta \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right).$$

Si la transformation est réversible, $\delta\Phi = 0$, et la formule précédente se réduit à

$$dQ = \frac{T}{E} \delta \frac{\partial\Phi}{\partial T} = \frac{T}{E} \frac{\partial\delta\Phi}{\partial T}.$$

La formation sous la pression Π , à la température $\vartheta(\Pi)$, d'une masse $\delta\mathfrak{N}$ de dissolution de concentration $\sigma(\Pi)$ est un phénomène réversible qui, en vertu de l'égalité précédente et de l'égalité (38), absorbe une quantité de chaleur $J\delta\mathfrak{N}$, J étant donné par l'égalité

$$(45) \quad J(\Pi) = -\frac{\vartheta(\Pi)}{E} \frac{1}{n_1\varpi_1 n'_1\varpi'_1 (x' - x) [1 + \sigma(\Pi)]} \\ \times \left\{ n_1\varpi_1 n'_1\varpi'_1 (x' - x) \left[\frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \sigma(\Pi) \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right] \right. \\ \left. + n'_1\varpi'_1 [\sigma(\Pi) - x'] (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right. \\ \left. - n_1\varpi_1 [\sigma(\Pi) - x] (n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2) \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right\}.$$

La loi expérimentale que nous venons d'invoquer s'exprimera alors par l'inégalité

$$(46) \quad J(\Pi) > 0.$$

Si l'on se souvient que

$$x = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}, \quad x' = \frac{n'_2\varpi'_2}{n'_1\varpi'_1},$$

on voit sans peine que J peut s'écrire

$$J(\Pi) = \frac{\vartheta(\Pi)}{E} \frac{1}{n_1\varpi_1 n'_1\varpi'_1 (x' - x) [1 + \sigma(\Pi)]} \\ \times \left\{ n_1\varpi_1 [\sigma(\Pi) - x] \left[(n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2) \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n'_1\varpi'_1 \frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n'_2\varpi'_2 \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right] \right. \\ \left. - n'_1\varpi'_1 [\sigma'(\Pi) - x'] \left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right] \right\}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (18) et d'une égalité analogue relative à l'hydrate H' ,

$$(47) \quad J(\Pi) = \frac{n_1\varpi_1 [\sigma(\Pi) - x] (n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2) \Lambda'(\Pi, \vartheta) - n'_1\varpi'_1 [\sigma'(\Pi) - x'] (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Lambda(\Pi, \vartheta)}{n_1\varpi_1 n'_1\varpi'_1 (x' - x) [1 + \sigma(\Pi)]}.$$

Si l'on tient compte de l'inégalité (39), on voit que l'inégalité (46) peut s'écrire

$$(48) \quad n_1 \varpi_1 [\sigma(\Pi) - x] (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) \Lambda'(\Pi, \vartheta) - n_1' \varpi_1 [\sigma(\Pi) - x'] (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Pi, \vartheta) > 0.$$

Dans cette inégalité, $\Lambda(\Pi, T)$, $\Lambda'(\Pi, T)$ représentent respectivement les chaleurs de dissolution des deux hydrates, en solution saturée, sous la pression Π , à la température T .

Si l'on invoque l'égalité (48 bis) et une égalité analogue relative à l'hydrate H' , l'inégalité (48) devient

$$n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1 \frac{\vartheta(\Pi)}{E} \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} [\sigma(\Pi) - x] [\sigma(\Pi) - x'] \left[\frac{\partial S(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} - \frac{\partial S'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right] > 0$$

ou, en vertu de l'inégalité bien connue (p. 10),

$$(49) \quad \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} > 0, \\ [\sigma(\Pi) - x] [\sigma(\Pi) - x'] \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T = \vartheta(\Pi)} > 0.$$

Cette inégalité nous permettra, comme nous le verrons aux deux paragraphes suivants, d'achever la solution du problème amorcé au paragraphe précédent.

Si, la pression étant Π , la température n'est pas $\vartheta(\Pi)$, l'égalité (43) ne peut avoir lieu en même temps que l'égalité (42), et les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre du système des deux hydrates solides se réduiront à ceci :

La valeur de s qui vérifie l'égalité (42) vérifie aussi l'inégalité

$$(40 \text{ bis}) \quad \Gamma(s, \Pi, T) = n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1 (x' - x) [f_1(s, \Pi, T) + s f_2(s, \Pi, T)] + n_1' \varpi_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (s - x) (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) G'(\Pi, T) > 0.$$

L'égalité (42), résolue par rapport à s , donne

$$(50) \quad s = s(\Pi, T).$$

Posons

$$(51) \quad \Upsilon(\Pi, T) = \Gamma[s(\Pi, T), \Pi, T].$$

L'inégalité (40 bis) deviendra

$$(52) \quad \gamma(\Pi, T) > 0.$$

Elle représentera la condition nécessaire et suffisante pour l'équilibre du système à une température T différente de $\vartheta(\Pi)$.

La pression Π étant donnée, la fonction $\gamma(\Pi, T)$ est une fonction continue de T qui, nous l'avons vu, ne devient égale à 0 que pour $T = \vartheta(\Pi)$; nous connaissons donc le signe de $\gamma(\Pi, T)$ pour toute valeur de T , si nous connaissons le signe de

$$\left[\frac{\partial \gamma(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta(\Pi)}.$$

Formons donc l'expression de cette quantité.

D'après l'égalité (31), et l'identité (p. 5)

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

on a

$$(53) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \gamma(\Pi, T)}{\partial T} &= [n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) f_2(s, \Pi, T) \\ &\quad - n'_1 \varpi_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) + n_1 \varpi_1 (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T)] \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} \\ &\quad + n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) \left[\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T} \right] \\ &\quad + n'_1 \varpi_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} \\ &\quad - n_1 \varpi_1 (s - x) (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) \frac{\partial G'(\Pi, T)}{\partial T}. \end{aligned}$$

Mais, par définition, on obtient une identité en remplaçant s par $s(\Pi, T)$ dans l'égalité (42); le terme en $\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}$ disparaît au second membre de l'égalité (53), et l'on a, en remarquant que

$$\begin{aligned} s[\Pi, \vartheta(\Pi)] &= \sigma(\Pi), \\ \left[\frac{\partial \gamma(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T=\vartheta(\Pi)} &= n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) \left[\frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \sigma(\Pi) \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right] \\ &\quad + n'_1 \varpi_1 [\sigma(\Pi) - x'] (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \\ &\quad - n_1 \varpi_1 [\sigma(\Pi) - x] (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta}. \end{aligned}$$

L'égalité (43) transforme cette égalité en

$$(54) \quad \left[\frac{\partial \gamma (\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T = \vartheta (\Pi)} = - \frac{E}{\vartheta (\Pi)} n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) [1 + \sigma (\Pi)] J (\Pi).$$

Les inégalités (39) et (46) donnent alors

$$(55) \quad \left[\frac{\partial \gamma (\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T = \vartheta (\Pi)} < 0.$$

Cette inégalité (55) nous montre que, pour que l'égalité (51) ait lieu, il suffit que l'on ait

$$T - \vartheta (\Pi) < 0.$$

Pour que l'équilibre soit établi sous la pression Π , dans un système contenant les deux hydrates solides et point de dissolution, il faut et il suffit que la température soit inférieure à la température $\vartheta (\Pi)$ du point ϑ .

Ce que nous avons dit dans les deux derniers paragraphes nous montre l'extrême importance du point ϑ relatif à une pression donnée Π ; il est donc intéressant d'étudier comment les coordonnées $\vartheta (\Pi), \sigma (\Pi)$ du point ϑ varient avec la pression Π ; cherchons, en particulier, l'expression de $\frac{d\vartheta (\Pi)}{d\Pi}$ qui nous sera utile plus tard.

Les égalités (42), (43), deviennent, nous le savons, des identités si l'on y remplace respectivement s et T par $\sigma (\Pi), \vartheta (\Pi)$; l'identité qui découle de l'égalité (43), jointe à l'identité bien connue (p. 5)

$$\frac{\partial f_1 (\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} + \sigma \frac{\partial f_2 (\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} = 0,$$

donne

$$\begin{aligned} & [n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) f_2 (\sigma, \Pi, \vartheta) - n'_1 \varpi'_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G (\Pi, \vartheta) \\ & \quad - n_1 \varpi_1 (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) G' (\Pi, \vartheta)] \frac{d\sigma (\Pi)}{d\Pi} \\ & + \left\{ n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) \left[\frac{\partial f_1 (\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \sigma \frac{\partial f_2 (\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right] \right. \\ & \quad + n'_1 \varpi'_1 (\sigma - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G (\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \\ & \quad \left. - n_1 \varpi_1 (\sigma - x) (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) \frac{\partial G' (\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right\} \frac{d\vartheta (\Pi)}{d\Pi} \\ & + n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) \left[\frac{\partial f_1 (\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} + \sigma \frac{\partial f_2 (\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \right] \\ & + n'_1 \varpi'_1 (\sigma - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G (\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} - n_1 \varpi_1 (\sigma - x) (n'_1 \varpi'_1 + n'_2 \varpi'_2) \frac{\partial G' (\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} = 0. \end{aligned}$$

Si nous tenons compte de l'identité qui découle de l'égalité (42) et, aussi, de l'expression (43) de J, cette égalité devient

$$\begin{aligned}
 (56) \quad & \frac{En_1\varpi_1n'_1\varpi_1(x' - x) [1 + \sigma(\Pi)] J(\Pi)}{\mathfrak{S}(\Pi)} \frac{d\mathfrak{S}(\Pi)}{d\Pi} \\
 &= n_1\varpi_1n'_1\varpi_1(x' - x) \left[\frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi} \sigma + \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi} \right] \\
 &+ n'_1\varpi_1(\sigma - x')(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi} - n_1\varpi_1(\sigma - x)(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) \frac{\partial G'(\Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi}.
 \end{aligned}$$

Interprétons le second membre de cette égalité.

En général, le volume V du système a pour valeur

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial \Pi}.$$

Dans une modification quelconque il éprouve un accroissement

$$\delta V = \delta \frac{\partial \Phi}{\partial \Pi} = \frac{\partial \delta \Phi}{\partial \Pi}.$$

En vertu de l'égalité (49), cette égalité devient

$$\begin{aligned}
 (57) \quad \delta V &= \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \delta M_1 + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} \delta M_2 \\
 &+ \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial \Pi} \delta \mu + \frac{\partial G'(\Pi, T)}{\partial \Pi} \delta \mu'.
 \end{aligned}$$

Supposons que le phénomène étudié soit la formation sous la pression Π , à la température $\mathfrak{S}(\Pi)$, d'une masse $\delta \mathfrak{N}$ de dissolution de concentration $\sigma(\Pi)$; les égalités (44), jointes aux égalités

$$\delta M_2 = \sigma(\Pi) \delta M_1 = \frac{\sigma(\Pi)}{1 + \sigma(\Pi)} \delta \mathfrak{N}$$

et à l'égalité (57), nous donneront

$$(58) \quad \delta V = U(\Pi) \delta \mathfrak{N},$$

avec

$$\begin{aligned}
 (59) \quad & n_1\varpi_1n'_1\varpi_1(x' - x) [1 + \sigma(\Pi)] U(\Pi) \\
 &= n_1\varpi_1n'_1\varpi_1(x' - x) \left[\frac{\partial f_1(\sigma, \Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi} + \sigma \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi} \right] \\
 &+ n'_1\varpi_1(\sigma - x')(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi} - n_1\varpi_1(\sigma - x)(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) \frac{\partial G'(\Pi, \mathfrak{S})}{\partial \Pi}.
 \end{aligned}$$

L'égalité (56) devient, dès lors,

$$(60) \quad J(\Pi) \frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi} = \frac{\vartheta(\Pi) U(\Pi)}{E}.$$

L'inégalité (60) fournit alors la proposition suivante :

La température $\vartheta(\Pi)$ pour laquelle, sous la pression Π , la fusion aqueuse totale ou partielle d'un mélange des deux hydrates solides est réversible varie avec la pression Π ; cette température est une fonction croissante de Π , si la fusion aqueuse considérée est accompagnée d'une augmentation de volume [$U(\Pi) > 0$]; c'est une fonction décroissante de Π , si la fusion aqueuse est accompagnée d'une contraction [$U(\Pi) < 0$].

Quel que soit le signe de la quantité $U(\Pi)$, sa valeur absolue est toujours très petite; $\frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi}$ a donc une très petite valeur absolue; il faut imposer à la pression une grande variation pour produire une variation appréciable de la température à laquelle correspond le point \mathfrak{E} .

Ces théorèmes constituent une extension à la fusion aqueuse totale ou partielle du mélange de deux hydrates solides des lois de la variation du point de fusion avec la pression, déduites par M. James Thomson de l'équation de Clapeyron (Voir Livre III, Chapitre III, tome II, p. 55).

§ 6. — Deux hydrates distincts. — Premier cas : point de transition.

Revenons maintenant aux problèmes traités au § 4. La solution de ces problèmes est ramenée à la discussion des fonctions $\epsilon(\Pi, T)$, $\epsilon'(\Pi, T)$ données par les égalités (33) et (34). Pour mener à bien cette discussion, nous distinguerons deux cas :

PREMIER CAS. — *Les deux quantités*

$$\sigma(\Pi) - \alpha, \quad \sigma(\Pi) - \alpha'$$

sont de même signe ou, en d'autres termes, *les concentrations des deux hydrates H et H' sont toutes deux inférieures ou toutes deux supérieures à l'ordonnée du point \mathfrak{E} .*

L'inégalité (49) devient alors

$$(61) \quad \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial S'(\Pi, T)}{\partial T} \right]_{T = \vartheta(\Pi)} > 0.$$

Comparée à l'inégalité (49), cette inégalité (61) nous donne la proposition suivante :

Au point \mathfrak{C} , la courbe de solubilité de l'hydrate le moins concentré H monte plus rapidement de gauche à droite que la courbe de solubilité de l'hydrate le plus concentré H'.

Séparons maintenant les cas que nous étudions en deux cas secondaires :

PREMIER CAS SECONDAIRE. — *Les deux binômes*

$$\sigma(\Pi) - x, \quad \sigma(\Pi) - x'$$

sont négatifs.

En vertu de l'égalité (33) et de l'inégalité (61), la fonction $\varepsilon(\Pi, T)$ et, partant, la fonction $\delta(\Pi, T)$, ont le signe de $[T - \mathfrak{S}(\Pi)]$; en vertu de l'égalité (34) et de l'inégalité (61), la fonction $\varepsilon'(\Pi, T)$ et, partant, la fonction $\delta'(\Pi, T)$, sont de signe contraire à $[T - \mathfrak{S}(\Pi)]$. Dès lors les inégalités (24 *ter*) et (27 *ter*) nous permettent d'énoncer les propositions suivantes :

Supposons que la concentration σ qui sert d'ordonnée au POINT DE TRANSITION \mathfrak{C} soit inférieure à la fois aux concentrations x, x' des deux hydrates.

Aux températures inférieures à la température $\mathfrak{S}(\Pi)$ du point de transition, on peut observer un état d'équilibre entre l'hydrate le moins concentré H et la dissolution; il faut et il suffit, pour que cet équilibre soit établi, que la concentration de la dissolution soit égale à $S(\Pi, T)$.

Aux températures supérieures à la température $\mathfrak{S}(\Pi)$ du point de transition, on peut observer un état d'équilibre entre l'hydrate le plus concentré H' et la dissolution; il faut et il suffit, pour que cet équilibre soit établi, que la concentration de la dissolution soit égale à $S'(\Pi, T)$.

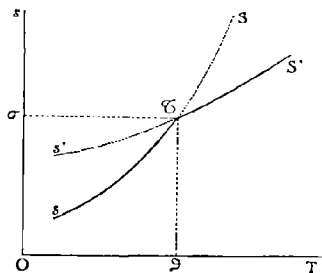


FIG. 8.

La courbe représentative des équilibres véritables qui se peuvent observer sous la pression Π sera la courbe $s\bar{C}S'$, marquée en traits

pleins sur la figure 8, tandis que la courbe pointillée $s'cS$ ne peut être observée que grâce aux phénomènes de faux équilibre apparent.

DEUXIÈME CAS SECONDAIRE. — *Les deux binômes*

$$\sigma(\text{II}) - x, \quad \sigma(\text{II}) - x'$$

sont positifs

En vertu de l'égalité (33) et de l'inégalité (61), la fonction $\varepsilon(\text{II}, \text{T})$, et, partant, la fonction $\delta(\text{II}, \text{T})$, sont de signe contraire à $[\text{T} - \vartheta(\text{II})]$; en vertu de l'égalité (34) et de l'inégalité (61), la fonction $\varepsilon'(\text{II}, \text{T})$ et, partant, la fonction $\delta'(\text{II}, \text{T})$, sont de même signe que $[\text{T} - \vartheta(\text{II})]$. Dès lors les inégalités (24 *ter*) et (27 *ter*) nous permettent d'énoncer les propositions suivantes :

Supposons que la concentration $\sigma(\text{II})$, qui sert d'ordonnée au point de transition, soit supérieure à la fois aux concentrations x et x' des deux hydrates.

Aux températures inférieures à la température $\vartheta(\text{II})$, la dissolution peut subsister en équilibre au contact de l'hydrate le plus concentré ; il faut et il suffit pour cela que la concentration de la dissolution soit égale à $S'(\text{II}, \text{T})$.

Aux températures supérieures à $\vartheta(\text{II})$, la dissolution peut subsister en équilibre au contact de l'hydrate le moins concentré ; il faut et il suffit pour cela que la concentration de la dissolution soit égale à $S(\text{II}, \text{T})$.

La courbe représentative des états d'équilibre véritable sera la courbe $s'cS$, marquée en traits pleins sur la figure 9, tandis que la courbe pointillée $s'cS'$ ne peut être observée que grâce aux phénomènes de faux équilibre apparent.

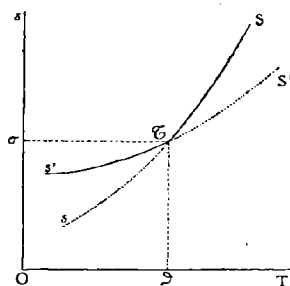


FIG. 9.

De ce dernier cas, où la concentration qui sert d'ordonnée au point de transition serait supérieure à la fois aux concentrations des deux hydrates, l'expérience ne nous offre jusqu'ici aucun exemple ; du pre-

mier cas, au contraire, elle nous offre des exemples nombreux et intéressants.

Le cas le plus anciennement connu est peut-être celui qui est fourni par le sulfate de sodium, soigneusement étudié par Lœwel⁽¹⁾. Le sulfate de sodium hydraté $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ se dissout avec absorption de chaleur, en sorte que la branche de la courbe de solubilité le long de laquelle la dissolution est moins concentrée que l'hydrate (la seule qui soit connue) monte de gauche à droite suivant $s\mathfrak{C}$ (fig. 10). Le sulfate

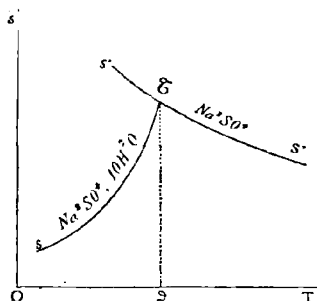


FIG. 10.

de sodium anhydre Na^2SO^4 , que l'on peut regarder comme l'hydrate à $0\text{H}^2\text{O}$, se dissout avec dégagement de chaleur, en sorte que la courbe de solubilité descend de gauche à droite, suivant $\mathfrak{C}S'$. Ces deux courbes se coupent en un point \mathfrak{C} dont l'abscisse correspond sensiblement à la température $+ 33^\circ \text{C}$. D'après ce qui précède, aux températures inférieures à $+ 33^\circ \text{C}$., le seul véritable équilibre que l'on puisse observer est l'équilibre entre la dissolution et le sulfate de sodium hydraté ; aux températures supérieures à $+ 33^\circ \text{C}$., le seul véritable équilibre que l'on puisse observer est l'équilibre entre la dissolution et le sulfate de sodium anhydre ; c'est, en effet, ce que l'expérience montre. Par un phénomène de faux équilibre apparent, on peut, aux températures inférieures à 33°C ., observer⁽²⁾ des systèmes où une dissolution, sursaturée par rapport au sulfate de sodium hydraté, est en équilibre en présence du sulfate de sodium anhydre ; les états d'équilibre ainsi obtenus sont figurés par des points de la ligne $s'\mathfrak{C}$.

M. H. W.-Bakhuis Roozboom⁽³⁾ a signalé un cas analogue à celui que

⁽¹⁾ LÖWEL, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXIX, p. 62 ; 1850.

⁽²⁾ LÖWEL, *loc. cit.*

DE COPPET, *Comptes Rendus*, t. LXXIII, p. 1324.

NICOL, *Philosophical Magazine*, 5^e série, vol. XX, p. 298 ; 1885.

⁽³⁾ BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. XXIV. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd V, p. 198 ; 1890.

présente le sulfate de sodium, mais où les phénomènes de faux équilibre apparent, de sursaturation, se produisent avec une facilité exceptionnelle; ce cas est celui du sulfate thorique.

Le sulfate thorique à 9 molécules d'eau $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se dissout avec absorption de chaleur et correspond à une courbe de solubilité $s\mathfrak{C}$ S (fig. 11) qui monte de gauche à droite; au contraire, le sulfate thorique à 4 molécules d'eau $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se dissout avec dégagement de chaleur et correspond à une courbe de solubilité $s'\mathfrak{C}'\text{S}'$ qui descend de gauche à droite; ces deux courbes se coupent en un point de transition \mathfrak{C} , dont l'abscisse correspond à la température $+ 43^\circ$.

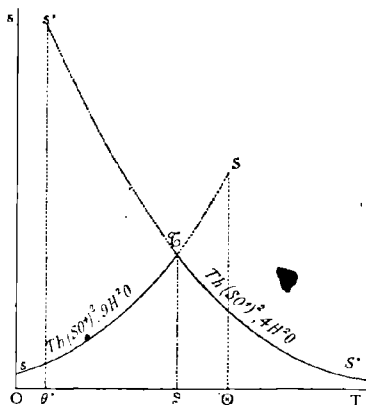


FIG. 11.

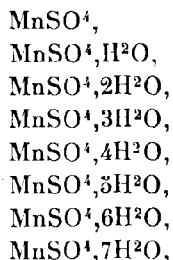
Les deux branches $s\mathfrak{C}$, $\mathfrak{C}'\text{S}'$, correspondent seules à des états de véritable équilibre; toutefois la ligne $s\mathfrak{C}$ a pu être prolongée, au-delà du point de transition \mathfrak{C} , jusqu'au point S dont l'abscisse Θ correspond à la température $+ 55^\circ \text{C.}$, bien que le segment $\mathfrak{C}\text{S}$ représente des dissolutions sursaturées par rapport au sulfate thorique à 4 molécules d'eau; et la ligne $\text{S}'\mathfrak{C}'$ a pu être prolongée, en deçà du point de transition \mathfrak{C} , jusqu'au point s' , dont l'abscisse θ' correspond à la température $+ 17^\circ \text{C.}$, bien que le segment $\mathfrak{C}'s'$ représente des dissolutions sursaturées par rapport au sulfate thorique à 9 molécules d'eau.

Les exemples de points de transition que nous venons de citer se rapportent au cas où l'une des courbes de solubilité est ascendante et l'autre descendante; mais les courbes de solubilité qui se coupent en un point de transition peuvent être toutes deux ascendantes ou toutes deux descendantes.

Les divers hydrates de sulfate de manganèse, étudiés par M. Line-

barger⁽¹⁾, nous fournissent des exemples de tous les genres de points de transition.

Le sulfate de manganèse se présente sous les huit formes suivantes :



auxquelles correspondent respectivement les huit courbes de solubilité 00, 11, 22, 33, 44, 55, 66, 77, en la figure 12, où les tempé-

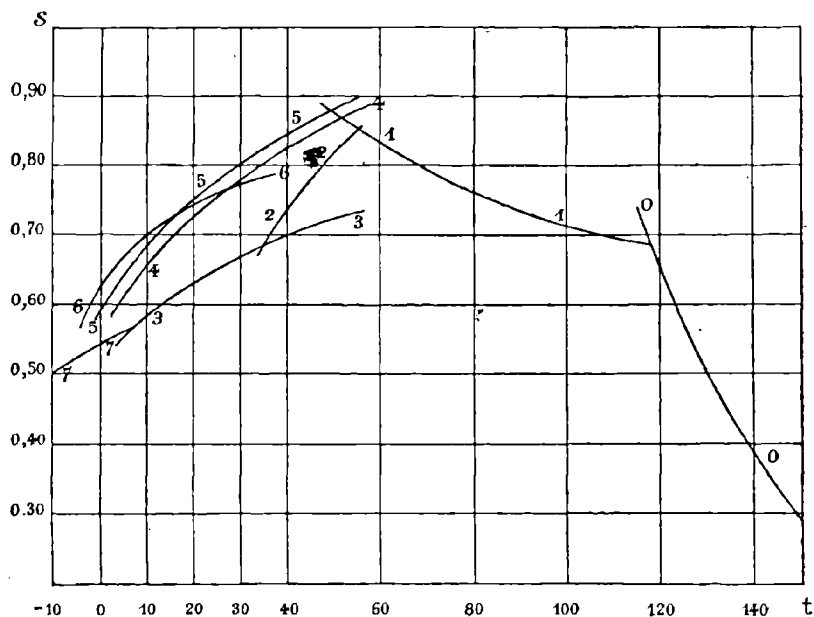


FIG. 12.

ratures centigrades sont portées en abscisses et les concentrations en ordonnées.

(¹) LINEBARGER, *American Chemical Journal*, vol. XV, n° 4, p. 225; 1893. Les renseignements expérimentaux de M. Linebarger sont contestés par M. Stortenbeker *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd XVII, p. 643; 1893).

Parmi les points de transition *réellement observés* par M. Linebarger, nous trouvons :

1° Des points qui sont à l'intersection d'une courbe de solubilité ascendante et d'une courbe de solubilité descendante, savoir :

L'intersection de la courbe 22 et de la courbe 41 ;

L'intersection de la courbe 44 et de la courbe 11 ;

L'intersection de la courbe 55 et de la courbe 11.

2° Des points qui sont à l'intersection de deux courbes de solubilité ascendantes, savoir :

L'intersection de la courbe 33 et de la courbe 22 ;

L'intersection de la courbe 77 et de la courbe 33 ;

L'intersection de la courbe 44 et de la courbe 66 ;

L'intersection de la courbe 55 et de la courbe 66.

3° Un point qui est à l'intersection de deux courbes de solubilité descendantes, savoir :

L'intersection de la courbe 11 et de la courbe 00.

§ 7. — *Deux hydrates distincts. — Deuxième cas : point d'eutectie.*

Revenons à la discussion des expressions (33) et (34) et plaçons-nous, maintenant, dans le cas suivant :

DEUXIÈME CAS. — *Les deux quantités*

$$\sigma(\text{II}) - x, \quad \sigma(\text{II}) - x'$$

sont de signes contraires, ou, en d'autres termes, la concentration qui sert d'ordonnée au point $\bar{\sigma}$ est comprise entre les concentrations des deux hydrates.

A cause de l'inégalité (39), la condition précédente entraîne les inégalités

$$(62) \quad \sigma(\text{II}) - x > 0, \quad \sigma(\text{II}) - x' < 0.$$

L'inégalité (49) devient, en vertu de ces inégalités (62),

$$(63) \quad \left[\frac{\partial S(\text{II}, T)}{\partial T} - \frac{\partial S'(\text{II}, T)}{\partial T} \right]_T = \varepsilon_{(\text{II})} < 0.$$

Comparée à l'inégalité (39), cette inégalité (62) donne la proposition suivante :

Au point \mathfrak{C} , la courbe de solubilité de l'hydrate le plus concentré H' monte plus rapidement de gauche à droite que la courbe de solubilité de l'hydrate le moins concentré H .

Les inégalités (62) et (63), jointes à l'égalité (33), nous apprennent que la fonction $\varepsilon(\Pi, T)$ et, partant, la fonction $\delta(\Pi, T)$, ont le signe de $[T - \mathfrak{S}(\Pi)]$.

Les inégalités (62) et (63), jointes à l'égalité (34), nous apprennent que la fonction $\varepsilon'(\Pi, T)$ et, partant, la fonction $\delta'(\Pi, T)$, ont le signe de $[T - \mathfrak{S}(\Pi)]$.

Nous pouvons, dès lors, énoncer les propositions suivantes :

Aux températures supérieures à $\mathfrak{S}(\Pi)$, on peut observer deux sortes d'état d'équilibre véritable :

1° *Des états d'équilibre entre l'hydrate H et la dissolution ; il faut et il suffit pour cela que la concentration de la dissolution soit égale à $S'(\Pi, T)$;*

2° *Des états d'équilibre entre l'hydrate H' et la dissolution ; il faut et il suffit pour cela que la concentration de la dissolution soit égale à $S(\Pi, T)$.*

Ces états d'équilibre sont représentés, sur la figure 13, par les divers points des courbes $\mathfrak{C}S$, $\mathfrak{C}S'$.

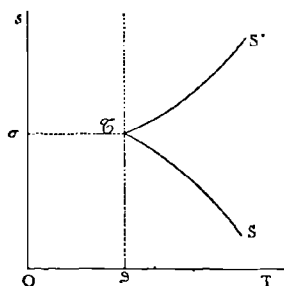


FIG. 13.

Aux températures inférieures à $\mathfrak{S}(\Pi)$, il est impossible que l'équilibre s'établisse dans le système, tant qu'il subsiste une trace de dissolution.

Si l'on abaisse la température d'une dissolution jusqu'à $\mathfrak{S}(\Pi)$, la dissolution se prend en une masse solide qui est un mélange hétérogène des deux hydrates H , H' . Par des démonstrations analogues à celles qui ont été développées au Chapitre précédent, nous établirons la proposition suivante :

La dissolution, refroidie jusqu'à la température $\mathfrak{S}(\Pi)$, se prend en un mélange eutectique des deux hydrates H , H' ; ce mélange a une concen-

tration moyenne invariable et égale à la concentration $\sigma(\text{II})$, qui sert d'abscisse au point \mathcal{C} .

Nous dirons, dans ce cas, que le point \mathcal{C} est un POINT D'EUTEXIE.

Parmi les hydrates que peut former une dissolution, il en est deux qui sont particulièrement remarquables :

1° L'hydrate de concentration nulle, c'est-à-dire la glace; la dissolution est toujours plus concentrée que cet hydrate; la courbe de solubilité ne comprend qu'une branche supérieure; elle coïncide avec la courbe des points de congélation;

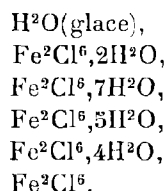
2° L'hydrate de concentration infinie, c'est-à-dire le sel anhydre; la dissolution est toujours moins concentrée que cet hydrate; la courbe de solubilité ne comprend qu'une branche inférieure.

Si la courbe des points de congélation rencontre la courbe de solubilité du sel anhydre, le point de rencontre sera forcément un point d'eutexie; c'est ce que nous avons vu au Chapitre précédent.

Mais ces points d'eutexie ne sont pas les seuls que l'on puisse rencontrer; si la branche supérieure de la courbe de solubilité d'un hydrate rencontre la branche inférieure de la courbe de solubilité d'un hydrate plus concentré, le point de rencontre est un point d'eutexie.

L'exemple le plus remarquable de semblables points d'eutexie a été fourni à M. H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM par l'étude de la solubilité du chlorure ferrique (¹).

Si l'on compte l'hydrate de concentration nulle — la glace — et l'hydrate de concentration infinie — le chlorure ferrique anhydre — on peut obtenir six hydrates différents du chlorure ferrique, qui sont, dans l'ordre de concentration croissante :



Si l'on excepte le premier et le dernier solides, chacun de ces hydrates correspond à une courbe de solubilité formée de deux branches se raccordant en un point indifférent; au § 3, nous avons donné les températures auxquelles correspondent ces quatre points indifférents.

(¹) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVII; 1892. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd X, p. 477; 1892.

La figure 14 représente ces diverses courbes de solubilité; les températures centigrades ont été prises pour abscisses; pour ordonnées, on a pris la valeur N_2 du nombre de molécules de chlorure ferrique anhydre contenues dans 100 molécules d'eau de la dissolution.

On voit, sur cette figure, que la branche supérieure de la courbe de solubilité de chaque hydrate rencontre la branche inférieure de la courbe de solubilité de l'hydrate qui le suit immédiatement dans l'ordre des concentrations croissantes; de plus, grâce aux faux équilibres apparents, on peut, en évitant l'introduction de germes cristallins de l'hydrate

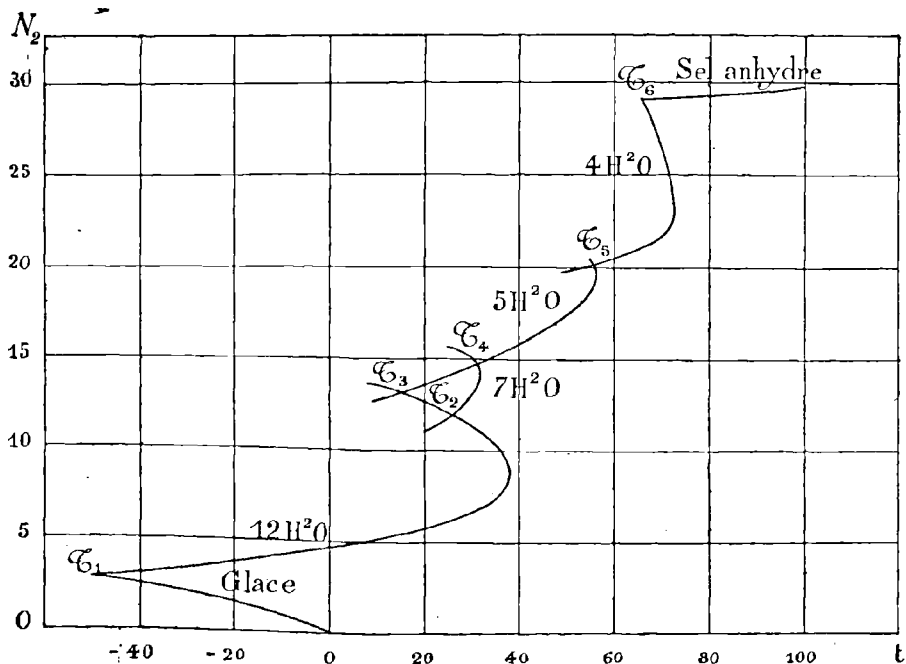


FIG. 14.

$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 7\text{H}^2\text{O}$, observer l'intersection de la branche supérieure de la courbe de solubilité de l'hydrate à 12 molécules d'eau avec la branche inférieure de la courbe de solubilité de l'hydrate à 5 molécules d'eau. On peut donc, par l'étude des systèmes formés de chlorure ferrique et d'eau, reconnaître l'existence de six points d'eutexie. Parmi ces points, il en est cinq dont les propriétés ont été complètement établies par les recherches de M. Roozboom; ces propriétés sont résumées dans le tableau suivant:

POINT d'eutexie	HYDRATES entre lesquels se produit l'eutexie		TEMPÉRATURE d'eutexie	VALEUR DE N_2 pour le mélange eutectique
τ_1	Glace	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}_2\text{O}$	- 55° C.	2,75
τ_2	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 7\text{H}_2\text{O}$	27°,4	8,23
τ_3	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}_2\text{O}$	non étudié	
τ_4	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}_2\text{O}$	30°	6,66
τ_5	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 4\text{H}_2\text{O}$	55°	20,32
τ_6	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}_2\text{O}$	Fe^2Cl^6 .	66°	29,20

Les hydrates ne sont pas les seuls composés qui puissent donner

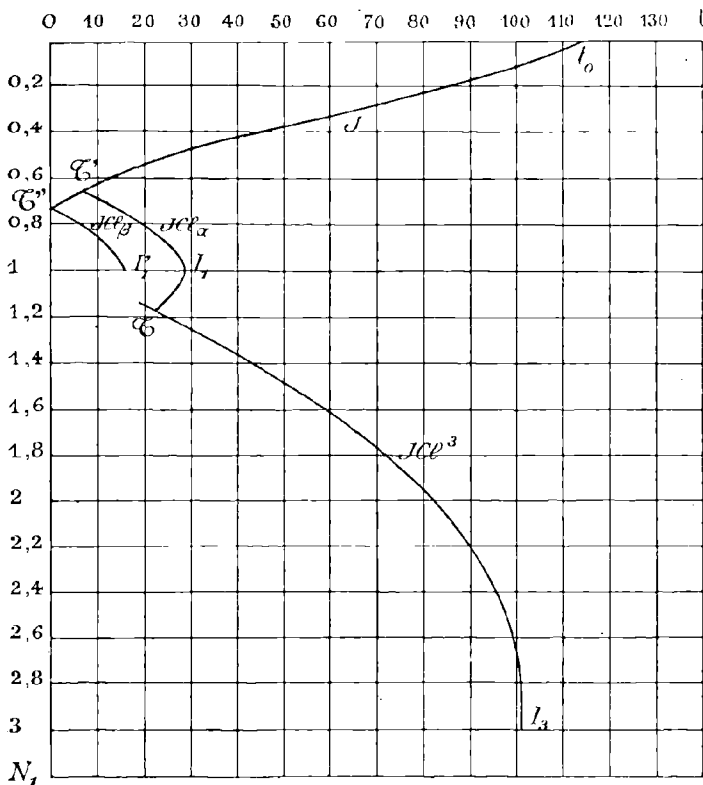


FIG. 15.

lieu à des observations analogues; l'iode dissous dans le chlore liquide

peut donner deux composés solides, le trichlorure d'iode ICl_3 et le protochlorure d'iode ICl , ce dernier susceptible de se présenter sous deux formes différentes, la forme α et la forme β ; au sujet de ces composés, on peut répéter textuellement ce que nous avons dit des hydrates; il suffit de remplacer le mot *eau* par les mots *chlore liquide*, et le mot *sel* par le mot *iode*.

La solubilité de l'iode et des chlorures d'iode dans le chlore liquide a été étudiée par M. Stortenbeker⁽¹⁾; les résultats des déterminations de ce physicien sont représentés par la figure 15; dans cette figure, les températures centigrades sont prises comme abscisses; comme ordonnées dirigées vers le bas, on a pris le nombre N_1 de molécules de chlore employées, dans la dissolution, à dissoudre 1 molécule d'iode; les points remarquables de cette figure sont les suivants:

Le point indifférent I_3 du trichlorure d'iode, dont les coordonnées sont $t = 101^\circ \text{C.}$, $N_1 = 3$;

Le point indifférent I_1 du monochlorure α , dont les coordonnées sont $t = 22^\circ,7$, $N_1 = 1$;

Le point indifférent I_1 , du monochlorure β , dont les coordonnées sont $t = 13^\circ,9$, $N_1 = 1$;

Le point de fusion de l'iode, t_m , dont les coordonnées sont $t = 114^\circ,10$, $N_1 = 0$;

Le point d'eutexie \mathfrak{E} , où se coupent la courbe de solubilité du trichlorure et la courbe de solubilité du monochlorure α , dont les coordonnées sont $t = 22^\circ,7$, $N_1 = 1,19$;

Le point d'eutexie \mathfrak{E}' , où se coupent la courbe de solubilité du monochlorure α et la courbe de solubilité de l'iode, dont les coordonnées sont $t = 7,9$, $N_1 = 0,66$;

Le point d'eutexie \mathfrak{E}'' , où se coupent la courbe de solubilité du monochlorure β et la courbe de solubilité de l'iode, point dont les coordonnées sont mal connues.

On peut prendre pour dissolvant un sel fondu 1, et pour corps dissous un autre sel 2, susceptible de former un sel double avec le premier; soient T_1 , T_2 (*fig. 16*) les points de fusion des deux sels considérés pris isolément, et I le point indifférent de fusion du sel double; la courbe $T_1\mathfrak{E}_1$ des points de fusion du sel 1, en présence du mélange liquide et la courbe $T_2\mathfrak{E}_2$ des points de fusion du sel 2, en présence du même mélange, rencontrent aux points \mathfrak{E}_1 , \mathfrak{E}_2 la courbe $\mathfrak{E}_1I\mathfrak{E}_2$ des points de fusion du sel double dans le mélange; les

⁽¹⁾ STORTENBEKER, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI; 1888. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. III, p. 11; 1888.

points τ_1 , τ_2 , sont des points d'eutexie. Des systèmes tels que celui que nous venons de décrire ont été étudiés par M. Le Chatelier ⁽¹⁾.

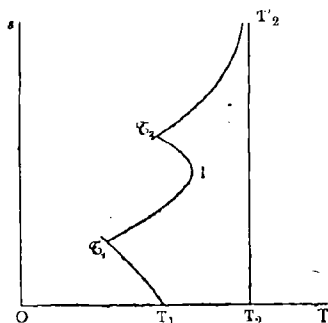


FIG. 16.

Au présent paragraphe nous avons cité des exemples de sels, formant plusieurs hydrates, où l'intersection des courbes de solubilité de deux hydrates est toujours un point d'eutexie ; au paragraphe précédent nous avons cité des exemples où tous les points d'intersection étaient des points de transition. Nous pouvons, maintenant, citer quelques exemples remarquables où les points des deux espèces se rencontrent à la fois.

Tel est l'exemple fourni par les divers hydrates de chlorure de magnésium, dont MM. Van t'Hoff et Meyerhoffer ont fait une étude approfondie ⁽²⁾. En comprenant la glace, les hydrates fournis par le chlorure de magnésium sont au nombre de six :

Glace,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les courbes de solubilité de ces divers hydrates ont la disposition marquée par la figure 17, où, d'ailleurs, les proportions ne sont pas gardées.

Dans leurs recherches, MM. Van t'Hoff et Meyerhoffer font figurer,

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. CVIII, p. 801 ; 1894.

⁽²⁾ VAN T'HOFF et MEYERHOFFER, *Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 4 février et 18 février 1897.

au lieu de la concentration s de la dissolution, le nombre y qui, transporté dans la formule $\text{MgCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, représenterait la constitution de la dissolution.

Ils ont noté une manière spéciale :

1° Le point A de fusion de la glace pure ($t = 0^\circ$, $y = \infty$) ;

2° Le point B, intersection de la courbe de congélation et de la courbe de solubilité de $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point d'eutexie* pour lequel on a

$$t = -33^\circ,6; \quad y = 20,3;$$

3° Le point C, *point indifférent* de $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

$$t = -16^\circ,3; \quad y = 12;$$

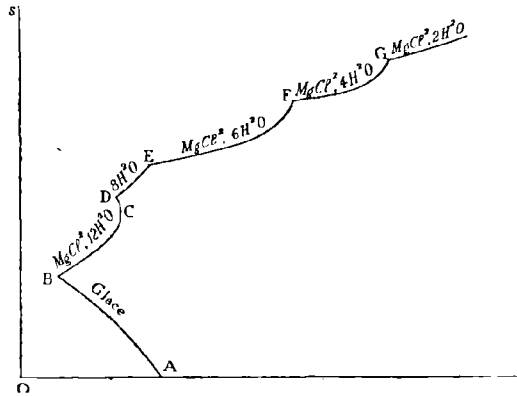


FIG. 17.

4° Le point D, intersection des courbes de solubilité de $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point d'eutexie* pour lequel on a

$$t = 16^\circ,7; \quad y = 41,17;$$

5° Le point E, intersection des courbes de solubilité de $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point de transition* pour lequel on a

$$t = -3^\circ,4; \quad y = 10;$$

6° Le point F, intersection des courbes de solubilité de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point de transition* pour lequel on a

$$t = 116^\circ,67; \quad y = 6,18;$$

7° Le point G, intersection des courbes de solubilité de $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point de transition*, pour lequel on a

$$t = 181^{\circ},5; \quad y = 4.2.$$

Un autre exemple remarquable est fourni par les hydrates de chlorure de calcium, objets d'un mémoire capital de M. Bakhuis Roozboom (1).

Si l'on y comprend la glace, les hydrates de chlorure de calcium sont au nombre de six :

- Glace ;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \beta$;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les courbes de solubilité de ces hydrates ont la disposition marquée en la figure 18 ; en cette figure, où l'échelle n'est pas conservée, les lignes pointillées marquent des états de faux équilibre apparent.

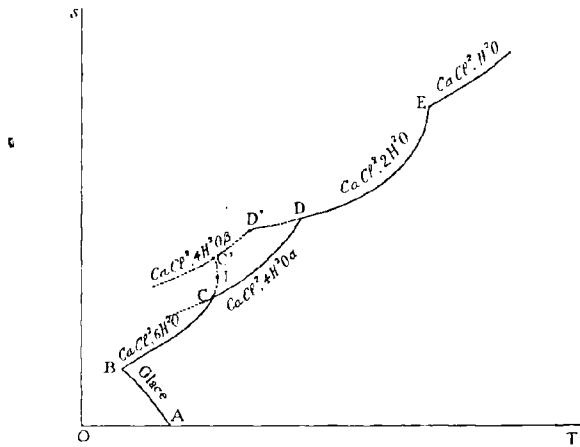


Fig. 18.

Sur cette figure, on peut remarquer les points suivants :

1° Le point A, point de fusion de la glace pure ;

$$t = 0^{\circ}, \quad s = 0;$$

(1) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VIII, p. 4 ; — *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XIII, p. 199.

2° Le point B, intersection de la courbe de congélation et de la courbe de solubilité de $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point d'eutexie*, pour lequel on a

$$t = - 53^\circ, \quad s = 0,423;$$

3° Le point I, point indifférent de $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$:

$$t = + 30^\circ, 2, \quad s = 1,027;$$

4° Le point C', intersection des courbes de solubilité de $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}_x$; c'est un *point de transition*, pour lequel on a

$$t = + 29^\circ, 8; \quad s = 1,006;$$

5° Le point C', point d'intersection des courbes de solubilité de $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}_\beta$; c'est un *point d'eutexie*, pour lequel on a

$$t = + 29^\circ, 2; \quad s = 1,128;$$

6° Le point D, intersection des courbes de solubilité de $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}_x$ et de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point de transition*, pour lequel on a

$$t = + 43^\circ, 3; \quad s = 1,302;$$

7° Le point D', intersection des courbes de solubilité de $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}_\beta$ et de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; c'est un *point de transition*, pour lequel on a

$$t = + 38^\circ, 4; \quad s = 1,275;$$

8° Le point E, intersection des courbes de solubilité de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$; c'est un *point de transition*, pour lequel on a

$$t = + 174^\circ; \quad s = 2,757.$$

Le point indifférent de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ serait très rapproché de ce point, car il correspondrait à

$$t = + 176^\circ; \quad s = 3,08;$$

mais ce point n'a pu être observé.

Il est probable qu'à une température voisine de 260° on trouverait l'intersection des courbes de solubilité de $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ et de CaCl_2 , qui serait un nouveau point de transition.

§ 8. — Deux formes différentes d'un même hydrate.

Le chlorure de calcium nous offre l'exemple d'un hydrate, l'hydrate à 4 molécules d'eau, qui peut se présenter sous deux formes : une forme α , probablement rhombique, et une forme β , dont le système cristallin est inconnu ; dans les conditions de température et de pression où l'on observe l'hydrate $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$, il est à l'état de faux équilibre apparent ; un germe appartenant à la forme α en détermine la transformation en hydrate $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$.

Les courbes de solubilité de ces deux hydrates ne se rencontrent pas, en sorte que l'on ne peut leur appliquer les considérations développées aux deux derniers paragraphes. Il en est de même, en général, lorsqu'un hydrate de composition donnée peut se présenter sous deux formes différentes : les deux courbes de solubilité ne se rencontrent pas ; les deux formes de l'hydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, les deux formes de l'hydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en sont des exemples très nets ; on peut en rapprocher, d'après les expériences de M. Stortenbeker, l'exemple fourni par les courbes de solubilité des deux corps ICl_α et ICl_β dans le chlore liquide.

Traisons directement ce cas, en désignant respectivement par les indices α et β les deux hydrates.

La condition d'équilibre entre l'hydrate α et la dissolution est donnée par l'équation [équations (6) et (7)]

$$(64_\alpha) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G_\alpha(\text{II}, \text{T}) - n_1\varpi_1 f_1(s, \text{II}, \text{T}) - n_2\varpi_2 f_2(s, \text{II}, \text{T}) = 0,$$

qui, résolue par rapport à s , peut s'écrire

$$(65_\alpha) \quad s = S_\alpha(\text{II}, \text{T}).$$

La condition d'équilibre entre l'hydrate β et la dissolution est donnée par l'équation

$$(64_\beta) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G_\beta(\text{II}, \text{T}) - n_1\varpi_1 f_1(s, \text{II}, \text{T}) - n_2\varpi_2 f_2(s, \text{II}, \text{T}) = 0,$$

qui, résolue par rapport à s , peut s'écrire

$$(65_\beta) \quad s = S_\beta(\text{II}, \text{T}).$$

Supposons que, dans les conditions de température et de pression que nous considérons, l'hydrate β puisse se transformer en hydrate α , tandis que la transformation inverse est impossible; cette hypothèse se traduit par l'inégalité

$$(66) \quad G_{\beta}(\Pi, T) > G_{\alpha}(\Pi, T).$$

Mais, en vertu des égalités (64 $_{\alpha}$) et (65 $_{\alpha}$), on a, identiquement,

$$(67_{\alpha}) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G_{\alpha}(\Pi, T) \\ = n_1\varpi_1 f_1 [S_{\alpha}(\Pi, T), \Pi, T] + n_2\varpi_2 f_2 [S_{\alpha}(\Pi, T), \Pi, T],$$

tandis que, en vertu des égalités (64 $_{\beta}$) et (65 $_{\beta}$), on a, identiquement,

$$(67_{\beta}) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G_{\beta}(\Pi, T) \\ = n_1\varpi_1 f_1 [S_{\beta}(\Pi, T), \Pi, T] + n_2\varpi_2 f_2 [S_{\beta}(\Pi, T), \Pi, T].$$

L'inégalité (66) jointe aux identités (67 $_{\alpha}$) et (67 $_{\beta}$) donne l'inégalité

$$n_1\varpi_1 f_1 [S_{\beta}(\Pi, T), \Pi, T] + n_2\varpi_2 f_2 [S_{\beta}(\Pi, T), \Pi, T] \\ - n_1\varpi_1 f_1 [S_{\alpha}(\Pi, T), \Pi, T] - n_2\varpi_2 f_2 [S_{\alpha}(\Pi, T), \Pi, T] > 0$$

qui peut s'écrire

$$(68) \quad \int_{S_{\alpha}(\Pi, T)}^{S_{\beta}(\Pi, T)} \left[n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds > 0.$$

L'identité bien connue (p. 5)

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

jointe à l'égalité

$$(10) \quad x = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1},$$

transforme l'inégalité (68) en

$$(69) \quad \int_{S_{\alpha}(\Pi, T)}^{S_{\beta}(\Pi, T)} (x - s) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds > 0.$$

Nous ne discuterons cette inégalité que dans deux cas :

PREMIER CAS. — *Les deux concentrations S_{α} (II, T), S_{β} (II, T) sont toutes deux inférieures à la concentration x de l'hydrate ; en d'autres termes, les deux solutions saturées que l'on compare se rapportent toutes deux aux branches inférieures des courbes de solubilité des deux hydrates.*

Dans ce cas, lorsque s varie de S_{α} (II, T) à S_{β} (II, T), $(x - s)$ est constamment positif ; $\frac{\partial f_2(s, \text{II}, T)}{\partial s}$ est, d'ailleurs, essentiellement positif ; l'inégalité (69) devient donc

$$(70) \quad S_{\beta} (\text{II}, T) - S_{\alpha} (\text{II}, T) > 0.$$

La plus concentrée des deux dissolutions saturées se rapporte à celle des deux formes α , β , qui peut se transformer en l'autre dans les conditions de température et de pression que l'on considère.

Cette règle s'applique aux deux formes de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

DEUXIÈME CAS. — *Les deux concentrations S_{α} (II, T), S_{β} (II, T) sont toutes deux supérieures à la concentration x de l'hydrate ; en d'autres termes, les deux solutions saturées que l'on considère se rapportent toutes deux aux branches supérieures des courbes de solubilité des deux hydrates.*

Dans ce cas, lorsque s varie de S_{α} (II, T) à S_{β} (II, T), $(x - s)$ est constamment négatif ; $\frac{\partial f_2(s, \text{II}, T)}{\partial s}$ étant essentiellement positif, l'inégalité (69) devient

$$(71) \quad S_{\beta} (\text{II}, T) - S_{\alpha} (\text{II}, T) < 0.$$

La moins concentrée des deux dissolutions saturées se rapporte à celle des deux formes α , β , qui peut se transformer en l'autre dans les conditions de température et de pression que l'on considère.

Cette règle trouve une vérification dans la comparaison faite par M. Stortenbeker, des courbes de solubilité des deux corps ICl_{α} , ICl_{β} dans le chlore liquide.

Si les deux courbes de solubilité des deux formes α , β , se rencontraient en un point, qui serait forcément un point de transition, les règles précédentes redonneraient les règles qui ont été tracées au § 6.

Les démonstrations précédentes ne supposent rien touchant les corps α , β , si ce n'est que ces corps ont même composition chimique, et

que, sous la pression Π , à la température T , la forme β peut se transformer en la forme α . Rien n'empêche d'appliquer les démonstrations précédentes et les règles qui en découlent au cas où le corps α est un corps solide, et où le corps β est la même substance à l'état de liquide surfondu ; si nous supposons ces deux corps solubles dans un liquide auquel ils ne se combinent pas, nous pourrions leur appliquer l'inégalité (70) et énoncer la proposition suivante :

Dans un dissolvant auquel ils se mélangent sans fournir de combinaison solide, un liquide surfondu est plus soluble que le solide qui provient de sa congélation.

Ce théorème a été énoncé et vérifié expérimentalement par M. L. Bruner ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ L. BRUNER, *Comptes Rendus*, t. CXX, p. 26 ; 1895 ; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIII, p. 542 ; 1897.

CHAPITRE VI

LES HYDRATES DE GAZ

§ 1. — Tension de dissociation d'un hydrate gazeux.

Les considérations développées au Chapitre précédent ne supposent rien touchant la nature du corps anhydre 2, qui est mélangé au dissolvant 1 et qui se combine avec lui pour former un hydrate solide. Or un certain nombre de gaz jouissent de la propriété de former avec l'eau des hydrates cristallisés; le plus anciennement connu de ces hydrates est l'hydrate de chlore, découvert en 1810 par Humphry Davy; depuis, on en a découvert un grand nombre⁽¹⁾. On peut appliquer à un tel hydrate tout ce qui a été dit au paragraphe précédent; en particulier, on peut écrire qu'il y aura, sous la pression Π , à la température T , équilibre entre l'hydrate et la solution, si la concentration s de cette dernière vérifie l'égalité

$$(1) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Supposons que l'hydrate et la solution se trouvent en présence du gaz et imaginons que l'on néglige la volatilité de l'eau, de manière à pouvoir regarder le gaz comme pur. Si l'on ne faisait pas cette hypothèse, le problème se compliquerait et appartiendrait à une catégorie de questions qui seront examinées au Livre suivant.

Pour que l'équilibre du système soit assuré, il faut et il suffit que

⁽¹⁾ On trouvera de nombreux renseignements historiques et bibliographiques sur les hydrates de gaz dans un écrit de M. P. VILLARD : *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. XI, p. 289; 1897. — M. Villard a découvert un certain nombre d'hydrates nouveaux.

l'on ait, outre l'égalité précédente, l'égalité

$$(2) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0,$$

où $\Phi_2(\Pi, T)$ désigne le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de gaz sous la pression Π , à la température T ; cette dernière condition exprime qu'il y a équilibre entre le gaz dissous et le gaz libre.

Entre les équations (1) et (2) on peut éliminer la variable s ; on trouve alors une relation entre la pression Π et la température T , que l'on peut résoudre par rapport à Π sous la forme

$$(3) \quad \Pi = P(T),$$

où $P(T)$ est une fonction uniforme ou non de T .

On peut donc énoncer le théorème suivant :

Lorsqu'un hydrate solide de gaz se trouve en présence du gaz dont il provient et d'une solution aqueuse de ce gaz, la condition d'équilibre du système s'exprime par une relation entre la pression et la température, relation indépendante des grandeurs des diverses masses qui renferme le système.

La première vérification expérimentale de cette loi est due à Isambert (1); il a montré que l'hydrate de chlore, en présence de chlore gazeux et d'une dissolution aqueuse de chlore, avait, à chaque température, une tension de dissociation indépendante des masses d'hydrate de chlore, de dissolution et de chlore gazeux qui composent le système.

Depuis le travail d'Isambert, les applications de la loi précédente se sont multipliées. Les tensions de dissociation de l'hydrate de chlore ont été étudiées par M. H. Le Chatelier (2) et par M. Bakhuis Roozboom (3); celles de l'hydrate carbonique, par M. Wroblewski (4) et par M. P. Villard (5); celles de l'hydrate sulfureux (6), de l'hydrate de brome (7), de l'hydrate chlorhydrique (8), par M. Bakhuis Roozboom; celles des

(1) ISAMBERT, *Comptes Rendus*, t. LXXXVI, p. 481; 1878.

(2) H. LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, t. CI, p. 1484; 1885.

(3) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 39 1884; — t. IV, p. 69; 1885.

(4) WROBLEWSKI, *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 212; 1882.

(5) P. VILLARD, *loc. cit.*

(6) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 29; 1884; — t. IV, p. 65; 1885.

(7) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 73; 1884; — t. IV, p. 71; 1885.

(8) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 84; 1884.

hydrates bromhydriques, également par M. Bakhuis Roozboom⁽¹⁾; celles des hydrates de protoxyde d'azote, d'acétylène et d'éthylène, par M. P. Villard⁽²⁾.

Pour étudier la relation qui lie la tension de dissociation P (T) à la température, M. Bakhuis Roozboom a parfois opéré de la manière suivante: il a maintenu dans un tube des cristaux d'hydrate solide, exempts de toute dissolution, en présence d'une atmosphère de gaz anhydre, sous une pression constante et connue II, et il a déterminé la température T à laquelle les premières traces de dissolution commencent à apparaître; on peut se demander si la relation entre II et T ainsi déterminée est identique à celle que l'on obtiendrait en éliminant s entre les équations (1) et (2); nous allons démontrer qu'il en est bien ainsi.

Imaginons un système qui renferme sous la pression II, à la température T, seulement de l'hydrate solide et du gaz, sans trace de dissolution; supposons que, dans ce système, où m_2 désigne la masse du gaz, une trace de dissolution apparaisse; le potentiel thermodynamique éprouve un accroissement

$$(4) \quad \delta\Phi = G(II, T) \delta\mu + \Phi_2(II, T) \delta m_2 + f_1(s, II, T) \delta M_1 + f_2(s, II, T) \delta M_2.$$

La dissolution engendrée étant précisément formée d'une masse δM_1 d'eau et d'une masse δM_2 de gaz, on a :

$$(5) \quad \delta M_2 = s \delta M_1.$$

On a, en outre,

$$\frac{\delta M_1}{n_1 \varpi_1} + \frac{\delta \mu}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} = 0,$$

$$\frac{\delta M_2 + \delta m_2}{n_2 \varpi_2} + \frac{\delta \mu}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} = 0.$$

Ces relations, jointes à l'égalité (5), donnent

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta \mu = - \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta M_1, \\ \delta m_2 = - (s - \alpha) \delta M_1, \end{array} \right.$$

(1) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. IV, p. 402, 408, 331; 1886. — Les travaux de M. Bakhuis Roozboom sur les hydrates de gaz ont été résumés par lui in *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. II, p. 449; 1887.

(2) P. VILLARD, *loc. cit.*

en désignant par x , comme au Chapitre précédent, la concentration $\frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$ de l'hydrate.

En vertu des égalités (5) et (6), l'égalité (4) devient

$$(7) \quad n_1 \varpi_1 \delta \Phi = - [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) + n_1 \varpi_1 (s - x) \Phi_2(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_1 \varpi_1 s f_2(s, \Pi, T)] \delta M_1.$$

La masse δM_1 d'eau, fournie par la fusion d'une petite partie de l'hydrate, est essentiellement positive; pour que la production d'une petite quantité de dissolution soit impossible, il faut et il suffit que l'on ait, *quel que soit* s ,

$$(8) \quad \Delta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) + n_1 \varpi_1 (s - x) \Phi_2(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_1 \varpi_1 s f_2(s, \Pi, T) < 0.$$

Nous avons

$$\frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = n_1 \varpi_1 \left[\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - s \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right]$$

ou bien, à cause de l'identité bien connue (p. 5),

$$(9) \quad \frac{\partial \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s} = n_1 \varpi_1 \left[\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) \right],$$

Cette égalité nous donne, à son tour,

$$\frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = - n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

ou bien, à cause de l'inégalité bien connue (p. 10),

$$(10) \quad \begin{aligned} \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} &> 0, \\ \frac{\partial^2 \Delta(s, \Pi, T)}{\partial s^2} &< 0. \end{aligned}$$

L'égalité (9) et l'inégalité (10) nous montrent que $\Delta(s, \Pi, T)$, envisagé

comme fonction de s , est maximum pour la valeur $\sigma(\Pi, T)$ de s qui vérifie l'égalité

$$(11) \quad \Phi_2(\Pi, T) - f_2(\sigma, \Pi, T) = 0.$$

Pour que l'inégalité (8) soit vérifiée quel que soit s , il faut et il suffit que l'on ait :

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) + n_1\varpi_1(\sigma - x)\Phi_2(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(\sigma, \Pi, T) - n_1\varpi_1 \sigma f_2(\sigma, \Pi, T) < 0,$$

σ étant donné par l'égalité (11), ou bien encore, en tenant compte de cette égalité (11) et en observant que $n_1\varpi_1 x = n_2\varpi_2$,

$$(12) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(\sigma, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(\sigma, \Pi, T) < 0,$$

σ étant toujours donné par l'égalité (11).

Supposons la pression Π maintenue constante ; les températures T pourront se ranger en trois catégories :

1° Les températures T pour lesquelles on a

$$(13) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] - n_2\varpi_2 f_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] < 0.$$

A ces températures, l'hydrate solide ne peut engendrer aucune trace de dissolution.

2° Les températures T pour lesquelles on a

$$(13 \text{ bis}) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] - n_2\varpi_2 f_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] > 0.$$

A ces températures, l'hydrate solide produira une certaine quantité de dissolution.

3° La température T pour laquelle on a

$$(14) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] - n_2\varpi_2 f_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] = 0.$$

Cette température est le *point de fusion* de l'hydrate placé, sous la pression Π , dans une atmosphère de gaz sec ; c'est la température déterminée par M. Bakhuis Roozboom.

La relation entre cette température et la pression est donnée par l'égalité (14), où $\sigma(\Pi, T)$ est défini par l'égalité (11) ; il revient au même

de dire que cette relation s'obtient en éliminant s entre les équations

$$(1) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0,$$

$$(2) \quad \Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

C'est la proposition que nous voulions établir.

Tout ce que nous venons de dire est rigoureux ; *négligeons maintenant les volumes spécifiques de l'hydrate solide et de la dissolution en comparaison du volume spécifique du gaz* ; cette approximation nous permettra de regarder les trois fonctions $G(\Pi, T)$, $f_1(s, \Pi, T)$, $f_2(s, \Pi, T)$ comme indépendantes de la pression Π , et de remplacer les égalités (1) et (2) par les égalités

$$(15) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(T) - n_1\varpi_1 f_1(s, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, T) = 0,$$

$$(16) \quad \Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, T) = 0.$$

L'égalité (15) détermine la concentration qu'offre, à chaque température, la dissolution saturée de l'hydrate ; cette concentration

$$(17) \quad s = S(T)$$

varie avec la température T , suivant des lois qui ont été étudiées en détail au Chapitre précédent. Nous savons qu'à chaque température T , inférieure à une certaine limite Θ , l'équation (17) fait correspondre, en général et au plus, deux valeurs $s(T)$, $s'(T)$ de la concentration ; à la température Θ , ces deux valeurs deviennent égales entre elles et à la concentration x de l'hydrate ; aux températures supérieures à Θ , l'équation (17) ne peut plus être vérifiée.

La concentration de la dissolution une fois déterminée, l'équation (16) détermine la valeur correspondante de Π ; laissant T constant, supposons que l'on différentie cette égalité ; elle donne

$$\frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi - \frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s} ds = 0$$

ou, en désignant par $V_2(\Pi, T)$ le volume spécifique du gaz,

$$V_2(\Pi, T) d\Pi - \frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s} ds = 0.$$

Si l'on observe que $\frac{\partial f_2(s, T)}{\partial s}$ est essentiellement positif, on voit que l'égalité précédente conduit à ce résultat :

La température T étant donnée, à chaque valeur de s , l'équation (16) fait correspondre au plus une valeur de Π ; cette valeur de Π est d'autant plus grande que la valeur de s est plus grande.

En réunissant les divers résultats que nous venons d'énoncer, on obtient la proposition suivante :

A chaque température T , inférieure à Θ , les équations (16) et (17) font correspondre, en général et au plus, deux valeurs $\Pi = \mathcal{Q}(T)$ et $\Pi = \mathcal{Q}'(T)$ de la tension de dissociation; la moins élevée correspond à un état d'équilibre où la dissolution est moins concentrée que l'hydrate; la plus élevée correspond à un état d'équilibre où la dissolution est plus concentrée que l'hydrate.

A la température Θ , les deux tensions $\mathcal{Q}(\Theta)$ et $\mathcal{Q}'(\Theta)$ deviennent égales entre elles; elles deviennent égales, en même temps, à la valeur $p(x, \Theta)$ que prend, à la température Θ , la tension $p(x, T)$ du gaz qui surmonte une dissolution dont la concentration est constante et égale à la concentration x de l'hydrate.

Aux températures supérieures à Θ , aucun équilibre n'est possible tant qu'il subsiste une trace d'hydrate solide.

Les trois courbes

$$\begin{aligned}\Pi &= \mathcal{Q}(T), \\ \Pi &= \mathcal{Q}'(T), \\ \Pi &= p(x, T)\end{aligned}$$

se rencontrent donc en un même point I, d'abscisse Θ , comme l'indique la figure 19.

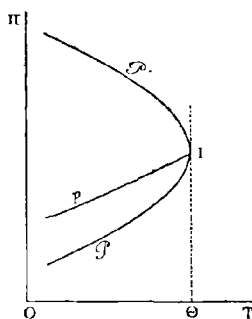


Fig. 19.

D'après la définition des fonctions $S(T)$, $P(T)$, les équations (16) et (17) se transforment en deux identités, si l'on y remplace respectivement

les variables s et Π par $S(T)$ et $P(T)$; on a donc identiquement

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(T) - n_1\varpi_1 f_1[S(T), T] - n_2\varpi_2 f_2[S(T), T] = 0, \\ \Phi_2[P(T), T] - f_2[S(T), T] = 0.$$

En différentiant ces identités, on trouve deux nouvelles identités

$$(18) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{dG(T)}{dT} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(S, T)}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial T} \\ - \left[n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(S, T)}{\partial S} + n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial S} \right] \frac{dS(T)}{dT} = 0,$$

$$(19) \quad \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial T} + V_2(P, T) \frac{dP(T)}{dT} - \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial S} \frac{dS(T)}{dT} = 0.$$

Nous avons, d'ailleurs, l'identité bien connue

$$(20) \quad \frac{\partial f_1(S, T)}{\partial S} + S \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial S} = 0.$$

Si nous désignons par $\Lambda(T)$ la chaleur de dissolution de l'hydrate en solution saturée, à la température T , nous aurons

$$(21) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Lambda(T) \\ = \frac{T}{E} \left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{dG(T)}{dT} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(S, T)}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial T} \right].$$

Les égalités (18), (20) et (21) donnent l'égalité

$$(22) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Lambda(T) + n_1\varpi_1 [S(T) - \varpi_1] \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial S} \frac{dS(T)}{dT} = 0.$$

D'autre part, si nous désignons par $L(T) \delta m_2$ la quantité de chaleur absorbée lorsqu'une masse δm_2 de gaz s'échappe, à la température T , sous la pression $P(T)$, d'une solution aqueuse de concentration $S(T)$, nous aurons

$$(23) \quad \frac{E}{T} L(T) = \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T}.$$

Cette égalité transforme l'égalité (19) en

$$(24) \quad \frac{\partial f_2(S, T)}{\partial S} \frac{dS(T)}{dT} = V_2(P, T) \frac{dP(T)}{dT} - \frac{E}{T} L(T).$$

Les égalités (22) et (24) donnent

$$(25) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Lambda(T) + n_1\varpi_1 [x - S(T)] L(T) \\ = n_1\varpi_1 \frac{T}{E} [x - S(T)] V_2(P, T) \frac{dP(T)}{dT},$$

relation analogue à la relation de Clapeyron et Clausius.

Au voisinage de la température Θ , pour laquelle

$$x - S(\Theta) = 0,$$

$\Lambda(T)$ tend vers la limite \mathfrak{L} , chaleur de fusion aqueuse de l'hydrate, quantité positive dans tous les cas connus; le premier membre de l'égalité (25) tend donc vers une limite positive et finie, lorsque T tend vers Θ .

Dans les mêmes conditions, $V_2(P, T)$ tend vers une limite positive et finie.

En toutes circonstances on a

$$x - s(T) > 0, \\ x - s'(T) < 0,$$

et, lorsque T tend vers Θ , ces deux quantités tendent vers 0. L'égalité (25) nous enseigne donc que l'on a

$$\frac{d\mathfrak{L}(\Theta)}{d\Theta} = +\infty, \\ \frac{ds'(\Theta)}{d\Theta} = -\infty.$$

Les deux courbes $\Pi = \mathfrak{L}(T)$, $\Pi = \mathfrak{L}'(T)$ se raccordent donc au point I de manière à former une courbe unique, comme l'indique la figure 19.

En étudiant la solubilité de l'acide bromhydrique dans l'eau et la formation de l'hydrate $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M. Bakhuis Roozboom a reconnu l'existence des deux branches $\Pi = \mathfrak{L}(T)$, $\Pi = \mathfrak{L}'(T)$ de la courbe de dissociation et montré que ces deux branches se raccordaient au point I.

Il suffirait, dans la théorie précédente, d'intervertir les indices 1 et 2 pour pouvoir l'appliquer au cas où le corps dissous 2 est fixe et où le dissolvant 1 est volatil.

Ainsi modifiée, la théorie s'appliquerait à l'étude de la formation de chacun des deux composés solides AzH^+Br , AzH^3 et $\text{AzH}^+\text{Br} \cdot 3\text{AzH}^3$, au sein d'une dissolution de bromure d'ammonium dans l'ammoniaque

liquide, en présence de gaz ammoniac; cette étude a été faite par M. H.-W. Bakhuis Roozboom⁽¹⁾.

Elle s'appliquerait également à la tension de la vapeur d'eau qui surmonte une solution saline en contact avec un hydrate; cette tension a été étudiée par M. Bakhuis Roozboom pour les hydrates de chlorure de calcium⁽²⁾ et pour les hydrates de chlorure ferrique⁽³⁾.

§ 2. — *Théorie des points quadruples.*

Imaginons qu'un même gaz puisse former avec l'eau deux hydrates solides distincts; tel l'acide bromhydrique qui peut former les deux hydrates solides $\text{HBr}, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HBr}, \text{H}_2\text{O}$.

Nous désignerons par les mêmes lettres les quantités analogues relatives à ces deux hydrates, en accentuant les lettres relatives au second hydrate; ainsi $x = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$ sera la concentration du premier hydrate et $x' = \frac{n_2'\varpi_2}{n_1'\varpi_1}$ sera la concentration du second hydrate; comme au Chapitre précédent, nous supposerons constamment que l'on ait

$$(26) \quad x' > x.$$

Nous aurons à considérer les deux fonctions $\Lambda(\Pi, T)$, $\Lambda'(\Pi, T)$, définies par les égalités [Chapitre v, égalité (18)]:

$$(27) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda(\Pi, T) = \frac{T}{E} \left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2(S, \Pi, T)}{\partial T} \right],$$

$$(27 \text{ bis}) \quad (n_1'\varpi_1 + n_2'\varpi_2)\Lambda'(\Pi, T) = \frac{T}{E} \left[(n_1'\varpi_1 + n_2'\varpi_2) \frac{\partial G'(\Pi, T)}{\partial T} - n_1'\varpi_1 \frac{\partial f_1(S', \Pi, T)}{\partial T} - n_2'\varpi_2 \frac{\partial f_2(S', \Pi, T)}{\partial T} \right],$$

(1) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. IV, p. 361; 1885; — t. V, p. 387; 1886.

(2) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VIII, p. 1; 1888. — *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIII, p. 199; 1888.

(3) BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVII; 1892; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. X, p. 477; 1892.

dans lesquelles $S = S(\Pi, T)$, $S' = S'(\Pi, T)$ sont les concentrations d'une dissolution saturée respectivement du premier ou du second hydrate, sous une pression quelconque Π , à une température quelconque T . Dans ces conditions, $\Lambda(\Pi, T)$, $\Lambda'(\Pi, T)$ sont les *chaleurs de dissolution de chacun des deux hydrates*.

Nous aurons aussi à considérer la fonction

$$(28) \quad l(s, T) = \frac{T}{E} \left[\frac{\partial f_2(s, p, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(p, T)}{\partial T} \right],$$

$p = p(s, T)$ étant la pression pour laquelle le gaz est en équilibre, à la température T , avec une dissolution de concentration s ; $l(s, T)$ est la *chaleur de dissolution du gaz*.

Nous aurons, en outre, à faire usage des égalités suivantes :

$$(29) \quad \frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = V_2(\Pi, T),$$

$$(30) \quad \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial \Pi} = u(\Pi, T),$$

$$(30 \text{ bis}) \quad \frac{\partial G'(\Pi, T)}{\partial \Pi} = u'(\Pi, T),$$

$$(31) \quad \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \alpha_1(s, \Pi, T) = v(s, \Pi, T) - s(1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$$(32) \quad \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \alpha_2(s, \Pi, T) = v(s, \Pi, T) + (1+s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

où $u(\Pi, T)$, $u'(\Pi, T)$ sont les volumes spécifiques des deux hydrates solides, et où $v(s, \Pi, T)$ est le volume spécifique de la dissolution.

En outre des fonctions précédentes, nous rencontrerons les combinaisons

$$(33) \quad \beta(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) u(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 \alpha_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 \alpha_2(s, \Pi, T) \\ = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) [u(\Pi, T) - v(s, \Pi, T)] + n_1 \varpi_1 (s - \varpi') (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$$(33 \text{ bis}) \beta'(s, \Pi, T) = (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) u'(\Pi, T) - n_1' \varpi_1 \alpha_1(s, \Pi, T) - n_2' \varpi_2 \alpha_2(s, \Pi, T) \\ = (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) [u'(\Pi, T) - v(s, \Pi, T)] + n_1' \varpi_1 (s - \varpi') (1 + s) \frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Le sens de ces deux fonctions est aisé à trouver.

Supposons, par exemple, qu'une masse $\delta \mu$ du premier hydrate se

précipite de la dissolution; M_1, M_2 varient de :

$$\begin{aligned}\delta M_1 &= -\frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu, \\ \delta M_2 &= -\frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu.\end{aligned}$$

et le volume du système augmente de

$$\delta V = \frac{\beta (s, \Pi, T)}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu.$$

Cela posé, soient M_1, M_2 , les masses de dissolvant et de gaz qui forment la dissolution; μ, μ' , les masses des deux hydrates solides que renferme le système; m_2 , la masse du gaz libre.

Imaginons une modification virtuelle du système, accomplie à température constante et sous pression constante; les masses μ, μ', M_1, M_2, m_2 , subissent des variations $\delta \mu, \delta \mu', \delta M_1, \delta M_2, \delta m_2$, liées par les relations :

$$(34) \quad \begin{cases} \frac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu + \frac{n_1' \varpi_1}{n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2} \delta \mu' + \delta M_1 = 0, \\ \frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} \delta \mu + \frac{n_2' \varpi_2}{n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2} \delta \mu' + \delta M_2 + \delta m_2 = 0. \end{cases}$$

Il est nécessaire et suffisant, pour l'équilibre du système, que toute modification virtuelle du genre de celle que nous venons de définir vérifie la condition

$$(35) \quad G(\Pi, T) \delta \mu + G'(\Pi, T) \delta \mu' + f_1(s, \Pi, T) \delta M_1 + f_2(s, \Pi, T) \delta M_2 + \psi_2(\Pi, T) \delta m_2 \cong 0.$$

Cinq cas sont à distinguer dans la discussion de cette condition :

CAS A. — ÉQUILIBRE ENTRE LA DISSOLUTION, LE GAZ ET LES DEUX HYDRATES SOLIDES.

Supposons qu'aucune des cinq masses μ, μ', M_1, M_2, m_2 ne soit égale à 0; toute modification virtuelle du système est renversible; dans la condition (35) on peut effacer le signe d'inégalité; en outre, les variations virtuelles ne sont liées que par les conditions (34), qui permettent d'évaluer deux d'entre elles, par exemple $\delta M_1, \delta M_2$, en fonctions des trois autres $\delta \mu, \delta \mu', \delta m_2$, qui restent arbitraires. La condi-

tion (35) peut, dès lors, être remplacée par la suivante :

$$(36) \quad [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_1\varpi_1f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \\ + [(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1f'_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2f'_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu'}{n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \\ + [\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)] \delta m_2 = 0.$$

Pour que cette égalité soit vérifiée quels que soient $\delta\mu$, $\delta\mu'$, δm_2 , il faut et il suffit que l'on ait les trois égalités

$$(1) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2f_2(s, \Pi, T) = 0, \\ (1 \text{ bis}) \quad (n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1f'_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2f'_2(s, \Pi, T) = 0, \\ (2) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Ces trois équations détermineront, en général, les valeurs des trois quantités s , Π , T . Nous désignerons par

$$\Sigma, \Psi, \Theta,$$

les valeurs de s , Π , T , qui vérifient les égalités (1 bis) et (2), et nous pourrons énoncer la proposition suivante :

Un système qui renferme à la fois un gaz, une solution aqueuse de ce gaz et deux hydrates distincts de ce gaz ne peut en général être en équilibre qu'à une température déterminée Θ et sous une pression déterminée Ψ ; la concentration de la dissolution a , en même temps, une valeur déterminée Σ .

Sur trois axes de coordonnées rectangulaires OT, Os, OII, portons les valeurs des variables T, s , Π ; les coordonnées Θ , Σ , Ψ correspondront à un point bien déterminé Q, que nous nommerons le *quadruple point*, parce qu'il est le point commun à quatre lignes dont nous aurons à nous occuper. La proposition suivante peut, dès lors, s'énoncer ainsi :

Pour qu'il y ait équilibre entre les deux hydrates, la dissolution et le gaz, il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système soit au quadruple point; si le point figuratif de l'état du système est hors du quadruple point, le système ne pourra se mettre en équilibre avant que l'un au moins des quatre corps que nous avons énumérés n'ait entièrement disparu.

CAS I. — ÉQUILIBRE ENTRE LES DEUX HYDRATES ET LA DISSOLUTION.

Supposons maintenant que le système ne renferme pas de gaz et cherchons les conditions d'équilibre du système.

La condition (35) doit être vérifiée, pour tous les systèmes de valeurs

de $\delta\mu$, $\delta\mu'$, δM_1 , δM_2 , δm_2 , qui vérifient les égalités (34) et, de plus, la condition

$$(37) \quad \delta m_2 \cong 0.$$

Dès lors, deux sortes de variations virtuelles sont à considérer :

1° Les modifications où l'on a $\delta m_2 = 0$; de telles modifications sont renversables; pour elles, la condition (35) se transforme en une égalité, que les relations (34) permettent d'écrire sous la forme

$$(38) \quad [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \\ + [(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu'}{n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \\ = 0.$$

Cette égalité doit être vérifiée quels que soient $\delta\mu$, $\delta\mu'$, ce qui donne les deux conditions

$$(1) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0, \\ (1 \text{ bis}) \quad (n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

2° Les modifications où l'on a $\delta m_2 > 0$; de telles modifications ne sont plus renversables; en la condition (35) on doit conserver le double signe \cong ; d'ailleurs, en vertu des relations (34), cette condition (35) devient

$$(39) \quad [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \\ + [(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu'}{n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \\ + [\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)] \delta m_2 \cong 0.$$

Les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre du système sont donc :

1° Les égalités (1) et (1 bis);

2° La condition (39), qui doit être vérifiée pour toute valeur positive de δm_2 .

Il revient évidemment au même de dire que ces conditions sont :

1° Les égalités (1) et (1 bis);

2° La condition

$$(40) \quad \Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) \cong 0.$$

Il est clair, d'ailleurs, que l'égalité

$$\Phi_2 (\text{II}, \text{T}) - f_2 (s, \text{II}, \text{T}) = 0$$

n'est pas compatible avec les égalités (1) et (1 bis), à moins que le point figuratif de l'état du système ne soit le point Q. Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

Pour qu'un système qui ne renferme pas de gaz et dont le point figuratif n'est pas au quadruple point soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait :

1° Les égalités (1) et (1 bis) ;

2° L'inégalité

$$(41) \quad \mathcal{C} (s, \text{II}, \text{T}) = \Phi_2 (\text{II}, \text{T}) - f_2 (s, \text{II}, \text{T}) > 0.$$

L'ensemble des égalités (1) et (1 bis) fait correspondre, à chaque valeur de II, une valeur déterminée de T et une valeur déterminée de s ; ce sont les valeurs qu'au Chapitre précédent nous avons désignées par $\mathfrak{z} (\text{II})$, $\sigma (\text{II})$. Par rapport aux axes de coordonnées OT, Os, OII, les équations

$$(42) \quad \left. \begin{array}{l} \text{T} = \mathfrak{z} (\text{II}), \\ s = \sigma (\text{II}) \end{array} \right\}$$

définissent une certaine courbe gauche F qui passe certainement au point Q. Au Chapitre précédent, nous avons établi la relation [Chapitre v, égalité (60)]

$$(43) \quad \frac{d\mathfrak{z} (\text{II})}{d\text{II}} = \frac{\mathfrak{z} (\text{II}) U (\text{II})}{\text{EJ} (\text{II})}$$

qui nous fournit le théorème suivant :

La projection de la ligne F sur le plan TOII diffère peu d'une ligne droite parallèle à OII ; cette ligne monte de gauche à droite si la formation, par fusion aqueuse totale ou partielle, sous la pression II, à la température $\mathfrak{z} (\text{II})$, d'une dissolution de concentration $\sigma (\text{II})$ est accompagnée d'un accroissement de volume ; elle monte de droite à gauche dans le cas contraire.

Calculons $\frac{d\sigma (\text{II})}{d\text{II}}$.

Les égalités (1) et (1 bis) devenant deux identités lorsqu'on y remplace T par $\mathfrak{z} (\text{II})$ et s par $\sigma (\text{II})$, nous obtenons, par différentiation de

ces identités,

$$\begin{aligned}
 & (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G}{\partial \Pi} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} \\
 & + \left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\partial G}{\partial \vartheta} - n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} - n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial \vartheta} \right] \frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi} \\
 & \quad - \left[n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial \sigma} + n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial \sigma} \right] \frac{d\sigma(\Pi)}{d\Pi} = 0, \\
 & (n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2) \frac{\partial G'}{\partial \Pi} - n'_1\varpi'_1 \frac{\partial f'_1}{\partial \Pi} - n'_2\varpi'_2 \frac{\partial f'_2}{\partial \Pi} \\
 & + \left[(n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2) \frac{\partial G'}{\partial \vartheta} - n'_1\varpi'_1 \frac{\partial f'_1}{\partial \vartheta} - n'_2\varpi'_2 \frac{\partial f'_2}{\partial \vartheta} \right] \frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi} \\
 & \quad - \left[n'_1\varpi'_1 \frac{\partial f'_1}{\partial \sigma} + n'_2\varpi'_2 \frac{\partial f'_2}{\partial \sigma} \right] \frac{d\sigma(\Pi)}{d\Pi} = 0.
 \end{aligned}$$

Entre ces deux relations éliminons $\frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi}$; tenons compte de l'identité bien connue (p. 5)

$$\frac{\partial f_1}{\partial \sigma} + \sigma \frac{\partial f_2}{\partial \sigma} = 0$$

et des relations (27), (27 bis), (30), (31), (31 bis), (32), (33), (33 bis).

Nous trouverons

$$\begin{aligned}
 & [n'_1\varpi'_1(\sigma-x')(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\Lambda(\Pi,\vartheta) - n_1\varpi_1(\sigma-x)(n'_1\varpi'_1+n'_2\varpi'_2)\Lambda'(\Pi,\vartheta)] \frac{\partial f_2}{\partial \sigma} \frac{d\sigma(\Pi)}{d\Pi} \\
 & = \frac{\vartheta(\Pi)}{E} [(n'_1\varpi'_1+n'_2\varpi'_2)\beta(\sigma,\Pi,\vartheta)\Lambda'(\Pi,\vartheta) - (n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\beta'(\sigma,\Pi,\vartheta)\Lambda(\Pi,\vartheta)]
 \end{aligned}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (47) du Chapitre v,

$$\begin{aligned}
 (44) \quad & \frac{\partial f_2(\sigma, \Pi, \vartheta)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma(\Pi)}{d\Pi} \\
 & = \frac{\vartheta(\Pi)}{E} n_1\varpi_1 n'_1\varpi'_1 (x' - x) [1 + \sigma(\Pi)] J(\Pi) \\
 & \quad \times [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda'(\Pi, \vartheta)\beta'(\sigma, \Pi, \vartheta) - (n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2)\Lambda(\Pi, \vartheta)\beta(\sigma, \Pi, \vartheta)].
 \end{aligned}$$

Les deux quantités $\beta(\sigma, \Pi, \vartheta)$, $\beta'(\sigma, \Pi, \vartheta)$ ayant de très petites valeurs, il en est de même de $\frac{d\sigma(\Pi)}{d\Pi}$.

La projection de la ligne F sur le plan ΠO_s diffère peu d'une ligne droite parallèle à $O\Pi$.

En réunissant les deux théorèmes précédents, on parvient à la proposition suivante :

La ligne F diffère peu d'une ligne droite parallèle à OII.

Pour qu'il y ait équilibre entre les deux hydrates et la dissolution, il faut que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne F; mais cela ne suffit pas; il faut encore que l'inégalité (41) soit vérifiée.

Posons

$$(45) \quad \begin{aligned} \varepsilon(\text{II}) &= \mathcal{C}[\sigma(\text{II}), \text{II}, \vartheta(\text{II})] \\ &= \Phi_2[\text{II}, \vartheta(\text{II})] - f_2[\sigma(\text{II}), \text{II}, \vartheta(\text{II})]. \end{aligned}$$

L'inégalité (41) pourra être remplacée par l'inégalité

$$(46) \quad \varepsilon(\text{II}) > 0.$$

D'ailleurs $\varepsilon(\text{II})$ est une fonction continue de II qui, d'après ce que nous avons vu, ne peut s'annuler que pour $\text{II} = \Psi$. Nous connaissons donc, en toutes circonstances, le signe de $\varepsilon(\text{II})$, si nous connaissons le signe de $\frac{d\varepsilon(\Psi)}{d\Psi}$.

L'égalité (45), jointe aux égalités (28), (29) et (31), nous donne

$$\frac{d\varepsilon(\Psi)}{d\Psi} = (V_2 - \alpha_2)_Q - l(\Sigma, \Theta) \frac{d\vartheta(\Psi)}{d\Psi} - \left(\frac{\partial f_2}{\partial \sigma}\right)_Q \frac{d\sigma(\Psi)}{d\Psi}.$$

Les deux quantités $\frac{d\vartheta(\Psi)}{d\Psi}$ et $\left(\frac{\partial f_2}{\partial \sigma}\right)_Q \frac{d\sigma(\Psi)}{d\Psi}$ étant, comme nous l'avons vu, très petites, $\frac{d\varepsilon(\Psi)}{d\Psi}$ a le signe de $(V_2 - \alpha_2)_Q$, quantité assurément positive, nous avons donc

$$\frac{d\varepsilon(\Psi)}{d\Psi} > 0.$$

Pour que l'inégalité (46) soit vérifiée, il faut et il suffit que l'on ait :

$$\text{II} - \Psi > 0.$$

D'où le théorème suivant :

Pour qu'il y ait équilibre dans un système qui renferme de la dissolution et les deux hydrates à l'état solide, il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système se trouve sur la partie de la ligne F où la pression est plus grande qu'au point quadruple.

CAS II. — ÉQUILIBRE ENTRE LES DEUX HYDRATES SOLIDES ET LE GAZ.

Imaginons, maintenant, que le corps exclu du système soit la disso-

lution et cherchons les conditions d'équilibre entre les deux hydrates solides et le gaz.

Les variations virtuelles du système sont soumises non seulement aux conditions (34), mais encore aux conditions

$$(47) \quad \delta M_1 \cong 0, \quad \delta M_2 \cong 0.$$

Deux sortes de variations virtuelles peuvent être considérées :

1° Les variations virtuelles où l'on a

$$(48) \quad \delta M_1 = 0, \quad \delta M_2 = 0.$$

Ces variations sont toutes renversables ; le signe d'inégalité peut être effacé de la condition (35), que les égalités (34) et (48) transforment en

$$(49) \quad n'_1 \varpi_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ + n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

2° Les modifications virtuelles où l'on n'a pas les égalités (48) ; ces modifications ne sont pas renversables ; le double signe \cong doit être conservé dans la condition (35) que les relations (34), jointes à l'égalité

$$\delta M_2 = s \delta M_1,$$

évidente dans le cas actuel, transforment en

$$(50) \quad \frac{1}{x' - x} [n'_1 \varpi_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ + n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) \Phi_2(\Pi, T)] \delta m_2 \\ + \frac{1}{x' - x} [n'_1 \varpi_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (s - x) (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ + n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi_1 (x' - x) [f_1(s, \Pi, T) + s f_2(s, \Pi, T)]]; \delta M_1 \cong 0.$$

Les conditions d'équilibre du système s'obtiendront en écrivant

1° Que l'égalité (49) est vérifiée ;

2° Que la condition (50) est vérifiée pour toute valeur de δm_2 et de s et pour toute valeur positive de δM_1 .

Il revient au même d'écrire

1° Que la condition (50) est vérifiée ;

2° Que la condition

$$(51) \quad \Gamma(s, \Pi, T) = n_1' \varpi_1 (s - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 (s - x) (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ + n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1' (x' - x) [f_1(s, \Pi, T) + s f_2(s, \Pi, T)] \cong 0$$

est vérifiée quel que soit s .

Mais l'identité

$$\frac{\partial f_1}{\partial s} + s \frac{\partial f_2}{\partial s} = 0$$

donne

$$(52) \quad \frac{\partial \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s} = n_1' \varpi_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ + n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1' (x' - x) f_2(s, \Pi, T).$$

Cette égalité (52) donne l'égalité

$$\frac{\partial^2 \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s^2} = n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1' (x' - x) \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

que l'inégalité bien connue (p. 40)

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

transforme en

$$\frac{\partial^2 \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s^2} > 0.$$

Cette inégalité nous apprend que, Π et T ayant des valeurs données, la valeur de s qui annule $\frac{\partial \Gamma(s, \Pi, T)}{\partial s}$ rend $\Gamma(s, \Pi, T)$ minimum. Donc, en vertu de l'égalité (52), pour que la condition (51) soit vérifiée quel que soit s , il faut et il suffit que cette condition soit vérifiée lorsque s vérifie l'égalité

$$(53) \quad n_1' \varpi_1 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ + n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1' (x' - x) f_2(s, \Pi, T) = 0.$$

Il revient au même de dire que toute valeur de s qui vérifie l'égalité (53), vérifie la condition

$$(54) \quad \gamma(s, \Pi, T) = n_2' \varpi_2 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_2 \varpi_2 (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) G'(\Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1' (x' - x) f_1(s, \Pi, T) \leq 0.$$

Les conditions (49), (53) et (54) représentent les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre d'un système dont la dissolution est exclue.

Les équations (49) et (53) représentent, dans l'espace des T, s, Π , une ligne que nous nommerons la ligne D; l'équation (53), qui ne contient pas s , représente également la projection de cette courbe sur le plan $TO\Pi$.

La ligne D passe au point quadruple Q.

En effet, le point quadruple est caractérisé par ce fait que les équations (1), (1 bis) et (2) y sont simultanément vérifiées. Or, si l'on multiplie les deux membres de l'équation (1) par $n'_1\varpi_1$, les deux membres de l'équation (1 bis) par $n_1\varpi_1$, et qu'on retranche membre à membre la seconde équation obtenue de la première, on obtient l'équation (53); d'autre part, moyennant l'équation (2), l'équation (53) devient identique à l'équation (49).

Considérons l'équation

$$(55) \quad n_2\varpi_2(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_2\varpi_2(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)G'(\Pi, T) \\ - n_1\varpi_1n'_1\varpi_1(x' - x)f_1(s, \Pi, T) = 0.$$

Il est facile de voir que les équations (49), (53) et (55) ne peuvent être simultanément vérifiées qu'au point Q.

En effet, si nous multiplions les deux membres de l'égalité (53) par $n_2\varpi_2$, les deux membres de l'égalité (55) par $n_1\varpi_1$, et si nous retranchons membre à membre les résultats obtenus, nous retrouvons l'équation (1). Si nous multiplions les deux membres de l'équation (53) par $n'_1\varpi_1$, les deux membres de l'équation (55) par $n'_1\varpi_1$, nous retrouvons l'équation (1 bis). Enfin, si nous retranchons membre à membre l'équation (53) de l'équation (49), nous retrouvons l'équation (2).

Si donc nous excluons l'hypothèse où le point figuratif de l'état du système serait au point Q, nous pouvons effacer, dans la condition (54), le signe d'égalité et énoncer la proposition suivante :

Si le point figuratif de l'état du système n'est pas au point quadruple Q, et si le système ne renferme pas de dissolution, il faut et il suffit que le point figuratif de ce système soit sur la courbe D, définie par les équations (49) et (53), en un point tel que l'on ait

$$(56) \quad \gamma(s, \Pi, T) = n'_2\varpi_2(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_2\varpi_2(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)G'(\Pi, T) \\ - n_1\varpi_1n'_1\varpi_1(x' - x)f_1(s, \Pi, T) < 0.$$

La fonction $\gamma(s, \Pi, T)$, ne pouvant, d'après ce que nous venons de

voir, s'annuler et, partant, changer de signe, en aucun point de la ligne D, hors le point Q, nous connaissons le signe de $\gamma(s, \Pi, T)$ en tout point de la ligne D, si nous savons calculer la valeur de $\gamma(s, \Pi, T)$ en un point $(\Theta + dT, \Sigma + ds, \Psi + d\Pi)$ de la ligne D, infiniment voisin du point Q.

En écrivant $\gamma(s, \Pi, T)$ sous la forme

$$\gamma(s, \Pi, T) = n_2' \varpi_2' [n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2] G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2' \varpi_2' f_2(s, \Pi, T) \\ - n_2 \varpi_2 [n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2] G'(\Pi, T) - n_1' \varpi_1 f_1'(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2'(s, \Pi, T)],$$

et en faisant usage de l'identité bien connue

$$\frac{\partial f_1}{\partial s} + s \frac{\partial f_2}{\partial s} = 0$$

et des égalités (27), (27 bis), (30), (30 bis), (33), (33 bis), nous trouvons

$$(57) \quad \gamma(\Sigma + ds, \Psi + d\Pi, \Theta + dT) = (n_2' \varpi_2 \beta_Q - n_1' \varpi_1 \beta_Q') d\Pi \\ + [n_2' \varpi_2 n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) - n_2 \varpi_2 n_1' \varpi_1' (\Sigma - x')] \left(\frac{\partial f_2}{\partial s} \right)_Q ds \\ + \frac{E}{\Theta} [n_2' \varpi_2 (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Psi, \Theta) - n_2 \varpi_2 (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) \Lambda'(\Psi, \Theta)] dT.$$

D'autre part, les quantités dT , ds , $d\Pi$ sont liées entre elles par les équations que l'on obtient en différentiant les égalités (49) et (53) ou les égalités équivalentes

$$(58) \quad \begin{cases} n_1' \varpi_1' [n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2] G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2' \varpi_2' f_2(s, \Pi, T) \\ - n_1 \varpi_1 [n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2] G'(\Pi, T) - n_1' \varpi_1' f_1'(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2'(s, \Pi, T) = 0, \\ \Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Différentiées en tenant compte de l'identité

$$\frac{\partial f_1}{\partial s} + s \frac{\partial f_2}{\partial s} = 0$$

et des égalités (27), (27 bis), (28), (29), (30), (30 bis), (31), (32), (33), (33 bis), ces égalités (58) donnent

$$(59) \quad \begin{cases} \frac{E}{\Theta} [n_1' \varpi_1' (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Psi, \Theta) - n_1 \varpi_1 (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) \Lambda'(\Psi, \Theta)] dT \\ + n_1 \varpi_1 n_1' \varpi_1' (x' - x) \left(\frac{\partial f_2}{\partial s} \right)_Q ds + (n_1' \varpi_1' \beta_Q - n_1 \varpi_1 \beta_Q) d\Pi = 0, \\ \frac{E}{\Theta} \chi(\Sigma, \Theta) dT + \left(\frac{\partial f_2}{\partial s} \right)_Q ds - (V_2 - \alpha_2) d\Pi = 0. \end{cases}$$

Si l'on résout les égalités (59) par rapport à ds , $d\Pi$, et si l'on reporte les valeurs trouvées dans l'égalité (57), on trouve une égalité de la forme

$$(60) \quad \gamma(\Sigma + ds, \Psi + d\Pi, \Theta + dT) = KdT.$$

Le signe de K nous importe seul; pour déterminer ce signe, nous pouvons, au numérateur comme au dénominateur de K , négliger les quantités qui renferment en facteurs β_Q , β'_Q devant celles qui renferment en facteur $(V_2 - \alpha_2)$. Nous aurons alors

$$K = \frac{E}{\Theta} [n_1\varpi_1(\Sigma - x)(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)\Lambda'(\Psi, \Theta) - n'_1\varpi_1(\Sigma - x')(n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2)\Lambda(\Psi, \Theta)]$$

ou bien, en vertu de l'égalité [Chapitre v, égalité (47)]

$$(61) \quad n_1\varpi_1(\Sigma - x)(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)\Lambda'(\Psi, \Theta) - n'_1\varpi_1(\Sigma - x')(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda(\Psi, \Theta) \\ = n_1\varpi_1 n'_1\varpi_1 (x' - x)(1 + \Sigma)J(\Psi), \\ K = \frac{E}{\Theta} n_1\varpi_1 n'_1\varpi_1 (x' - x)(1 + \Sigma)J(\Psi),$$

en sorte que l'égalité (60) devient

$$(62) \quad \gamma(\Sigma + ds, \Psi + d\Pi, \Theta + dT) = \frac{E}{\Theta} n_1\varpi_1 n'_1\varpi_1 (x' - x)(1 + \Sigma)J(\Psi)dT.$$

L'inégalité

$$(26) \quad x' > x,$$

jointe à l'inégalité [Chapitre v, inégalité (46)]

$$(63) \quad J(\Psi) > 0,$$

nous apprend alors que, sur la ligne D , $\gamma(s, \Pi, T)$ est positif ou négatif suivant que T est supérieur ou inférieur à Θ .

Ce résultat, joint à l'inégalité (56), nous permet d'énoncer le théorème suivant :

Pour qu'il y ait équilibre dans un système qui renferme les deux hydrates solides et le corps gazeux, mais pas de dissolution, il faut et il suffit :

1° Que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne D , définie par les équations (49) et (54) ;

2° Que la température soit inférieure à la température[Ⓢ] du point quadruple Q.

CAS III. — ÉQUILIBRE ENTRE LA DISSOLUTION, LE GAZ ET LE PREMIER HYDRATE.

Supposons que le système auquel nous imposons une modification virtuelle ne renferme, avant cette modification, aucune trace du second hydrate : $\mu' = 0$; toute variation virtuelle du système sera soumise non seulement aux conditions (34), mais encore à la condition

$$(64) \quad \delta\mu' \cong 0.$$

On pourra, dès lors, considérer deux espèces de variations virtuelles du système :

1° Les variations virtuelles où $\delta\mu' = 0$; ces modifications seront renversables ; pour ces modifications, on pourra effacer le signe d'inégalité dans la condition (35), qui prendra la forme que prend l'équation (36) lorsqu'on y fait $\delta\mu' = 0$; nous trouverons ainsi les conditions d'équilibre

$$(1) \quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0,$$

$$(2) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

2° Les variations virtuelles où l'on a l'inégalité $\delta\mu' < 0$; pour celles-là, qui ne sont pas renversables, on doit conserver le signe d'inégalité dans la condition (35) qui devient, en vertu des égalités (34),

$$\begin{aligned} & [(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \\ & + [(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T)] \frac{\delta\mu'}{n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \\ & + [\Phi_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)] \delta m_2 \cong 0. \end{aligned}$$

Les conditions d'équilibre du système sont donc que cette condition soit vérifiée pour toute valeur positive de $\delta\mu'$, et que les égalités (1) et (2) soient vérifiées ; il revient évidemment au même de poser les égalités (1) et (2) et la condition

$$(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) G'(\Pi, T) - n'_1\varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n'_2\varpi_2 f_2(s, \Pi, T) \cong 0.$$

D'ailleurs, si cette dernière condition se transforme en égalité, elle redonne l'égalité (1 bis), qui ne peut être vérifiée en même temps que

les égalités (1) et (2), à moins que le point figuratif de l'état du système ne soit au point Q.

Si donc un système ne renferme pas trace du second hydrate et si le point figuratif ne se trouve pas en Q, il sera nécessaire et suffisant, pour l'équilibre de ce système, que les égalités (1) et (2) et l'inégalité.

$$(65) \Delta'(s, \Pi, T) = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G'(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2(s, \Pi, T) > 0$$

soient vérifiées.

Les équations (1) et (2) définissent, dans l'espace des T, s, Π , une certaine ligne, la ligne H; la projection de cette ligne sur le plan TOII est la *courbe des tensions de dissociation du premier hydrate*; la projection de cette même ligne sur le plan TOs est la *courbe de solubilité du premier hydrate*.

Pour que le système soit en équilibre, il faut que le point figuratif se trouve sur la ligne H; mais cela ne suffit pas; il faut encore qu'il se trouve en la région de la ligne H où l'inégalité (65) est vérifiée. La ligne H passe visiblement au quadruple point Q; lorsqu'on suit la ligne H, le premier membre $\Delta'(s, \Pi, T)$ de l'inégalité (65) garde un signe invariable tant que le point (T, s, Π) ne traverse pas le point Q; il nous suffit donc de connaître le signe de $\Delta'(s, \Pi, T)$ en un point ($\Theta + dT, \Sigma + ds, \Psi + d\Pi$), situé sur la ligne H, au voisinage du point Q, pour connaître le signe de $\Delta'(s, \Pi, T)$ tout le long de la ligne H.

Nous exprimerons que le point ($\Theta + dT, \Sigma + ds, \Psi + d\Pi$) se trouve, comme le point (Θ, Σ, Ψ), sur la ligne H que définissent les égalités (1) et (2) en écrivant les égalités

$$\begin{aligned} & \left[(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G}{\partial T} - n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial T} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial T} \right]_Q dT \\ & + \left[(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \frac{\partial G}{\partial \Pi} - n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} - n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} \right]_Q d\Pi \\ & \quad + \left[n_1 \varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial s} + n_2 \varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial s} \right]_Q ds = 0, \\ & \left(\frac{\partial f_2}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right)_Q dT + \left(\frac{\partial f_2}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial \Pi} \right)_Q d\Pi + \left(\frac{\partial f_2}{\partial s} \right)_Q ds = 0. \end{aligned}$$

Tenons compte de l'identité

$$\frac{\partial f_1}{\partial s} + s \frac{\partial f_2}{\partial s} = 0$$

et des relations (27), (28), (29), (30), (31), (32), (33); les égalités précédentes deviendront

$$\frac{E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda(\Psi, \Theta)}{\Theta} dT + \beta_Q d\Pi + n_1\varpi_1(\Sigma - x) \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_Q ds = 0,$$

$$\frac{El(\Sigma, \Theta)}{\Theta} - (V_2 - \alpha_2)_Q d\Pi + \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_Q ds = 0.$$

Ces égalités donnent

$$(66) \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_Q ds &= -\frac{E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)(V_2 - \alpha_2)_Q \Lambda(\Pi, \Theta) + \beta_Q l(\Sigma, \Theta)}{\Theta n_1\varpi_1(\Sigma - x)(V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q} dT, \\ d\Pi &= \frac{E n_1\varpi_1(\Sigma - x) l(\Sigma, \Theta) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda(\Pi, \Theta)}{\Theta n_1\varpi_1(\Sigma - x)(V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q} dT. \end{aligned} \right.$$

Or, au point $(\Theta + dT, \Sigma + ds, \Psi + d\Pi)$, la quantité $\Delta'(s, \Pi, T)$ a pour valeur

$$\Delta'(s, \Pi, T) = \left[(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) \frac{\partial G'}{\partial T} - n'_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial T} - n'_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial T} \right]_Q dT$$

$$+ \left[(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) \frac{\partial G'}{\partial \Pi} - n'_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial \Pi} - n'_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial \Pi} \right]_Q d\Pi$$

$$- \left(n'_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial s} + n'_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial s} \right)_Q ds.$$

Si l'on tient compte des relations (27 bis), (28), (29), (30 bis), (31), (32), (33 bis), cette égalité devient

$$\Delta'(s, \Pi, T) = \frac{E(n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2)\Lambda'(\Pi, \Theta)}{\Theta} dT + \beta'_Q d\Pi + n'_1\varpi_1(\Sigma - x') \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_Q ds$$

ou bien, en vertu des égalités (66),

$$(67) \quad \Delta'(s, \Pi, T) = \frac{E\delta'}{\Theta [n_1\varpi_1(\Sigma - x)(V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q]} dT,$$

avec

$$(68) \delta' = (n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2) [n_1\varpi_1(\Sigma - x)(V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q] \Lambda'(\Pi, \Theta) - n'_1\varpi_1(\Sigma - x') \beta_Q l(\Sigma, \Theta)$$

$$- (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) [n'_1\varpi_1(\Sigma - x')(V_2 - \alpha_2)_Q + \beta'_Q] \Lambda(\Pi, \Theta) - n_1\varpi_1(\Sigma - x) \beta'_Q l(\Sigma, \Theta).$$

Il résulte de l'égalité (68) et de l'inégalité (65) le théorème suivant :

Pour qu'un système qui ne renferme pas trace du second hydrate soit en équilibre, il faut et il suffit que le point figuratif du système se

trouve sur la ligne H et d'un côté du point Q tel que $(T - \Theta)$ ait le même signe que

$$(69) \quad \frac{\delta'}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) (V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q}$$

CAS IV. — ÉQUILIBRE ENTRE LA DISSOLUTION, LE GAZ ET LE SECOND HYDRATE.

Nommons H' la ligne que définissent, dans l'espace des T, s, II, les deux équations

$$(1 \text{ bis}) \quad (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) G'(\Pi, T) - n_1' \varpi_1 f_1(s, \Pi, T) - n_2' \varpi_2 f_2(s, \Pi, T) = 0,$$

$$(2) \quad f_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Posons, en outre,

$$(68 \text{ bis}) \quad \delta = (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) [n_1' \varpi_1 (\Sigma - x') (V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q] \Lambda(\Pi, \Theta) - n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) \beta_Q l(\Sigma, \Theta) \\ - (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) [n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) (V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q] \Lambda'(\Pi, \Theta) - n_1' \varpi_1 (\Sigma - x') \beta_Q l'(\Sigma, \Theta),$$

égalité qui, comparée à l'égalité (68), donne

$$(70) \quad \delta = -\delta',$$

et nous pourrons énoncer le théorème suivant:

Pour qu'un système qui ne renferme pas trace du premier hydrate oit en équilibre, il faut et il suffit que le point figuratif du système se trouve sur la ligne H' et d'un tel côté du point Q que $(T - \Theta)$ ait le même signe que

$$(69 \text{ bis}) \quad \frac{\delta}{n_1' \varpi_1 (\Sigma - x') (V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q}$$

En outre, on aura les égalités

$$(66 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial f_2}{\partial s} \right)_Q ds' = - \frac{E (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) (V_2 - \alpha_2)_Q \Lambda'(\Pi, \Theta) + \beta_Q l'(\Sigma, \Theta)}{\Theta n_1' \varpi_1 (\Sigma - x') (V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q} dT, \\ d\Pi' = \frac{E n_1' \varpi_1 (\Sigma - x') l'(\Sigma, \Theta) - (n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2) \Lambda'(\Pi, \Theta)}{\Theta n_1' \varpi_1 (\Sigma - x') (V_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q} dT. \end{array} \right.$$

Les formules données jusqu'ici pour les cas III et IV sont rigoureuses; lorsqu'il s'agit seulement de déterminer le signe des quantités que nous avons à considérer, nous pouvons négliger les quantités de l'ordre de u, u', v , telles que α_2, β, β' , devant V_2 . La ligne H devient

la ligne définie au § 1 par les équations

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

la ligne H' est définie d'une manière analogue par les équations

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

Les équations (66) deviennent

$$(71) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_0 \frac{dS(\Theta)}{d\Theta} &= -\frac{E}{\Theta} \frac{(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Theta)}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - x)}, \\ \frac{dP(\Theta)}{d\Theta} &= \frac{E}{\Theta} \frac{n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) l(\Sigma, \Theta) - (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Theta)}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) V_2(\Psi, \Theta)}, \end{aligned} \right.$$

qui ne sont que l'application, à la température Θ , des égalités (22) et (25).

Les équations (66 bis) deviennent de même

$$(71 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_0 \frac{dS'(\Theta)}{d\Theta} &= -\frac{E}{\Theta} \frac{(n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) \Lambda'(\Theta)}{n'_1 \varpi_1 (\Sigma - x')}, \\ \frac{dP'(\Theta)}{d\Theta} &= \frac{E}{\Theta} \frac{n'_1 \varpi_1 (\Sigma - x') l(\Sigma, \Theta) - (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) \Lambda'(\Theta)}{n'_1 \varpi_1 (\Sigma - x') V_2(\Psi, \Theta)}. \end{aligned} \right.$$

Enfin les égalités (68), (68 bis), (69) donnent

$$(72) \quad \delta = -\delta' = V_2(\Psi, \Theta) [n'_1 \varpi'_1 (\Sigma - x') (n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) \Lambda(\Theta) - n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) (n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) \Lambda'(\Theta)].$$

En vertu de l'égalité (61), les égalités (71), (71 bis) et (72) donnent

$$(73) \quad \left(\frac{\partial f_2}{\partial s}\right)_0 \left[\frac{dS(T)}{dT} - \frac{dS'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = \frac{E}{\Theta} \frac{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) (1 + \Sigma) J(\Psi)}{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (\Sigma - x) (\Sigma - x')},$$

$$(74) \quad \left[\frac{dP(T)}{dT} - \frac{dP'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} = -\frac{E}{\Theta} \frac{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) (1 + \Sigma) J(\Psi)}{n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (\Sigma - x) (\Sigma - x') V(\Psi, \Theta)},$$

$$(75) \quad \delta = -\delta' = -V_2(\Psi, \Theta) n_1 \varpi_1 n'_1 \varpi'_1 (x' - x) (1 + \Sigma) J(\Psi).$$

L'égalité (73), jointe aux inégalités (26) et (63) et à l'inégalité bien connue

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

donne les inégalités

$$(76) \quad \delta < 0,$$

$$(76 \text{ bis}) \quad \delta' > 0.$$

En même temps, les égalités (73), (74) donnent les inégalités

$$(77) \quad (\Sigma - x) (\Sigma - x') \left[\frac{dS(T)}{dT} - \frac{dS'(T)}{dT} \right]_{T=\theta} > 0,$$

$$(78) \quad (\Sigma - x) (\Sigma - x') \left[\frac{dP(T)}{dT} - \frac{dP'(T)}{dT} \right]_{T=\theta} < 0.$$

Nous allons discuter les conséquences de ces inégalités, en nous souvenant que les équations

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

représentent, dans le plan TOs, les courbes de solubilité des deux hydrates, tandis que les équations

$$\Pi = P(T), \quad \Pi = P'(T),$$

représentent, dans le plan TOII, les courbes des tensions de dissociation des deux hydrates.

Pour mener à bien cette discussion, nous distinguerons trois dispositions possibles des trois quantités :

$$\Sigma, \quad x, \quad x'.$$

PREMIÈRE DISPOSITION. — *La concentration de la dissolution qui se rapporte au point quadruple Q est inférieure à la concentration de chacun des deux hydrates.*

Cette hypothèse se traduit par les inégalités

$$(79) \quad \Sigma - x < 0, \quad \Sigma - x' < 0.$$

Ces inégalités, jointes aux inégalités (76) et (76 bis), nous montrent que la quantité

$$(69) \quad \frac{\delta'}{n_1 v_1 (\Sigma - x) (V_2 - \alpha_2)_0 + \beta_0}$$

est négative, tandis que la quantité

$$(69 \text{ bis}) \quad \frac{\delta}{n_1 v_1 (\Sigma - x') (V_2 - \alpha_2)_0 + \beta_0}$$

est positive. Nous pouvons, dès lors, énoncer le théorème suivant :

Pour qu'il y ait équilibre entre l'hydrate le moins concentré, la dissolution et l'atmosphère gazeuse, il faut et il suffit :

1° Que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne H, définie par les équations (1) et (2) ;

2° Que la température soit inférieure à la température Θ du point quadruple Q.

Pour qu'il y ait équilibre entre l'hydrate le plus concentré, la dissolution et l'atmosphère gazeuse, il faut et il suffit :

1° Que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne H', définie par les équations (1 bis) et (2) ;

2° Que la température soit supérieure à la température Θ du point quadruple Q.

L'inégalité (77), jointe aux inégalités (79), nous donne

$$\left[\frac{dS(T)}{dT} - \frac{dS'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} > 0.$$

Au voisinage de leur point d'intersection \mathfrak{E} , la projection $s\mathfrak{E}S$, sur le plan TOs , de la courbe H, monte plus rapidement de gauche à droite que la projection $s'\mathfrak{E}S'$, sur le même plan, de la courbe H'.

La disposition de ces deux courbes est celle qu'indique la figure 8 (p. 252) ; les traits pleins marquent le lieu des points figuratifs des états de véritable équilibre.

L'inégalité (78), jointe aux inégalités (79) donne

$$\left[\frac{dP(T)}{dT} - \frac{dP'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} < 0.$$

Au voisinage de leur point d'intersection q , projection du point Q sur le plan $TOII$, la courbe pqP des tensions de dissociation de l'hydrate le

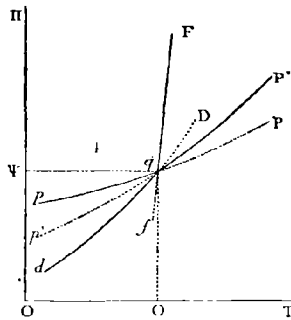


FIG. 20.

moins concentré monte moins rapidement de gauche à droite que la courbe $p'qP'$ des tensions de dissociation de l'hydrate le plus concentré.

Sur le plan TOII (fig. 20), traçons ces deux lignes, la ligne dqD , projection de la ligne D, et la ligne fqF , projection de la ligne F ; marquons en traits pleins les parties de ces lignes dont les points représentent les états de véritable équilibre du système ; nous obtiendrons la figure 20.

Pour tracer la ligne fqF , nous avons supposé que $U(\Psi)$ était positif ; si $U(\Psi)$ était négatif, la ligne fqF monterait de droite à gauche. Quant à la ligne dqD , nous savons seulement que la partie qui doit être marquée en traits pleins est celle qui est à gauche du point q , sans connaître sa position par rapport aux lignes pq , $p'q$.

DEUXIÈME DISPOSITION. — *La concentration de la dissolution qui se rapporte au point quadruple Q est supérieure à la concentration de chacun des deux hydrates.*

Cette hypothèse se traduit par les inégalités

$$(80) \quad \Sigma - \alpha > 0, \quad \Sigma - \alpha' > 0.$$

Ces inégalités, jointes aux inégalités (76) et (76 bis), nous montrent que la quantité

$$(69) \quad \frac{\delta'}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - \alpha) (\bar{V}_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q}$$

est positive, tandis que la quantité

$$(69 \text{ bis}) \quad \frac{\delta}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - \alpha') (\bar{V}_2 - \alpha_2)_Q + \beta_Q}$$

est négative. Nous pouvons, dès lors, énoncer le théorème suivant :

Pour qu'il y ait équilibre entre l'hydrate le moins concentré, la dissolution et l'atmosphère gazeuse, il faut et il suffit :

1° *Que le point figuratif de l'état du système se trouve sur la ligne II, définie par les équations (1 bis) et (2) ;*

2° *Que la température soit supérieure à la température Θ du point quadruple Q.*

Pour qu'il y ait équilibre entre l'hydrate le plus concentré, la dissolution et l'atmosphère gazeuse, il faut et il suffit :

1° *Que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne H', définie par les équations (1 bis) et (2) ;*

2° *Que la température soit inférieure à la température Θ du point quadruple Q.*

L'inégalité (77), jointe aux inégalités (80), nous donne

$$\left[\frac{dS(T)}{dT} - \frac{dS'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} > 0.$$

Au voisinage de leur point d'intersection \mathfrak{E} , la projection $s\mathfrak{E}S$, sur le plan $\mathfrak{E}Os$, de la ligne II , monte plus vite de gauche à droite que la projection $s'\mathfrak{E}S'$, sur le même plan, de la ligne H' .

La disposition de ces deux courbes est celle qu'indique la figure 9 (p. 253); les traits pleins marquent le lieu des points figuratifs des états de véritable équilibre.

L'inégalité (78), jointe aux inégalités (80), donne

$$\left[\frac{dP(T)}{dT} - \frac{dP'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} < 0.$$

Au voisinage de leur point d'intersection q , projection du point Q sur le plan $TOII$, la courbe pqP des tensions de dissociation de l'hydrate le moins concentré monte moins vite de gauche à droite que la courbe $p'qP'$ des tensions de dissociation de l'hydrate le plus concentré.

Sur le plan $TOII$ traçons ces deux lignes, ainsi que la ligne dqD , projection de la ligne D , et la ligne fqF , projection de la ligne F ; marquons en traits pleins les parties de ces lignes, dont les points représentent des états de véritable équilibre du système; nous obtiendrons la figure 21.

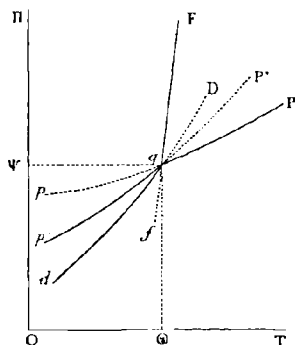


FIG. 21.

Touchant le tracé des lignes dqD , fqF , il y a lieu de faire les mêmes observations qu'en la première disposition.

TROISIÈME DISPOSITION. — *La concentration de la dissolution qui se*

rapporte au point quadruple Q est comprise entre les concentrations des deux hydrates.

Moyennant l'inégalité (26), cette hypothèse se traduit par les inégalités

$$(81) \quad \Sigma - x > 0, \quad \Sigma - x' < 0.$$

Les inégalités (81), jointes aux égalités (76) et (76 bis), nous montrent que les quantités

$$(69) \quad \frac{\delta'}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - x) (V_2 - \alpha_2)_0 + \beta_0},$$

$$(69 \text{ bis}) \quad \frac{\delta}{n_1 \varpi_1 (\Sigma - x') (V_2 - \alpha_2)_0 + \beta'_0}$$

sont toutes deux négatives, ce qui nous permet d'énoncer le théorème suivant :

Aux températures inférieures à la température Θ du point quadruple Q, on ne peut observer le système en équilibre, s'il renferme à la fois une atmosphère gazeuse, une dissolution et l'un des deux hydrates solides.

Aux températures supérieures à la température Θ du point quadruple Q, on peut observer :

1° *Un équilibre entre l'hydrate le moins concentré, la dissolution et l'atmosphère gazeuse ; il faut et il suffit pour cela que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne H, définie par les équations (1) et (2) ;*

2° *Un équilibre entre l'hydrate le plus concentré, la dissolution et l'atmosphère gazeuse ; il faut et il suffit pour cela que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne H', définie par les équations (1 bis) et (2).*

L'inégalité (77), jointe aux inégalités (81), donne

$$\left[\frac{dS(T)}{dT} - \frac{dS'(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} < 0.$$

Au voisinage de leur point d'intersection \bar{c} , la courbe de solubilité $s\bar{c}S$ de l'hydrate le moins concentré monte moins vite de gauche à droite que la courbe de solubilité $s\bar{c}'S'$ de l'hydrate le plus concentré. La disposition de ces deux courbes est celle qu'indique la figure 13 (p. 258) ; on n'a marqué que la partie de ces courbes qui figure des états de véritable équilibre.

L'inégalité (78), jointe aux inégalités (81), donne

$$\left[\frac{dP'(T)}{dT} - \frac{dP(T)}{dT} \right]_{T=\Theta} > 0.$$

Au voisinage de leur point d'intersection q , projection du point Q sur le plan TOII, la courbe pqP des tensions de dissociation de l'hydrate le moins concentré monte plus rapidement de gauche à droite que la courbe $p'qP'$ des tensions de dissociation de l'hydrate le moins concentré.

Sur le plan TOII traçons ces deux courbes, ainsi que la courbe fqF ,

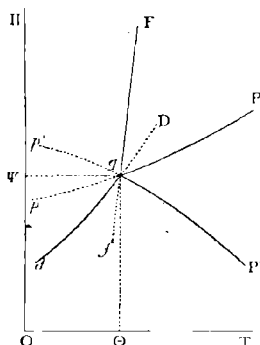


FIG. 22.

projection de la ligne F, et la courbe aqD , projection de la ligne D; marquons en traits pleins les parties de ces lignes dont les points représentent des états de véritable équilibre du système; nous obtiendrons la figure 22.

Touchant le tracé des lignes aqD , fqF , il y a lieu de faire les mêmes observations qu'en la première disposition.

§ 3. — Les points quadruples et les faits d'expérience.

C'est en étudiant la dissociation des hydrates de gaz que M. H.-W. Bakhuis Boozboom a reconnu l'importance de la notion de *point quadruple*, notion sur laquelle il a insisté à plusieurs reprises⁽¹⁾. On ne doit pas oublier que la glace peut être regardée comme un hydrate particulier, l'hydrate de concentration nulle.

Voici les points quadruples mis en évidence par M. H.-W. Bakhuis Boozboom en de nombreuses recherches insérées au *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*; tous ces points quadruples présentent la dis-

(1) BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI, p. 393; 1886; — t. VII, p. 304; 1887; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. II, p. 449; 1887.

position que nous avons nommée *troisième disposition* ; ils correspondent à des points d'eutexie dans le plan TOs. Pour les quatre premiers, la ligne qP' descend de gauche à droite, comme en la figure 22 ; pour les deux derniers, cette ligne monte de gauche à droite, mais moins rapidement que la ligne qP . La ligne qF n'a été tracée en aucun cas ; mais le signe de $U(\Psi)$ est, en général, connu, et l'on sait que la ligne qF monte de gauche à droite ou de droite à gauche, selon que $U(\Psi)$ est positif ou négatif.

A la place de la concentration Σ , on a fait figurer dans le tableau le nombre N de molécules du corps dissous que renferme, au point Q , une molécule du dissolvant.

HYDRATE H	HYDRATE H'	$\ominus - 273^\circ$	Ψ	N	SIGNE DE $U(\Psi)$
Glace.....	$SO^2,6H^2O$ (1)	— 2°,6	211 ^{mm} ,0	0,0871	$U(\Psi) < 0$
Glace.....	$Cl^2,8H^2O$	— 0°,24	244 ^{mm} ,0	0,00125	$U(\Psi) < 0$
Glace.....	$Br^2,10H^2O$	— 0°,3	43 ^{mm} ,0	0,0025	$U(\Psi) < 0$
HBr, 2H ² O.	HBr, H ² O	— 15°,5	2 ^{atm} ,5	0,612	$U(\Psi) < 0$
Glace.....	HCl, 2H ² O	»	»	$N < 0,035$	»
Glace.....	HBr, 2H ² O	»	»	$N < 0,035$	»

Comme nous l'avons fait remarquer au paragraphe précédent, la théorie que nous venons de développer s'applique presque textuellement au cas où le corps volatil est le dissolvant 1. À ce cas appartient l'exemple suivant ; en cet exemple, la ligne qP' est descendante.

CORPS H	CORPS H'	$\ominus - 273^\circ$	Ψ	N	SIGNE DE $U(\Psi)$
$AzH^4Br, 3AzH^3$	AzH^4Br, AzH^3	+ 6°,5	1 ^{atm} ,05	0,38	$U(\Psi) > 0$

De ce même cas, M. H.-W. Bakhuis Roozboom a donné divers exemples en étudiant les tensions de la vapeur d'eau émise par les dissolutions de chlorure de calcium ; il a ainsi obtenu des exemples de la première disposition.

(1) M. H.-W. Bakhuis Roozboom attribue à cet hydrate la formule $SO^2,7H^2O$; $SO^2,6H^2O$ est la formule qui lui est attribuée par M. P. Villard (*loc. cit.*).

CHAPITRE VII

LES SELS DOUBLES

§ 1. — *Équilibre entre un sel double et la dissolution.*

Dans l'eau, que nous désignons par l'indice 0, sont dissous deux sels que nous désignerons par les indices 1 et 2; de la dissolution peut se séparer un composé (sel double hydraté), formé par les trois corps 0, 1, 2; une molécule de ce composé renferme des nombres n_0, n_1, n_2 , de molécules des corps 0, 1, 2, dont les poids moléculaires respectifs sont $\varpi_0, \varpi_1, \varpi_2$; le poids moléculaire du composé est $(n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)$.

Un système renferme une masse μ du sel double et une dissolution contenant des masses M_0, M_1, M_2 , des corps 0, 1, 2; ces masses pourront varier en demeurant assujetties aux relations

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{n_0\varpi_0}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \delta\mu + \delta M_0 = 0, \\ \frac{n_1\varpi_1}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \delta\mu + \delta M_1 = 0, \\ \frac{n_2\varpi_2}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \delta\mu + \delta M_2 = 0. \end{array} \right.$$

Nous désignerons par $G(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T , de l'unité de masse du sel double.

Pour définir la composition de la dissolution, nous introduirons les deux rapports

$$(2) \quad s_1 = \frac{M_1}{M_0}, \quad s_2 = \frac{M_2}{M_0}.$$

Le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , à la température T , de la dissolution, pourra s'écrire [Livre VI, Chapitre I, égalité (2)]

$$(3) \quad \mathcal{H} = M_0 F_0 + M_1 F_1 + M_2 F_2,$$

F_0, F_1, F_2 étant des fonctions de M_0, M_1, M_2, Π, T , homogènes et du degré 0 par rapport aux trois premières variables. Moyennant les égalités (2), on peut écrire

$$(4) \quad \begin{cases} F_0 = f_0(s_1, s_2, \Pi, T), \\ F_1 = f_1(s_1, s_2, \Pi, T), \\ F_2 = f_2(s_2, s_2, \Pi, T). \end{cases}$$

Les égalités (2) et (4) donnent, d'ailleurs,

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_i}{\partial M_0} = -\frac{1}{M_0} \left(\frac{\partial f_i}{\partial s_1} s_1 + \frac{\partial f_i}{\partial s_2} s_2 \right), \\ \frac{\partial F_i}{\partial M_1} = \frac{1}{M_0} \frac{\partial f_i}{\partial s_1}, & \frac{\partial F_i}{\partial M_2} = \frac{1}{M_0} \frac{\partial f_i}{\partial s_2}, \\ (i = 0, 1, 2). \end{cases}$$

Les identités [Livre VI, Chapitre I, égalités (4)]

$$M_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_0} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_0} = 0,$$

$$M_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} = 0,$$

$$M_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} + M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} = 0,$$

deviennent, en vertu des égalités (5),

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\partial f_0}{\partial s_1} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_1} = 0, \\ \frac{\partial f_0}{\partial s_2} + s_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + s_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2} = 0. \end{cases}$$

Lorsqu'une masse $\delta\mu$ de sel double se forme sous la pression constante Π , à la température constante T , le potentiel thermodynamique du système subit un accroissement $\delta\Phi$ et les égalités (4) permettent

d'écrire

$$(7) \quad (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \delta\Phi \\ = [(n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G - n_0\varpi_0 F_0 - n_1\varpi_1 F_1 - n_2\varpi_2 F_2] \delta\mu.$$

Les égalités (4) permettent de transformer cette égalité en

$$(8) \quad (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \delta\Phi \\ = [(n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G - n_0\varpi_0 f_0 - n_1\varpi_1 f_1 - n_2\varpi_2 f_2] \delta\mu.$$

Trois cas sont alors à distinguer :

1° On a l'inégalité

$$(9) \quad (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G (\Pi, T) \\ - n_0\varpi_0 f_0 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2 (s_1, s_2, \Pi, T) > 0.$$

Placé en présence de la dissolution, le sel double s'y dissout.

2° On a l'inégalité

$$(10) \quad (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G (\Pi, T) \\ - n_0\varpi_0 f_0 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2 (s_1, s_2, \Pi, T) < 0.$$

Le sel double se précipite hors de la dissolution.

3° On a l'inégalité

$$(11) \quad (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G (\Pi, T) \\ - n_0\varpi_0 f_0 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2 (s_1, s_2, \Pi, T) = 0.$$

Il y a équilibre entre le sel double et la dissolution.

Cet état d'équilibre est-il stable ?

Les équations (1) et (7) donnent

$$(12) \quad (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)^2 \delta^2\Phi \\ = \left[\begin{aligned} & n_0\varpi_0 \left(n_0\varpi_0 \frac{\partial F_0}{\partial M_0} + n_1\varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} \right) \\ & + n_1\varpi_1 \left(n_0\varpi_0 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} + n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} \right) \\ & + n_2\varpi_2 \left(n_0\varpi_0 \frac{\partial F_2}{\partial M_0} + n_1\varpi_1 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} \right) \end{aligned} \right] (\delta\mu)^2.$$

Mais on sait [Livre VI, Chapitre 1, (18), et égalités (17)] que la forme

quadratique en X_0, X_1, X_2 ,

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial F_0}{\partial M_0} X_0 + \frac{\partial F_0}{\partial M_1} X_1 + \frac{\partial F_0}{\partial M_2} X_2 \right) X_0 \\ & + \left(\frac{\partial F_1}{\partial M_0} X_0 + \frac{\partial F_1}{\partial M_1} X_1 + \frac{\partial F_1}{\partial M_2} X_2 \right) X_1 \\ & + \left(\frac{\partial F_2}{\partial M_0} X_0 + \frac{\partial F_2}{\partial M_1} X_1 + \frac{\partial F_2}{\partial M_2} X_2 \right) X_2 \end{aligned}$$

est positive, à moins que l'on ait

$$\frac{X_0}{M_0} = \frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2},$$

cas auquel cette forme est égale à 0. L'égalité (12) nous enseigne donc que l'on a

$$\delta^2\Phi > 0,$$

à moins que l'on ait

$$\frac{n_0\varpi_0}{M_0} = \frac{n_1\varpi_1}{M_1} = \frac{n_2\varpi_2}{M_2},$$

cas auquel on a

$$\delta^2\Phi = 0.$$

L'équilibre entre le sel double et la dissolution est toujours stable, à moins que le sel double et la dissolution n'aient la même composition; dans ce cas, l'équilibre est visiblement indifférent.

La prévision du changement d'état qui peut se produire dans le système dépend, nous l'avons vu, de la considération de la quantité

$$(13) \Delta(s_1, s_2, \Pi, T) = (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) \\ - n_0\varpi_0 f_2(s_1, s_2, \Pi, T) - n_1\varpi_1 f_1(s_1, s_2, \Pi, T) - n_2\varpi_2 f_2(s_1, s_2, \Pi, T).$$

L'inégalité

$$(9 \text{ bis}) \quad \Delta(s_1, s_2, \Pi, T) > 0$$

nous apprend que le sel double se dissout.

L'inégalité

$$(10 \text{ bis}) \quad \Delta(s_1, s_2, \Pi, T) < 0$$

nous apprend que le sel double se précipite.

L'égalité

$$(11 \text{ bis}) \quad \Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = 0$$

nous apprend qu'il y a équilibre entre le sel double et la dissolution.

Supposons la pression maintenue constante, de manière à n'avoir plus affaire qu'aux trois variables T, s_1, s_2 . Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires OT, Os_1, Os_2 (fig. 23) et, à l'imitation de M. Schreinemakers, dont le beau travail sur la théorie des sels doubles⁽¹⁾ nous inspirera dans ce qui va suivre, portons sur ces trois axes des grandeurs proportionnelles à T, s_1, s_2 ; l'équation (11 bis) représentera alors, rapportée à ces trois axes, une certaine surface S que nous nommerons

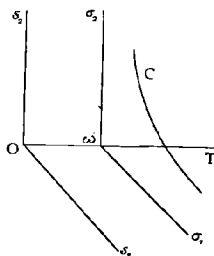


FIG. 23.

la surface de solubilité du sel double considéré. Si $O\omega = T$ est une valeur particulière de la température et si, par le point ω , nous menons un plan $\sigma_1\omega\sigma_2$ parallèle à s_1Os_2 , ce plan coupera la surface S suivant une ligne C qui sera, pour la température T , la courbe isothermique de solubilité du sel double.

La surface S sépare l'espace en deux régions: l'une, où l'inégalité (9 bis) est vérifiée et où le sel double se dissout; l'autre, où l'égalité (10 bis) est vérifiée et où le sel double se forme; cherchons à distinguer ces deux régions; dans ce but prenons une température T déterminée, marquons l'isotherme C relative à cette température (fig. 24) et cherchons quel est le signe de la quantité Δ dans chacune des deux régions en lesquelles la courbe C partage le plan s_1Os_2 .

Cherchons, dans ce but, quelle variation subit la quantité Δ lorsque,

⁽¹⁾ SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IX, p. 67; 1892. M. Schreinemakers, au lieu de porter sur les axes Os_1, Os_2 , les quantités s_1, s_2 , porte les quantités $\frac{\sigma_0}{\sigma_1} s_1, \frac{\sigma_0}{\sigma_2} s_2$, ce qui n'apporte aucun changement essentiel aux propositions que nous aurons à démontrer.

à température constante, une masse δu de sel double se précipite hors de la dissolution.

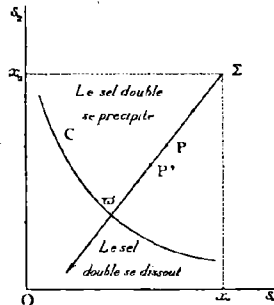


FIG. 24.

Les masses M_0, M_1, M_2 , des corps qui forment la dissolution subissent des accroissements donnés par les égalités (1) ; d'ailleurs, les égalités (2) donnent

$$\delta s_1 = \frac{1}{M_0} (\delta M_1 - s_1 \delta M_0), \quad \delta s_2 = \frac{1}{M_0} (\delta M_2 - s_2 \delta M_0).$$

On a donc

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta s_1 = \frac{n_0 \varpi_0 s_1 - n_1 \varpi_1}{(n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)} \frac{\delta u}{M_0}, \\ \delta s_2 = \frac{n_0 \varpi_0 s_2 - n_2 \varpi_2}{(n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2)} \frac{\delta u}{M_0}. \end{array} \right.$$

Le point Σ , de coordonnées

$$x_1 = \frac{n_1 \varpi_1}{n_0 \varpi_0}, \quad x_2 = \frac{n_2 \varpi_2}{n_0 \varpi_0}$$

est un point bien déterminé, situé à distance finie, si n_0 n'est pas nul ; dans le cas où n_0 est nul, cas auquel le sel double considéré est anhydre, ce point Σ est rejeté à l'infini dans une direction bien déterminée ; nous dirons que ce point Σ est, dans le plan s_1, s_2 , le *point figuratif de la constitution du sel double* ; dans l'espace des T, s_1, s_2 , le lieu du point Σ est une ligne $\Sigma \Sigma_1$, parallèle à OT , qui est la *ligne figurative de la constitution du sel double*.

Les égalités (14) nous enseignent alors que, si d'une dissolution figurée par le point $P(s_1, s_2)$, une masse δu de sel double se précipite, le point figuratif se déplace d'une longueur infiniment petite PP' sur le rayon vecteur ΣP , en s'éloignant du point Σ .

Lorsque s_1, s_2 , subissent des variations $\delta s_1, \delta s_2$ données par les égalités (14), Δ subit un accroissement

$$\delta\Delta := \frac{\partial\Delta}{\partial s_1} \delta s_1 + \frac{\partial\Delta}{\partial s_2} \delta s_2.$$

En vertu des égalités (13) et (14), on peut écrire

$$\begin{aligned} & (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) M_0 \frac{\delta\Delta}{\delta\mu} \\ &= - (n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1) \left(n_0\varpi_0 \frac{\partial f_0}{\partial s_1} + n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) \\ & \quad - (n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2) \left(n_0\varpi_0 \frac{\partial f_0}{\partial s_2} + n_1\varpi_1 \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + n_2\varpi_2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \right). \end{aligned}$$

En vertu des égalités (6), cette égalité peut s'écrire

$$\begin{aligned} & (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) M_0 \frac{\delta\Delta}{\delta\mu} \\ &= (n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1)^2 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + (n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2)^2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \\ & \quad + (n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1) (n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2) \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (5),

$$\begin{aligned} (15) \quad & (n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \frac{\delta\Delta}{\delta\mu} \\ &= (n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1)^2 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + (n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2)^2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} \\ & \quad + (n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1) (n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2) \left(\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + \frac{\partial F_2}{\partial M_1} \right). \end{aligned}$$

Nous savons alors [Livre VI, Chapitre I, (18), et égalités (17)] que si l'on n'a pas

$$\frac{0}{M_0} = \frac{n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1}{M_1} = \frac{n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2}{M_2},$$

c'est-à-dire

$$(16) \quad \begin{cases} n_0\varpi_0 s_1 - n_1\varpi_1 = 0, \\ n_0\varpi_0 s_2 - n_2\varpi_2 = 0, \end{cases}$$

l'égalité (15) entraîne l'inégalité

$$\frac{\delta\Delta}{\delta\mu} > 0,$$

tandis que les égalités (16) entraînent l'égalité

$$\frac{\delta\Delta}{\delta\mu} = 0.$$

Ces résultats, joints à la proposition démontrée il y a un instant, conduisent à ce théorème

La fonction Δ prend la plus petite valeur qu'elle puisse recevoir à la température T , lorsque le point figuratif (s_1, s_2) de l'état de la dissolution coïncide avec le point $\Sigma (x_1, x_2)$ figuratif de la constitution du sel; le long de tout rayon vecteur issu du point Σ , Δ diminue sans cesse au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point Σ .

Dès lors, si l'on part du point Σ suivant une ligne droite issue de Σ , lorsqu'on rencontre en ω la ligne C , le long de laquelle Δ a la valeur 0, on passe de la région de l'espace où Δ est positif à la région de l'espace où Δ est négatif. D'où le théorème suivant :

Lorsqu'un rayon vecteur ΣP , issu du point Σ , représentatif de la constitution du sel double, rencontre en ω la ligne isotherme C de solubilité du sel double, il passe de la région du plan qui correspond aux dissolutions d'où le sel double se précipite à la région du plan qui correspond aux solutions où le sel double se dissout.

Lorsqu'une masse $\delta\mu$ de sel double se forme à la température T , en une dissolution de composition telle que (T, s_1, s_2) soit un point de la surface S , le phénomène est réversible; la quantité de chaleur dégagée en ce phénomène a pour valeur

$$dQ = \frac{T}{E} \frac{\partial\delta\Phi}{\partial T}.$$

En vertu des égalités (7) et (13), cette égalité devient

$$(17) \quad (n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2) dQ = \frac{T}{E} \frac{\partial\Delta(s_1, s_2, \Pi, T)}{\partial T} \delta\mu.$$

En un point de la surface S , la quantité $\frac{\partial\Delta(s_1, s_2, \Pi, T)}{\partial T}$ est positive ou négative, selon que la solubilité du sel double en solution saturée absorbe ou dégage de la chaleur.

Pour fixer les idées, supposons, ce qui est le cas le plus fréquent, que la solubilité du sel double absorbe de la chaleur; nous aurons alors

$$\frac{\partial\Delta(s_1, s_2, \Pi, T)}{\partial T} > 0.$$

en tout point de la surface S ; lorsqu'une parallèle à l'axe OT rencontre la surface S , elle passe de la région de l'espace qui correspond à la formation du sel double à la région de l'espace qui correspond à la dissolution du sel double.

Soient T, T' , deux températures voisines, la seconde plus élevée que la première ; soient C, C' , les projections sur un même plan s_1Os_2 (fig. 25) des courbes isothermes de solubilité relatives à ces deux températures T, T' ; le théorème précédent entraîne visiblement le suivant :

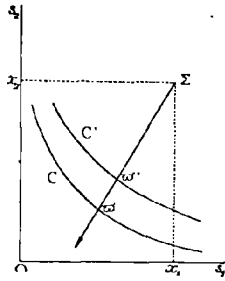


FIG. 25.

Tout rayon vecteur issu du point Σ rencontre la courbe C avant de rencontrer la courbe C' .

Ce théorème, comme le précédent, devrait être renversé si la dissolution du sel double en solution saturée entraînait un dégagement de chaleur.

§ 2. — *Étude d'une dissolution qui peut fournir deux sels doubles distincts.*

Supposons maintenant que la dissolution étudiée puisse fournir deux sels doubles distincts S, S' ; le sel double S est formé par l'union de nombres n_0, n_1, n_2 , de molécules des corps 0, 1, 2 ; le sel double S' est formé par l'union de nombres n'_0, n'_1, n'_2 de molécules des mêmes corps. Sous la pression constante Π , à la température T , l'unité de masse du premier sel admet pour potentiel thermodynamique $G(\Pi, T)$; l'unité de masse du second sel admet pour potentiel thermodynamique $G'(\Pi, T)$.

Posons

$$(13) \quad \Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = (n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G (\Pi, T) \\ - n_0 \varpi_0 f_0 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_1 \varpi_1 f_1 (s_1, s_2, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 f_2 (s_1, s_2, \Pi, T),$$

$$(13') \quad \Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) = (n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) G' (\Pi, T) \\ - n'_0 \varpi_0 f'_0 (s_1, s_2, \Pi, T) - n'_1 \varpi_1 f'_1 (s_1, s_2, \Pi, T) - n'_2 \varpi_2 f'_2 (s_1, s_2, \Pi, T).$$

Considérons, en premier lieu, un système qui renferme les deux sels doubles en présence de dissolution. Il est aisé de prouver que, pour qu'un semblable système soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait à la fois les deux équations

$$(11 \text{ bis}) \quad \Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = 0, \\ (11' \text{ bis}) \quad \Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) = 0.$$

Supposons la pression Π maintenue invariable; faisons usage du mode de représentation introduit par M. Schreinemakers et nous arriverons au résultat suivant:

Pour qu'un système qui renferme à la fois de la dissolution et les deux sels doubles S, S' soit en équilibre, il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système soit sur la ligne [S, S'], le long de laquelle se coupent les deux surfaces de solubilité S et S' des deux sels S et S'.

Les équations de la ligne [S, S'] sont

$$(18) \quad \begin{cases} \Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = 0, \\ \Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Considérons, en second lieu, un système qui renferme de la dissolution, le premier sel double S, mais point le second sel double S'.

Pour qu'un semblable système soit en équilibre, il faut, en premier lieu, que la dissolution soit saturée du sel double S, ce qui donne l'égalité

$$(11 \text{ bis}) \quad \Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = 0.$$

Mais cela ne suffit pas; il faut encore que la dissolution ne puisse abandonner une certaine masse de sel S' à l'état solide, ce qu'exprime la condition

$$\Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) \cong 0.$$

Si le point figuratif n'est pas sur la ligne [S, S'], le signe d'égalité est, dans cette dernière condition, incompatible avec l'égalité (11 bis), et

cette dernière condition peut être réduite à l'inégalité

$$(9' \text{ bis}) \quad \Delta'(s_1, s_2, \Pi, T) > 0.$$

Pour l'équilibre d'un système qui renferme de la dissolution, le sel double S, mais point le sel double S', il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système se trouve en la région, bornée à la ligne [S,S'], de la surface S, où $\Delta'(s_1, s_2, \Pi, T)$ est positif.

Supposons que le sel S' se dissolve avec absorption de chaleur et faisons usage d'une proposition démontrée au paragraphe précédent; nous pourrons énoncer le théorème suivant :

Pour qu'il y ait équilibre, à la température T, entre la dissolution et le sel double S, sans sel double S', il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système se trouve sur la portion [C,C']C₁ de l'isotherme CC₁ relative au sel S qu'un rayon vecteur $\Sigma'V'$, issu du point figuratif Σ' du sel S', rencontre après avoir rencontré l'isotherme C'C₁ relative au sel S' (fig. 26).

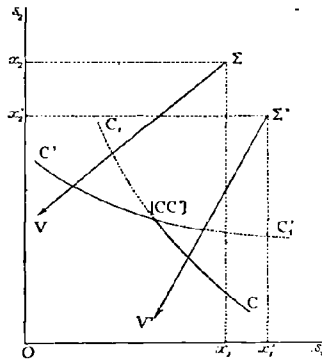


FIG. 26.

On démontrerait de même que, pour l'équilibre d'un système qui renferme de la dissolution, le sel double S', mais point le sel double S, il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système se trouve en la région, bornée à la ligne [S,S'], de la surface S', où $\Delta(s_1, s_2, \Pi, T)$ est positif.

Si nous supposons que le sel double S se dissolve avec absorption de chaleur, cette proposition équivaut à la suivante :

Pour qu'il y ait équilibre, à la température T, entre la dissolution et le sel double S', sans sel double S, il faut et il suffit que le point figuratif de l'état du système se trouve sur la portion [C,C']C' de l'isotherme C'C₁,

relative au sel S' qu'un rayon vecteur ΣV , issu du point figuratif Σ du sel S , rencontre après avoir rencontré l'isotherme CC_1 , relative au sel S .

On peut dire que la ligne $[S, S']$ est une *ligne de transition* pour les deux sels doubles S, S' , en présence de la dissolution.

§ 3. — *Étude plus particulière de la ligne de transition $[S, S']$. — Point indifférent.*

La première question que nous examinerons, touchant la ligne de transition, est la suivante : *Les états d'équilibres représentés par les divers points de cette ligne sont-ils stables ?*

Lorsque des masses $\delta\mu, \delta\mu'$, des sels S et S' prennent naissance au sein de la dissolution, le potentiel thermodynamique du système subit un accroissement :

$$\delta\Phi = \frac{\Delta(s_1, s_2, \Pi, T)}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \delta\mu + \frac{\Delta'(s_1, s_2, \Pi, T)}{n'_0\tau'_0 + n'_1\tau'_1 + n'_2\tau'_2} \delta\mu'.$$

Comme on a, en même temps,

$$\begin{aligned} \delta s_1 &= \frac{\delta M_1 - s_1 \delta M_0}{M_0} = \frac{n_0\tau_0 s_1 - n_1\tau_1}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \frac{\delta\mu}{M_0} + \frac{n'_0\tau'_0 s_1 - n'_1\tau'_1}{n'_0\tau'_0 + n'_1\tau'_1 + n'_2\tau'_2} \frac{\delta\mu'}{M_0}, \\ \delta s_2 &= \frac{\delta M_2 - s_2 \delta M_0}{M_0} = \frac{n_0\tau_0 s_2 - n_2\tau_2}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \frac{\delta\mu}{M_0} + \frac{n'_0\tau'_0 s_2 - n'_2\tau'_2}{n'_0\tau'_0 + n'_1\tau'_1 + n'_2\tau'_2} \frac{\delta\mu'}{M_0}, \end{aligned}$$

on a

$$\begin{aligned} M_0 \delta^2 \Phi &= \left[(n_0\tau_0 s_1 - n_1\tau_1) \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} + (n_0\tau_0 s_2 - n_2\tau_2) \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} \right] \frac{(\delta\mu)^2}{(n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2)^2} \\ &+ \left[(n'_0\tau'_0 s_1 - n'_1\tau'_1) \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} + (n'_0\tau'_0 s_2 - n'_2\tau'_2) \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \right] \frac{(\delta\mu')^2}{(n'_0\tau'_0 + n'_1\tau'_1 + n'_2\tau'_2)^2} \\ &+ \left[(n_0\tau_0 s_1 - n_1\tau_1) \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} + (n_0\tau_0 s_2 - n_2\tau_2) \frac{\partial \Delta}{\partial s_0} \right. \\ &\quad \left. + (n'_0\tau'_0 s_1 - n'_1\tau'_1) \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} + (n'_0\tau'_0 s_2 - n'_2\tau'_2) \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \right] \\ &\quad \times \frac{\delta\mu \delta\mu'}{(n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2) (n'_0\tau'_0 + n'_1\tau'_1 + n'_2\tau'_2)}. \end{aligned}$$

Mais les égalités (6) et (13) donnent

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} &= (n_0 \varpi_0 s_1 - n_1 \varpi_1) \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + (n_0 \varpi_0 s_2 - n_2 \varpi_2) \frac{\partial f_2}{\partial s_1}, \\ \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} &= (n_0 \varpi_0 s_1 - n_1 \varpi_1) \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + (n_0 \varpi_0 s_2 - n_2 \varpi_2) \frac{\partial f_2}{\partial s_2}, \\ \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} &= (n'_0 \varpi_0 s_1 - n'_1 \varpi_1) \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + (n'_0 \varpi_0 s_2 - n'_2 \varpi_2) \frac{\partial f_2}{\partial s_1}, \\ \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} &= (n'_0 \varpi_0 s_1 - n'_1 \varpi_1) \frac{\partial f_1}{\partial s_2} + (n'_0 \varpi_0 s_2 - n'_2 \varpi_2) \frac{\partial f_2}{\partial s_2}. \end{aligned} \right.$$

En vertu de ces égalités (19) et des égalités (5), l'égalité précédente devient

$$(20) \quad \delta^2 \Phi = X_1^2 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + X_2^2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} + X_1 X_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + \frac{\partial F_2}{\partial M_1} \right)$$

avec

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} X_1 &= \frac{(n_0 \varpi_0 s_1 - n_1 \varpi_1) \delta \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{(n'_0 \varpi_0 s_1 - n'_1 \varpi_1) \delta \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2}, \\ X_2 &= \frac{(n_0 \varpi_0 s_2 - n_2 \varpi_2) \delta \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{(n'_0 \varpi_0 s_2 - n'_2 \varpi_2) \delta \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2}. \end{aligned} \right.$$

Dès lors, nous savons [Livre VI, Chapitre 1, (48) et égalités (17)] qu'en général $\delta^2 \Phi$ est positif. Donc, en général, les divers points de la ligne de transition représentent des états d'équilibre stable entre la dissolution et les deux sels doubles à l'état solide.

Toutefois $\delta^2 \Phi$ sera non plus positif, mais nul, si l'on a

$$\frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2} = \frac{0}{M_0}$$

ou bien

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} (n_0 \varpi_0 s_1 - n_1 \varpi_1) \frac{\delta \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + (n'_0 \varpi_0 s_1 - n'_1 \varpi_1) \frac{\delta \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} &= 0, \\ (n_0 \varpi_0 s_2 - n_2 \varpi_2) \frac{\delta \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + (n'_0 \varpi_0 s_2 - n'_2 \varpi_2) \frac{\delta \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} &= 0. \end{aligned} \right.$$

Pour qu'il existe un système de valeurs de

$$\frac{\delta \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}, \quad \frac{\delta \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2},$$

qui vérifient les égalités (22), il faut et il suffit que l'on ait l'égalité

$$(23) \quad \begin{vmatrix} (n_0\varpi_0s_1 - n_1\varpi_1) & (n'_0\varpi_0s_1 - n'_1\varpi_1) \\ (n_0\varpi_0s_2 - n_2\varpi_2) & (n'_0\varpi_0s_2 - n'_2\varpi_2) \end{vmatrix} = 0,$$

que l'on peut encore écrire

$$(24) \quad n_0\varpi_0n'_0\varpi_0 [(s_1 - x_1)(s_2 - x'_2) - (s_1 - x'_1)(s_2 - x_2)] = 0.$$

Cette égalité signifie que le point considéré de la ligne de transition [S, S'] est le point commun I à cette ligne et au plan, parallèle à OT, mené par les lignes

$$\begin{cases} s_1 = x_1, & s_1 = x'_1, \\ s_2 = x_2, & s_2 = x'_2 \end{cases}$$

ou $\Sigma\Sigma_1, \Sigma\Sigma'_1$, représentatives de la constitution des deux sels doubles.

Si l'on projette la ligne [S, S'] en $[s, s']$ sur le plan s_1Os_2 (fig. 27), le point I se projettera au point J, commun à la ligne $[s, s']$ et à la droite $\Sigma\Sigma'$.

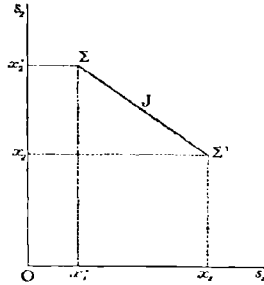


FIG. 27.

Précisons le sens de ce point I, et, dans ce but, précisons le sens du plan $\Sigma\Sigma'\Sigma_1\Sigma'_1$.

Supposons qu'une masse μ du sel S et d'une masse μ' du sel S' éprouvent une fusion aqueuse; supposons que cette fusion aqueuse fournisse une dissolution contenant des masses M_0, M_1, M_2 , des corps 0, 1, 2; nous aurons

$$(25) \quad \begin{cases} M_0 = \frac{n_0\varpi_0\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} + \frac{n'_0\varpi_0\mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2}, \\ M_1 = \frac{n_1\varpi_1\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} + \frac{n'_1\varpi_1\mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2}, \\ M_2 = \frac{n_2\varpi_2\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} + \frac{n'_2\varpi_2\mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2}. \end{cases}$$

Si l'on désigne par σ_1, σ_2 , les concentrations de la dissolution obtenue, on aura

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{(n_0\tau_0\sigma_1 - n_1\tau_1)\mu}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{(n'_0\tau_0\sigma_1 - n'_1\tau_1)\mu'}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} &= 0, \\ \frac{(n_0\tau_0\sigma_2 - n_2\tau_2)\mu}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{(n'_0\tau_0\sigma_2 - n'_2\tau_2)\mu'}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} &= 0. \end{aligned} \right.$$

Le point (T, σ_1, σ_2), où T est quelconque et où σ_1, σ_2 sont donnés par les équations (26), se trouve donc sur le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$ que représente l'équation (23).

De plus, les masses μ, μ' , étant toutes deux positives, les quantités

$$n_0\tau_0\sigma_1 - n_1\tau_1, \quad n'_0\tau_0\sigma_1 - n'_1\tau_1$$

sont de signes contraires, et il en est de même des quantités

$$n_0\tau_0\sigma_2 - n_2\tau_2, \quad n'_0\tau_0\sigma_2 - n'_2\tau_2.$$

Le point (T, σ_1, σ_2) se trouve donc, sur le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$, entre les deux lignes parallèles $\Sigma\Sigma_1, \Sigma'_1$.

Donc, la partie du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$ qui se trouve comprise entre les deux parallèles $\Sigma\Sigma_1, \Sigma'_1$ est le lieu des points figuratifs des dissolutions qui peuvent être censées formées par la fusion aqueuse totale d'un mélange des deux sels doubles, ou, en d'autres termes, des dissolutions dont la prise en masse n'est pas contradictoire.

Projetés sur le plan s_1Os_2 , les points en question décrivent la partie de la droite $\Sigma\Sigma'$ qui est entre les points Σ, Σ' .

Imaginons maintenant qu'une fusion aqueuse partielle transforme une masse μ du sel S en une masse μ' du sel S' et une dissolution renfermant des masses M_0, M_1, M_2 des corps 0, 1, 2; on aura

$$\begin{aligned} \frac{n_0\tau_0\mu}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} &= M_0 + \frac{n'_0\tau_0\mu'}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2}, \\ \frac{-n_1\tau_1\mu}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} &= M_1 + \frac{n_1\tau_1\mu'}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2}, \\ \frac{n_2\tau_2\mu}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} &= M_2 + \frac{n'_2\tau_2\mu'}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2}. \end{aligned}$$

Ces équations deviendront identiques aux équations (25), si, dans ces dernières, on convient de regarder la masse μ' comme négative.

Les concentrations σ_1, σ_2 , de la dissolution obtenue vérifieront encore les équations (26), et le point (T, σ_1, σ_2) se trouvera sur le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$.

De plus, on voit sans peine, au moyen des égalités (26), que les deux quantités

$$n_0\varpi_0\sigma_1 - n_1\varpi_1, \quad n'_0\varpi_0\sigma_1 - n'_1\varpi_1$$

sont ici de même signe, et qu'il en est de même des quantités

$$n_0\varpi_0\sigma_2 - n_2\varpi_2, \quad n'_0\varpi_0\sigma_2 - n'_2\varpi_2.$$

Le point (T, σ_1, σ_2) est donc sur le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$, en dehors de l'espace compris entre les parallèles $\Sigma\Sigma_1, \Sigma'\Sigma'_1$.

Enfin les équations (25) et (26) donnent

$$\frac{n_0\varpi_0\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} (x'_1 - x_1) + M_0 (\sigma_1 - x'_1) = 0,$$

$$\frac{n_0\varpi_0\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} (x'_2 - x_2) + M_0 (\sigma_2 - x'_2) = 0.$$

Les masses μ et M_0 étant positives, on voit que $(\sigma_1 - x'_1)$ [et, par conséquent, $(\sigma_1 - x_1)$] sont de signe contraire à $(x'_1 - x_1)$; que $(\sigma_2 - x'_2)$ [et, par conséquent, $(\sigma_2 - x_2)$] sont de signe contraire à $(x'_2 - x_2)$; donc le point (T, σ_1, σ_2) est au-delà de la ligne $\Sigma\Sigma_1$.

D'où la proposition suivante :

Les points situés sur le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$, en dehors de l'espace compris entre les lignes $\Sigma\Sigma_1, \Sigma'\Sigma'_1$, et au-delà de la ligne $\Sigma\Sigma_1$, figurent les dissolutions qui peuvent être engendrées par une fusion aqueuse partielle du sel S, accompagnée d'une précipitation de sel S' à l'état solide.

Les projections de ces points sur le plan s_1Os_2 sont les points de la droite $\Sigma\Sigma'$ qui se trouvent en dehors de l'intervalle $\Sigma\Sigma'$ et au-delà du point Σ .

On démontrerait de même que :

Les points situés sur le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$, en dehors de l'espace compris entre les lignes $\Sigma\Sigma_1, \Sigma'\Sigma'_1$, et au-delà de la ligne $\Sigma'\Sigma'_1$, figurent les dissolutions qui peuvent être engendrées par fusion aqueuse partielle du sel S', avec précipitation d'une certaine masse du sel S.

Les projections de ces points sur le plan s_1Os_2 sont sur la droite $\Sigma\Sigma'$, en dehors de l'intervalle $\Sigma\Sigma'$, et au-delà du point Σ' .

Dans ce cas, les équations (25) et (26) demeurent valables, à la condition de donner une valeur négative à μ et une valeur positive à μ' .

En résumé, le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$ est le lieu des points dont chacun figure une dissolution de constitution telle que le système formé des deux sels solides et de cette dissolution puisse éprouver une modification virtuelle

(fusion aqueuse totale ou partielle et opération inverse) qui laisse invariable la composition de la dissolution.

Les variations $\delta\mu$, $\delta\mu'$, des masses des deux sels, en une semblable modification virtuelle, sont liées aux concentrations de la dissolution par les égalités (22).

Dès lors, le point I est le point de la ligne de transition où le système formé de la dissolution et des deux sels doubles peut éprouver une modification virtuelle qui laisse invariable la composition de la dissolution; une telle modification virtuelle est précisément celle qui vérifie les égalités (22).

Lorsque l'état du système formé par la dissolution et les deux sels doubles solides est représenté par le point I, il n'est pas certain, par ce qui précède, que l'équilibre du système soit stable pour les modifications virtuelles qui vérifient les égalités (22); ce que nous venons de dire montre directement que l'équilibre du système est alors indifférent.

Nous donnerons au point I le nom de *point indifférent*; nous donnerons le même nom au point J, projection du point I sur le plan s_1Os_2 .

Le point indifférent joue un rôle essentiel dans la réponse à la question suivante : *A quelles conditions un mélange des deux sels doubles, pris à l'état solide, demeure-t-il en équilibre, sans éprouver la fusion aqueuse ?*

Imaginons que de petites masses μ , μ' , des deux sels S, S', qui forment ce mélange, entrent en fusion aqueuse totale ou partielle; elles fourniront une masse ($\mu + \mu'$) d'une dissolution dont les concentrations σ_1 , σ_2 , seront données par les égalités (26); le potentiel thermodynamique du système éprouvera, comme on le voit aisément, un accroissement

$$\begin{aligned} \delta\Phi = & \left(\frac{n_0\varpi_0\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} + \frac{n'_0\varpi_0\mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \right) f_0(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T) \\ & + \left(\frac{n_1\varpi_1\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} + \frac{n'_1\varpi_1\mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \right) f_1(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T) \\ & + \left(\frac{n_2\varpi_2\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} + \frac{n'_2\varpi_2\mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2} \right) f_2(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T). \\ & - \mu G(\Pi, T) - \mu' G'(\Pi, T). \end{aligned}$$

Les égalités (43) et (43') transforment cette égalité en

$$(27) \quad \delta\Phi = - \frac{\Delta(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T) \mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} - \frac{\Delta'(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T) \mu'}{n'_0\varpi_0 + n'_1\varpi_1 + n'_2\varpi_2}.$$

Dès lors, on voit que, pour que les deux sels doubles soient en équilibre

sous la pression Π , à la température T , il faut et il suffit que tout système de valeurs de μ , μ' , qui correspond à une fusion aqueuse totale ou partielle, vérifie la condition

$$(28) \quad \frac{\Delta(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T) \mu}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} + \frac{\Delta'(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T) \mu'}{n'_0 \tau_0 + n'_1 \tau_1 + n'_2 \tau_2} \leq 0,$$

où σ_1 , σ_2 , sont liés à μ , μ' , par les égalités (26).

Si la fusion aqueuse que le mélange des deux sels est censée éprouver est une fusion totale, les masses μ et μ' sont toutes deux positives; si, au contraire, cette fusion aqueuse n'est que partielle, l'une ou l'autre des deux masses μ et μ' est négative; en tous cas, les masses \mathfrak{N} de la dissolution formée est positive, et cette masse a pour valeur

$$\mathfrak{N} = \mu + \mu'.$$

Si l'on pose

$$\frac{\mu'}{\mu} = \xi,$$

on aura

$$\mu = \frac{\mathfrak{N}}{1 + \xi}, \quad \mu' = \frac{\xi \mathfrak{N}}{1 + \xi}$$

et la condition (28) pourra s'énoncer ainsi:

Quel que soit ξ , on a

$$(28 \text{ bis}) \quad \frac{\Lambda(\xi)}{1 + \xi} \leq 0,$$

$\Lambda(\xi)$ étant donné par la formule

$$(29) \quad \Lambda(\xi) = \frac{\Delta(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T)}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} + \frac{\Delta'(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T)}{n'_0 \tau_0 + n'_1 \tau_1 + n'_2 \tau_2} \xi,$$

et $\sigma_1(\xi)$, $\sigma_2(\xi)$ étant deux fonctions de ξ données par les égalités

$$(26 \text{ bis}) \quad \begin{cases} \frac{n_0 \tau_0 \sigma_1 - n_1 \tau_1}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} + \frac{n'_0 \tau_0 \sigma_1 - n'_1 \tau_1}{n'_0 \tau_0 + n'_1 \tau_1 + n'_2 \tau_2} \xi = 0, \\ \frac{n_0 \tau_0 \sigma_2 - n_2 \tau_2}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} + \frac{n'_0 \tau_0 \sigma_2 - n'_2 \tau_2}{n'_0 \tau_0 + n'_1 \tau_1 + n'_2 \tau_2} \xi = 0. \end{cases}$$

Formons $\frac{d\Lambda(\xi)}{d\xi}$, $\frac{d^2\Lambda(\xi)}{d\xi^2}$.

L'égalité (29) nous donne

$$\frac{d\Lambda(\xi)}{d\xi} = \frac{\Delta'(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T)}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} + \left(\frac{\frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1}}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{\xi \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1}}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \right) \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \left(\frac{\frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2}}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{\xi \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2}}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \right) \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi}.$$

En vertu des égalités (19), cette égalité devient

$$\frac{d\Lambda(\xi)}{d\xi} = \frac{\Delta'(\sigma_1, \sigma_2, \Pi, T)}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} + \left[\left(\frac{n_0\omega_0\sigma_1 - n_1\omega_1}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0\sigma_1 - n'_1\omega_1}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right) \frac{df_1}{d\sigma_1} + \left(\frac{n_0\omega_0\sigma_2 - n_2\omega_2}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0\sigma_2 - n'_2\omega_2}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right) \frac{df_2}{d\sigma_2} \right] \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \left[\left(\frac{n_0\omega_0\sigma_1 - n_1\omega_1}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0\sigma_1 - n'_1\omega_1}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right) \frac{df_1}{d\sigma_2} + \left(\frac{n_0\omega_0\sigma_2 - n_2\omega_2}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0\sigma_2 - n'_2\omega_2}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right) \frac{df_2}{d\sigma_2} \right] \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi}.$$

En vertu des égalités (26 bis), cette égalité se réduit à

$$(30) \quad \frac{d\Lambda(\xi)}{d\xi} = \frac{\Delta'(\sigma_1, \sigma_2, \omega, T)}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2}.$$

Cette égalité nous donne

$$(31) \quad \frac{d^2\Lambda(\xi)}{d\xi^2} = \frac{1}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \left[\frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \right].$$

Mais les égalités (26 bis) donnent

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{n_0\omega_0}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right] \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} \\ & \qquad \qquad \qquad = - \frac{n'_0\omega_0\sigma_1 - n'_1\omega_1}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2}, \\ & \left[\frac{n_0\omega_0}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right] \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \\ & \qquad \qquad \qquad = - \frac{n'_0\omega_0\sigma_2 - n'_2\omega_2}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2}. \end{aligned} \right.$$

En vertu des égalités (19) et (32), l'égalité (31) devient

$$(33) \quad (n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2)^2 \left[\frac{n_0\omega_0}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi \right] \frac{d^2\Lambda(\xi)}{d\xi^2} \\ = - \left[(n'_0\omega_0\sigma_1 - n'_1\omega_1)^2 \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_1} + (n'_0\omega_0\sigma_1 - n'_1\omega_1)(n'_0\omega_0\sigma_2 - n'_2\omega_2) \left(\frac{\partial f_2}{\partial \sigma_1} + \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_2} \right) \right. \\ \left. + (n'_0\omega_0\sigma_2 - n'_2\omega_2)^2 \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_2} \right].$$

On sait [Livre VI, Chapitre 1, (18) et égalités (17)] que le second membre de cette égalité (33) est assurément négatif. Quel est, au premier membre le signe du coefficient de $\frac{d^2\Lambda(\xi)}{d\xi^2}$? Si l'on remarque que

$$\mu = \frac{\partial \mathcal{K}}{1 + \xi}, \quad \mu' = \frac{\xi \partial \mathcal{K}}{1 + \xi}, \quad \frac{M_0}{\partial \mathcal{K}} = \frac{1}{1 + \sigma_1 + \sigma_2},$$

on voit que la première égalité (25) peut s'écrire :

$$(34) \quad \frac{n_0\omega_0}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{n'_0\omega_0}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \xi = \frac{1 + \xi}{1 + \sigma_1 + \sigma_2}.$$

L'égalité (33) conduit donc à ce résultat :

$$\frac{d^2\Lambda(\xi)}{d\xi^2} \text{ est toujours de signe contraire à } (1 + \xi).$$

Ainsi, lorsque l'on a

$$\frac{d\Lambda(\xi)}{d\xi} = 0,$$

ou, ce qui revient au même, d'après l'égalité (30),

$$(35) \quad \Delta'[\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T] = 0,$$

la fonction $\Lambda(\xi)$ est maximum si $(1 + \xi)$ est positif, et minimum si $(1 + \xi)$ est négatif. Dès lors, pour que la condition (28 bis) soit vérifiée quel que soit ξ , il faut et il suffit que l'on ait

$$(36) \quad (1 + \xi) \Lambda(\xi) \leq 0,$$

lorsque ξ vérifie l'égalité (35).

Si l'on se reporte à l'expression (29) de $\Lambda(\xi)$, on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante :

Pour que le mélange des deux sels solides soit en équilibre sous la

pression Π , à la température T , il faut et il suffit que l'on ait la condition

$$(37) \quad (1 + \xi) \Delta [\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T] \leq 0,$$

lorsque l'égalité (35) est vérifiée.

Et, d'abord, peut-on avoir à la fois les deux égalités

$$(38) \quad \Delta [\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T] = 0,$$

$$(35) \quad \Delta' [\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T] = 0?$$

Si l'on se souvient que le point $[\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), T]$ appartient, quel que soit ξ , au plan $\Sigma_1 \Sigma_2 \Sigma_1'$, et si l'on compare les égalités (35) et (38) aux égalités (18), on voit que les égalités (35) et (38) exigeraient que le point $[\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), T]$ soit le point indifférent I.

De là, deux conséquences :

1° Si la température T n'est pas la température Θ à laquelle correspond le point indifférent I, la condition (37) peut être remplacée par la condition

$$(39) \quad (1 + \xi) \Delta [\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T] < 0.$$

2° On peut regarder l'équation

$$(35) \quad \Delta' [\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T] = 0,$$

où Π est maintenu constant, comme définissant ξ en fonction de T , $\xi = \xi(T)$; l'expression

$$\Delta [\sigma_1(\xi), \sigma_2(\xi), \Pi, T]$$

devient alors une fonction continue de T , $\delta(T)$, qui ne change de signe qu'en passant par 0, au moment où $T = \Theta$.

Cherchons le signe de $\frac{d\delta(T)}{dT}$.

Nous avons

$$\frac{d\delta(T)}{dT} = \frac{\partial \Delta}{\partial T} + \left[\frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2} \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \right] \frac{d\xi(T)}{dT},$$

tandis que l'équation (35), qui définit $\xi(T)$, donne

$$0 = \frac{\partial \Delta'}{\partial T} + \left[\frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \right] \frac{d\xi(T)}{dT}.$$

Nous avons donc

$$(40) \quad \begin{aligned} & \left[\frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \right]_{T=\Theta} \frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta} \\ &= \left[\frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \right]_{T=\Theta} \frac{\partial \Delta(\Theta)}{\partial \Theta} \\ &- \left[\frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1(\xi)}{d\xi} + \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2} \frac{d\sigma_2(\xi)}{d\xi} \right]_{T=\Theta} \frac{\partial \Delta'(\Theta)}{\partial \Theta}. \end{aligned}$$

D'après l'égalité (31), le coefficient de $\frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta}$, au premier membre de l'égalité (40), est la valeur prise, pour $T = \Theta$, par

$$(n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) \frac{d^2 \Lambda(\xi)}{d\xi^2};$$

c'est donc une quantité de signe contraire à $[1 + \xi(\Theta)]$; et le signe de $\frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta}$ sera connu si l'on connaît le signe du second membre de l'égalité (40).

Les égalités (32) donnent, d'ailleurs, au second membre de l'égalité (40), la forme

$$\begin{aligned} & -1 \\ & \frac{n_0 \varpi_0}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_0 \varpi_0}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \xi(\Theta) \\ \times & \left[\left(\frac{n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_1 \varpi_1}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} + \frac{n'_0 \varpi_0 \sigma_2 - n'_2 \varpi_2}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} \right)_{T=\Theta} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} \right. \\ & \left. - \left(\frac{n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_1 \varpi_1}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1} + \frac{n'_0 \varpi_0 \sigma_2 - n'_2 \varpi_2}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2} \right)_{T=\Theta} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta} \right]. \end{aligned}$$

Les égalités (19) transforment cette expression en la suivante

$$\begin{aligned} & -1 \\ & \frac{n_0 \varpi_0}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_0 \varpi_0}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \xi(\Theta) \\ \times & \left\{ \left[\frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_1 \varpi_1)^2}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_1} + \frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_2 - n'_2 \varpi_2)^2}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_1 \varpi_1)(n'_0 \varpi_0 \sigma_2 - n'_2 \varpi_2)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \left(\frac{\partial f_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_1} \right) \right]_{T=\Theta} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} \right. \\ & - \left[\frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_1 \varpi_1)(n_0 \varpi_0 \sigma_1 - n_1 \varpi_1)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_1} + \frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_2 - n'_2 \varpi_2)(n_0 \varpi_0 \sigma_2 - n_2 \varpi_2)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_2} \right. \\ & \left. + \frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_1 \varpi_1)(n_0 \varpi_0 \sigma_2 - n_2 \varpi_2)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_1} \right. \\ & \left. \left. + \frac{(n'_0 \varpi_0 \sigma_1 - n'_2 \varpi_2)(n_0 \varpi_0 \sigma_1 - n_1 \varpi_1)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_2} \right]_{T=\Theta} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta} \right\}. \end{aligned}$$

Les égalités (26 bis) donnent à cette expression la forme

$$(41) \quad \frac{-1}{n_0\tau_0(n_0'\tau_0 + n_1'\tau_1 + n_2'\tau_2) + n_0'\tau_0(n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2)} \xi(\Theta) \\ \times \left[X_1^2 \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_1} + X_1 X_2 \left(\frac{\partial f_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_1} \right) + X_2^2 \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_2} \right]_{T=\Theta} \\ \times \left(\frac{1}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} + \frac{\xi}{n_0'\tau_0 + n_1'\tau_1 + n_2'\tau_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta} \right),$$

avec

$$X_1 = n_0'\tau_0\sigma_1 - n_1'\tau_1, \\ X_2 = n_0'\tau_0\sigma_2 - n_2'\tau_2.$$

On a assurément [Livre VI, Chapitre 1, (18) et égalités (17)]

$$X_1^2 \frac{\partial f_1}{\partial \sigma_1} + X_1 X_2 \left(\frac{\partial f_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_1} \right) + X_2^2 \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_2} > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (34), montre que l'expression (41), qui est le second membre de l'égalité (40), a le signe de

$$- [1 + \xi(\Theta)] \left(\frac{1}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} + \frac{\xi(\Theta)}{n_0'\tau_0 + n_1'\tau_1 + n_2'\tau_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta} \right).$$

D'ailleurs, le premier membre de l'égalité (40) a, nous l'avons vu, le signe de

$$- [1 + \xi(\Theta)] \frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta}.$$

Donc $\frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta}$ a le signe de l'expression

$$(42) \quad \frac{1}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} + \frac{\xi(\Theta)}{n_0'\tau_0 + n_1'\tau_1 + n_2'\tau_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta}.$$

Cette expression (42) a un sens facile à interpréter :

Un système formé des deux sels doubles et de la dissolution, pris dans l'état que représente le point indifférent I, peut être le siège d'une fusion aqueuse, totale ou partielle, qui laisse invariables les concentrations de la dissolution; si μ est la masse du sel S qui entre en dissolution durant cette fusion, $\mu' = \xi(\Theta) \mu$ est la masse du sel S' qui entre, en même temps, en dissolution; si la fusion aqueuse est totale, les deux masses μ et μ' sont positives; si la fusion aqueuse n'est que partielle, les deux masses μ , μ' sont de signes contraires; mais, en tout cas, la masse $\mu\kappa = \mu + \mu'$ de dissolution formée est positive.

La fusion aqueuse dont il s'agit dégage une quantité de chaleur

$$dQ = - \mathfrak{R} d\mathfrak{N}.$$

D'ailleurs, le phénomène est réversible; la quantité de chaleur qu'il dégage a pour valeur

$$dQ = \frac{\Theta}{E} \delta \frac{\partial \Phi}{\partial \Theta}$$

ou bien

$$\begin{aligned} dQ &= - \frac{\Theta}{E} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} \frac{\mu}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} + \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta'} \frac{\mu'}{n'_0 \tau'_0 + n'_1 \tau'_1 + n'_2 \tau'_2} \right) \\ &= - \frac{\Theta}{E [1 + \xi(\Theta)]} \left(\frac{1}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} + \frac{\xi(\Theta)}{n'_0 \tau'_0 + n'_1 \tau'_1 + n'_2 \tau'_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta'} \right) d\mathfrak{N}. \end{aligned}$$

On a donc

$$(43) \quad \mathfrak{R} = \frac{\Theta}{E [1 + \xi(\Theta)]} \left(\frac{1}{n_0 \tau_0 + n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2} \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} + \frac{\xi(\Theta)}{n'_0 \tau'_0 + n'_1 \tau'_1 + n'_2 \tau'_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta'} \right).$$

D'après cette égalité (43), l'expression (42) a le signe de

$$[1 + \xi(\Theta)] \mathfrak{R},$$

et il en est de même de $\frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta}$.

Dans tous les cas connus, la fusion aqueuse, totale ou partielle, au sein d'un mélange de deux sels doubles, est un phénomène qui absorbe de la chaleur; on peut donc regarder comme une LOI EXPÉRIMENTALE l'inégalité

$$(44) \quad \mathfrak{R} > 0.$$

Dès lors, on voit que $\frac{d\delta(\Theta)}{d\Theta}$ a le signe de $[1 + \xi(\Theta)]$.

On en tire la conclusion suivante :

Aux températures T , supérieures à la température Θ du point indifférent I , la fonction $\delta(T)$ a le signe de $[1 + \xi(\Theta)]$; aux températures T , inférieures à Θ , elle a le signe contraire. Si nous considérons seulement des températures T assez voisines de Θ pour que $[1 + \xi(T)]$ ait le même signe que $[1 + \xi(\Theta)]$, nous pourrions dire qu'aux températures supérieures à Θ , $\delta(T)$ a le signe de $[1 + \xi(T)]$, et le signe contraire aux températures inférieures à Θ .

Lors donc que l'on suppose l'égalité (35) vérifiée, c'est aux tempéra-

tures T, inférieures à Θ , mais à celles-là seulement, que l'inégalité(39) est vérifiée. D'où la proposition suivante :

Aux températures inférieures à la température Θ du point indifférent I, un mélange des deux sels doubles solides demeure à l'état d'équilibre; aux températures supérieures à Θ , ce mélange subit une fusion aqueuse, totale ou partielle. La température Θ est le POINT DE FUSION AQUEUSE d'un mélange des deux sels doubles.

Nous allons revenir maintenant aux propriétés de la ligne limite, chercher si cette ligne offre des points correspondants à la température T et quel est le nombre de ces points.

La ligne limite [S, S'] étant représentée par les équations

$$(18) \quad \begin{cases} \Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = 0, \\ \Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) = 0, \end{cases}$$

nous allons supposer la température T, ainsi que la pression Π , maintenues constantes, considérer l'ensemble des points qui vérifient l'équation

$$(11' \text{ bis}) \quad \Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) = 0,$$

c'est-à-dire suivre l'isotherme de solubilité C', relative à la température T, du sel S', et étudier les variations de la fonction $\Delta (s_1, s_2, \Pi, T)$ le long de cette courbe.

Pour tout déplacement infiniment petit, le long de la courbe C', on a, en vertu de l'égalité (11' bis),

$$(45) \quad \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} ds_2 = 0,$$

$$(46) \quad \frac{\partial^2 \Delta'}{\partial s_1^2} (ds_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Delta'}{\partial s_1 \partial s_2} ds_1 ds_2 + \frac{\partial^2 \Delta'}{\partial s_2^2} (ds_2)^2 + \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} d^2 s_1 + \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} d^2 s_2 = 0.$$

D'autre part, on a

$$(47) \quad d\Delta = \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} ds_2,$$

$$(48) \quad d^2 \Delta = \frac{\partial^2 \Delta}{\partial s_1^2} (ds_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Delta}{\partial s_1 \partial s_2} ds_1 ds_2 + \frac{\partial^2 \Delta}{\partial s_2^2} (ds_2)^2 + \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} d^2 s_1 + \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} d^2 s_2.$$

En premier lieu, pour qu'en un point de l'isotherme C', Δ ait une

valeur maximum ou minimum, il faut que l'on ait

$$d\Delta = 0$$

ou bien

$$\frac{\partial \Delta}{\partial s_1} ds_1 + \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} ds_2 = 0.$$

Pour que cette équation et l'équation (45) soient simultanément vérifiées par un système de valeurs non identiquement nulles de ds_1 , ds_2 , il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} & \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} \\ \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} & \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \end{vmatrix} = 0.$$

En vertu des égalités (19), cette équation peut s'écrire, toutes réductions faites,

$$(49) \quad \begin{vmatrix} n_0 \tau_0 s_1 - n_1 \tau_1 & n_0 \tau_0 s_2 - n_2 \tau_2 \\ n'_0 \tau_0 s_1 - n'_1 \tau_1 & n'_0 \tau_0 s_2 - n'_2 \tau_2 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial s_1} & \frac{\partial f_1}{\partial s_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial s_1} & \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \end{vmatrix} = 0.$$

Mais nous savons que la forme quadratique en X_1 , X_2 ,

$$X_1^2 \frac{\partial f_1}{\partial s_1} + X_1 X_2 \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) + X_2^2 \frac{\partial f_2}{\partial s_2}$$

est, quels que soient s_1 , s_2 , une forme définie positive. On a donc, quels que soient s_1 , s_2 ,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial s_1} & \frac{\partial f_1}{\partial s_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial s_1} & \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \end{vmatrix} < 0,$$

et l'égalité (49) entraîne l'égalité

$$(23) \quad \begin{vmatrix} n_0 \tau_0 s_1 - n_1 \tau_1 & n_0 \tau_0 s_2 - n_2 \tau_2 \\ n'_0 \tau_0 s_1 - n'_1 \tau_1 & n'_0 \tau_0 s_2 - n'_2 \tau_2 \end{vmatrix} = 0,$$

qui est l'équation du plan $\Sigma \Sigma_1 \Sigma' \Sigma'_1$.

Le long de l'isotherme de solubilité C' relative au sel S', la fonction Δ

ne peut présenter de maximum ni de minimum, sinon en un point de rencontre de l'isotherme C' et du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$.

Soit R' un semblable point de rencontre ; soient σ_1, σ_2 , les valeurs de s_1, s_2 , au point R' ; soit $\xi(T)$ la valeur correspondante de la quantité ξ qui vérifie les égalités (26 bis).

Cherchons quel est, au point R', le signe $d^2\Delta$.

Les égalités (26 bis), jointes aux égalités (19), nous montrent que l'on a, au point R',

$$\frac{\frac{\partial\Delta}{\partial\sigma_1}}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{\frac{\partial\Delta'}{\partial\sigma_1}}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} \xi = 0,$$

$$\frac{\frac{\partial\Delta}{\partial\sigma_2}}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{\frac{\partial\Delta'}{\partial\sigma_2}}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} \xi = 0.$$

Moyennant ces égalités, les égalités (46) et (48) donnent, au point R',

$$\frac{d^2\Delta}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} = \frac{1}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} \left[\frac{\partial^2\Delta}{\partial\sigma_1^2} (ds_1)^2 + 2 \frac{\partial^2\Delta}{\partial\sigma_1\partial\sigma_2} ds_1 ds_2 + \frac{\partial^2\Delta}{\partial\sigma_2^2} (ds_2)^2 \right]$$

$$+ \frac{\xi}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} \left[\frac{\partial^2\Delta'}{\partial\sigma_1^2} (ds_1)^2 + 2 \frac{\partial^2\Delta'}{\partial\sigma_1\partial\sigma_2} ds_1 ds_2 + \frac{\partial^2\Delta'}{\partial\sigma_2^2} (ds_2)^2 \right].$$

En vertu des égalités (19), cette égalité devient

$$\frac{d^2\Delta}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} =$$

$$\left(\frac{n_0\tau_0\sigma_1 - n_1\tau_1}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{n'_0\tau_0\sigma_1 - n'_1\tau_1 - \xi}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} \right) \left[\frac{\partial^2 f_1}{\partial\sigma_1^2} (ds_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 f_1}{\partial\sigma_1\partial\sigma_2} ds_1 ds_2 + \frac{\partial^2 f_1}{\partial\sigma_2^2} (ds_2)^2 \right]$$

$$+ \left(\frac{n_0\tau_0\sigma_2 - n_2\tau_2}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{n'_0\tau_0\sigma_2 - n'_2\tau_2 - \xi}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} \right) \left[\frac{\partial^2 f_2}{\partial\sigma_1^2} (ds_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 f_2}{\partial\sigma_1\partial\sigma_2} ds_1 ds_2 + \frac{\partial^2 f_2}{\partial\sigma_2^2} (ds_2)^2 \right]$$

$$+ \left(\frac{n_0\tau_0}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} + \frac{n'_0\tau_0}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} \xi \right) \left[\frac{\partial f_1}{\partial\sigma_1} (ds_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial\sigma_2} + \frac{\partial f_2}{\partial\sigma_1} \right) ds_1 ds_2 + \frac{\partial f_2}{\partial\sigma_2} (ds_2)^2 \right].$$

Les égalités (26 bis) et (34) transforment cette égalité en

$$(50) \quad \frac{d^2\Delta}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} = \frac{1 + \xi(T)}{1 + \sigma_1 + \sigma_2} \left[\frac{\partial f_1}{\partial\sigma_1} (ds_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial\sigma_2} + \frac{\partial f_2}{\partial\sigma_1} \right) ds_1 ds_2 + \frac{\partial f_2}{\partial\sigma_2} (ds_2)^2 \right].$$

Or, quels que soient s_1, s_2 , la forme en X_1, X_2 ,

$$\frac{\partial f_1}{\partial s_1} X_1^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) X_1 X_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} X_2^2$$

est une forme définie positive ; on a donc

$$\frac{\partial f_1}{\partial \sigma_1} (ds_1)^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_1} \right) ds_1 ds_2 + \frac{\partial f_2}{\partial \sigma_2} (ds_2)^2 > 0$$

et l'égalité (30) nous enseigne qu'au point R' , $d^2\Delta$ a le signe de $[1 + \xi(T)]$.

D'où le théorème suivant :

Parcourons l'isotherme de solubilité C' , relative à la température T , du sel S' ; suivons les variations de la quantité Δ ; cette quantité ne peut passer par un maximum ou un minimum qu'au moment où l'isotherme C' rencontre le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$; au moment d'une pareille rencontre, Δ est minimum ou maximum, suivant que la valeur de $[1 + \xi(T)]$, qui correspond au point de rencontre R' , est positive ou négative.

Ce théorème va nous permettre de déterminer comment se comportent, au voisinage du point indifférent, les isothermes de solubilité des sels S, S' , et la ligne limite $[S, S']$.

Pour fixer les idées, supposons que l'on ait, au point indifférent,

$$(31) \quad 1 + \xi(\Theta) > 0.$$

Si $[1 + \xi(\Theta)]$ était négatif, le raisonnement qui va suivre ne subirait que des modifications de peu d'importance et aisées à apercevoir ; quant aux conclusions, elles ne seraient pas changées.

Je dis, en premier lieu, qu'à une température T_1 , voisine de la température Θ du point indifférent I , et supérieure à Θ , la ligne de transition $[S, S']$ ne présente aucun point voisin du point indifférent I .

Considérons, en effet, l'isotherme C'_1 , relative à la température T_1 , du sel S' . Cette isotherme rencontre le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$ en un certain point R'_1 , voisin du point indifférent I ; en projection sur le plan $s_1 O s_2$ (fig. 28), le point R'_1 sera sur la droite $\Sigma\Sigma'$ au voisinage du point J .

La valeur prise par $\Delta(s_1, s_2, II, T)$ au point R'_1 est la quantité que nous avons désignée par $\delta(T_1)$; elle a, nous le savons, le signe de $[1 + \xi(\Theta)]$, puisque T_1 est supérieur à Θ ; l'inégalité (31) nous enseigne donc que la fonction Δ est positive au point R'_1 .

D'autre part, la valeur prise par $[1 + \xi(T)]$ au point R'_1 diffère infiniment peu de la valeur de $[1 + \xi(\Theta)]$ au point I et est, par conséquent,

positive. La valeur prise par la fonction Δ au point R'_1 est donc un minimum parmi les valeurs qu'elle prend sur la courbe C'_1 ; lorsqu'on suit cette courbe, dans un sens ou dans l'autre, à partir du point R'_1 ,

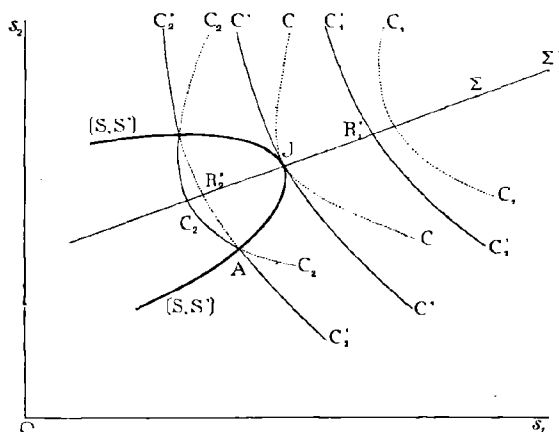


FIG. 28.

cette valeur croît et ne peut cesser de croître tant que la courbe C'_1 ne rencontre pas de nouveau le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$.

Ainsi, sur la ligne

$$\Delta'(s_1, s_2, \Pi, T_1) = 0,$$

il ne peut exister, au voisinage du point R'_1 ou du point I, aucun point où l'on ait

$$\Delta(s_1, s_2, \Pi, T_1) = 0,$$

ce qui démontre le théorème énoncé.

Ce théorème peut encore être mis sous la forme suivante :

Si la température T_1 surpasse infiniment peu la température Θ du point indifférent I, les isothermes correspondantes C_1, C'_1 , relatives aux deux sels S, S', ne se rencontrent pas au voisinage du point I.

Je dis, en second lieu, qu'à une température T_2 , voisine de la température Θ du point indifférent I, et inférieure à Θ , la ligne de transition $[S,S']$ présente deux points infiniment voisins du point I; ces deux points sont situés de part et d'autre du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$.

Supposons la température T_2 infiniment voisine de Θ ; traçons l'isotherme correspondante C'_2 relative au sel S'; cette isotherme sera infiniment voisine, dans l'espace et en projection sur le plan s_1Os_2 , de l'isotherme C' qui correspond, pour le sel S', à la température Θ .

La courbe C'_2 rencontre le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$ en un point R'_2 , qui est infiniment voisin du point indifférent I; la quantité Δ , nulle au point I, sera infiniment petite au point R'_2 et au voisinage de ce point; mais elle ne pourra être infiniment petite tout le long de la courbe C'_2 ; sans quoi, l'isotherme C' du sel S' et l'isotherme C du sel S, toutes deux relatives à la température Θ , coïncideraient dans toute leur étendue; lors donc que, sur la courbe C'_2 , on s'éloignera, dans un sens ou dans l'autre, d'une quantité finie du point R'_2 , Δ devra prendre des valeurs finies.

La valeur prise par $\Delta(s_1, s_2, \Pi, T)$ au point R'_2 est la quantité que nous avons désignée par $\delta(T_2)$; puisque T_2 est inférieur à Θ , elle est de signe contraire à $[1 + \xi(\Theta)]$; l'inégalité (51) nous enseigne donc que la quantité Δ est négative au point R'_2 .

La quantité $[1 + \xi(T_2)]$ est infiniment voisine de la quantité $[1 + \xi(\Theta)]$ et, par conséquent, positive; dès lors si, sur la courbe C'_2 , on s'éloigne du point R'_2 dans un sens ou dans l'autre, on rencontre des valeurs croissantes de Δ .

Ainsi la quantité Δ est négative et infiniment petite au point R'_2 ; si, sur la courbe C'_2 , on s'éloigne du point R'_2 dans un sens ou dans l'autre, on rencontre des valeurs de Δ qui croissent jusqu'à ce que la ligne C'_2 rencontre en un autre point le plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$; enfin lorsque, sur la ligne C'_2 , on s'éloigne de R'_2 d'une quantité finie, on rencontre, en général, des valeurs finies de Δ . Ces propositions entraînent la suivante:

Il existe sur la ligne C'_2 au moins deux points A et B, infiniment voisins du point R'_2 et situés de part et d'autre de ce point, où Δ a la valeur 0.

Cette proposition entraîne l'exactitude du théorème énoncé.

Ce théorème est encore susceptible de la forme suivante:

Si la température T_2 est infiniment voisine de la température Θ du point indifférent I et est inférieure à Θ , les isothermes correspondantes C_2, C'_2 , des sels S, S' ont certainement deux points de rencontre A, B, infiniment voisins du point indifférent et situés de part et d'autre du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'_1$.

En projection sur le plan $s_1O s_2$, les deux points A, B, sont infiniment voisins du point J et situés de part et d'autre de la droite $\Sigma\Sigma'$.

Les deux théorèmes qui précèdent sont complétés par le suivant:

Les deux isothermes, l'une C, relative au sel S, l'autre C', relative au sel S', qui correspondent à la température Θ du point indifférent I, sont tangentes entre elles au point I.

En effet, la tangente en I ($\Theta, \sigma_1, \sigma_2$) à l'isotherme C est représentée

par les équations

$$(52) \quad \begin{cases} T = \Theta, \\ \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1} (s_1 - \sigma_1) + \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2} (s_2 - \sigma_2) = 0. \end{cases}$$

La tangente en I à l'isotherme C' est représentée par les équations

$$(52') \quad \begin{cases} T = \Theta, \\ \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} (s_1 - \sigma_1) + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} (s_2 - \sigma_2) = 0. \end{cases}$$

Mais les égalités (19) et (26 bis) montrent qu'au point I on a

$$(53) \quad \begin{cases} \frac{\frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1}}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{\frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1}}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \xi(\Theta) = 0, \\ \frac{\frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2}}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{\frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2}}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \xi(\Theta) = 0, \end{cases}$$

relations qui rendent équivalentes les équations (52) et (52') et démontrent le théorème énoncé.

Enfin, au point I, la ligne de transition [S, S'] est tangente aux deux isothermes C, C'.

D'après les équations (48) de la ligne de transition, la tangente en I à cette ligne est représentée par les équations

$$(54) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1} (s_1 - \sigma_1) + \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2} (s_2 - \sigma_2) + \frac{\partial \Delta}{\partial \Theta} (T - \Theta) = 0, \\ \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} (s_1 - \sigma_1) + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} (s_2 - \sigma_2) + \frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta} (T - \Theta) = 0. \end{cases}$$

Multiplions les deux membres de la première équation (54) par $\frac{1}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}$; les deux membres de la seconde par $\frac{\xi(\Theta)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2}$ et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (53); nous trouvons

$$\left[\frac{\frac{\partial \Delta}{\partial \Theta}}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{\frac{\partial \Delta'}{\partial \Theta} \xi(\Theta)}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} \right] (T - \Theta) = 0,$$

ou bien, en vertu de l'égalité (43),

$$\frac{E [1 + \xi(\Theta)]}{\Theta} (T - \Theta) = 0,$$

ou enfin

$$(55) \quad T = \Theta.$$

La tangente en I à la ligne de transition est donc parallèle au plan $s_1 O s_2$.

En vertu de l'égalité (53), les égalités (54) deviennent

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_1} (s_1 - \sigma_1) + \frac{\partial \Delta}{\partial \sigma_2} (s_2 - \sigma_2) &= 0, \\ \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_1} (s_1 - \sigma_1) + \frac{\partial \Delta'}{\partial \sigma_2} (s_2 - \sigma_2) &= 0. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (53), ces deux équations deviennent équivalentes entre elles, et le théorème énoncé est démontré.

M. van Rijn van Alkemade (1) a signalé le premier le rôle théorique du point indifférent dans la solubilité des sels doubles; M. Lorentz et M. Schreinemakers (2) ont donné la démonstration des deux derniers théorèmes.

Les démonstrations précédentes nous prouvent que, lorsque l'inégalité (51) est vérifiée, on peut énoncer les propositions suivantes :

Pour les températures T_1 , voisines de Θ et supérieures à Θ , la quantité Δ est positive le long de la partie de l'isotherme C'_1 qui est voisine du point R'_1 et, partant, du point indifférent I; au contraire, aux températures T_2 , voisines de Θ et inférieures à Θ , la quantité Δ est négative le long de la partie de l'isotherme C'_2 qui est comprise entre les points de rencontre A, B, avec la ligne de transition [S, S'], et positive le long des parties de l'isotherme C'_2 qui sont immédiatement au-delà des points A et B.

Ces propositions doivent être remplacées par les propositions inverses dans le cas où l'inégalité (51) est remplacée par l'inégalité

$$(51 \text{ bis}) \quad 1 + \xi(\Theta) < 0.$$

(1) VAN RIJN VAN ALKEMADE, *Verhandl. der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, 1^{re} section, n° 5, 1892. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 289; 1893.

(2) SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 75; 1893.

Sur ce, distinguons deux cas :

PREMIER CAS. — *La quantité $\xi(\Theta)$ est positive; ou, en d'autres termes, le point indifférent I est entre les deux droites parallèles $\Sigma\Sigma_1, \Sigma'\Sigma'_1$.*

Dans ce cas, si un mélange solide des deux sels S, S' est porté à la température Θ , une masse positive de chacun des deux sels fondra pour fournir une dissolution; la température Θ sera un point de fusion aqueuse totale.

La quantité $\xi(\Theta)$ étant positive, on a assurément l'inégalité

$$(51) \quad 1 + \xi(\Theta) > 0.$$

Imaginons que nous reprenions la théorie précédente en intervenant le rôle des deux sels S, S'. A la quantité $\xi = \frac{\mu}{\mu'}$, nous devons substituer la quantité $\xi' = \frac{\mu'}{\mu}$; ces deux quantités seront liées entre elles par l'égalité

$$(56) \quad \xi \xi' = 1.$$

Si $\xi(\Theta)$ est positif, il en sera de même de $\xi'(\Theta)$; donc, dans le cas où nous nous sommes placés, nous devons associer à l'inégalité (51) l'inégalité :

$$(51') \quad 1 + \xi'(\Theta) > 0.$$

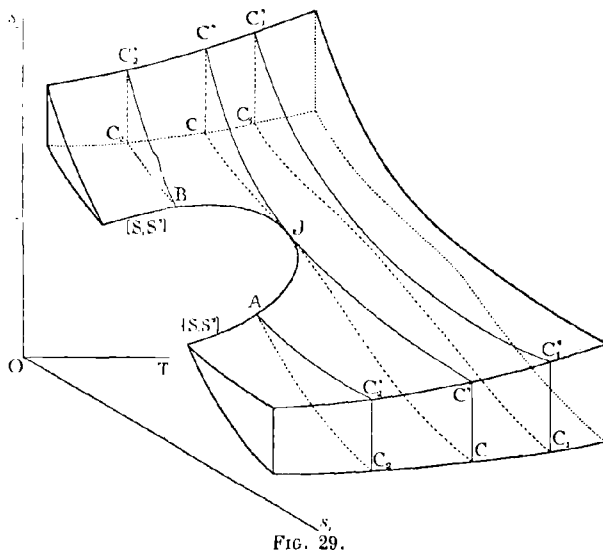
Nous pourrions alors énoncer les propositions suivantes :

Si la température T_1 est supérieure à (Θ) et si nous considérons, pour cette température T_1 , les parties, voisines du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$, des isothermes C_1, C'_1 relatives aux sels S, S'; nous remarquons que Δ' est positif le long de la courbe C_1 et que Δ est positif le long de la courbe C'_1 ; ces deux parties d'isothermes représentent des états où le système est observable en équilibre véritable, et il en est de même des parties des surfaces S, S' que ces isothermes engendrent lorsque l'on fait varier la température T_1 .

Si la température T_2 est inférieure à Θ et si nous considérons, pour cette température T_2 , les parties, voisines du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$, des isothermes C_2, C'_2 , relatives aux sels S, S', nous remarquons que Δ' est négatif le long de la partie de la courbe C_2 qui se trouve comprise entre les points A, B, et positif le long de la partie de la courbe C_2 qui est extérieure à l'intervalle AB; que Δ est négatif le long de la partie de la courbe C'_2 , qui se trouve comprise entre les points A, B, et positif le long de la

partie de la courbe C'_2 , qui est extérieure à l'intervalle AB; par conséquent, les portions des isothermes C_2, C'_2 , qui sont comprises dans l'intervalle AB représentent des états du système qui ne sont observables que grâce à des phénomènes de faux équilibre, réel ou apparent, et il en est de même des parties des surfaces S, S', que ces portions d'isothermes engendrent lorsque l'on fait varier la température T_2 ; au contraire, les parties des isothermes C_2, C'_2 , qui sont extérieures à l'intervalle AB, représentent des états du système observables en véritable équilibre, et il en est de même des parties des surfaces S, S', que ces parties d'isothermes engendrent lorsque l'on fait varier la température T_2 .

Si nous supprimons les parties des surfaces S, S', qui ne correspondent pas à des états de véritable équilibre, nous obtenons, comme représentation des états de véritable équilibre du système, une surface semblable à celle que représente la *fig. 29*. Aux températures supérieures à Θ , la surface présente deux nappes qui n'ont aucun point commun et se poursuivent toutes deux sans interruption; l'une des nappes appartient à la surface S et représente des états de véritable équilibre entre le sel S et la dissolution; l'autre appartient à la surface S' et représente des états de véritable équilibre entre le sel S' et la disso-



lution. Aux températures inférieures à Θ , la surface présente également deux nappes : l'une appartient à la surface S et figure des états d'équilibre véritable entre le sel S et la dissolution; l'autre appartient à la sur-

face S' et figure des états d'équilibre véritable entre le sel S' et la dissolution; mais ni l'une, ni l'autre de ces deux nappes n'est continue; l'une et l'autre viennent s'appuyer sur la convexité de la ligne de transition $[S, S']$ et s'y arrête; la ligne de transition forme ainsi le bord d'un trou pratiqué dans la surface.

Passons maintenant au

SECOND CAS. — *La quantité $\xi(\Theta)$ est négative; ou, en d'autres termes, le point indifférent I est hors de la bande que limitent les deux parallèles Σ_1, Σ'_1 .*

Dans ce cas, la température Θ est un point de fusion aqueuse partielle; l'un des deux sels S, S' y fond de manière à fournir une dissolution et une certaine masse de l'autre sel à l'état solide.

En vertu de l'égalité (36), la quantité $\xi'(\Theta)$ est, comme la quantité $\xi(\Theta)$, une quantité négative; mais, si la valeur absolue de l'une de ces quantités est inférieure à 1, la valeur absolue de l'autre est supérieure à 1; par conséquent, les deux quantités $[1 + \xi(\Theta)]$, $[1 + \xi'(\Theta)]$ sont de signes contraires.

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

$$(31) \quad 1 + \xi(\Theta) > 0.$$

On aura alors

$$(31' \text{ bis}) \quad 1 + \xi'(\Theta) < 0.$$

Quel est le sens concret de cette supposition?

Au point indifférent I, une masse \mathfrak{M} de dissolution peut être censée formée d'une masse $\mu = \frac{\mathfrak{M}}{1 + \xi(\Theta)}$ de sel S et d'une masse $\mu' = \frac{\mathfrak{M} \xi(\Theta)}{1 + \xi(\Theta)}$ de sel S' ; notre supposition nous donne

$$\mu > 0, \quad \mu' < 0.$$

Elle signifie donc que la dissolution qui caractérise le point indifférent peut être obtenue par fusion aqueuse du sel S avec précipitation du sel S' .

Nous pouvons, en vertu des inégalités (31) et (31' bis), énoncer les propositions suivantes :

Supposons la température T_1 supérieure à Θ et considérons, pour cette température T_1 , les parties, voisines du plan Σ_1, Σ'_1 , des isothermes C_1, C'_1 relatives aux sels S, S' ; la quantité Δ est positive le long de l'isotherme C_1 , tandis que la quantité Δ' est négative le long de l'iso-

therme C_1 : l'isotherme C'_1 représente des états d'équilibre véritable entre la dissolution et le sel S'_1 , tandis que l'isotherme C_1 ne représente que des états de faux équilibre, réel ou apparent, entre la dissolution et le sel S .

Supposons la température T_2 inférieure à Θ et considérons, pour cette température T_2 , les parties voisines du plan $\Sigma\Sigma_1\Sigma'\Sigma'_1$, des isothermes C_2, C'_2 , relatives aux sels S, S' . La quantité Δ est négative le long de la partie de l'isotherme C'_2 qui est comprise entre les points de rencontre A, B , avec la ligne de transition $[S, S']$ et positive le long des parties de l'isotherme C'_2 extérieures au segment AB ; au contraire, la quantité Δ' est positive le long de la partie de l'isotherme C_2 qui est comprise entre les points A, B et négative le long des parties de l'isotherme C_2 , extérieures au segment AB ; la partie de l'isotherme C_2 comprise entre A et B représente des états de véritable équilibre entre le sel S et la dissolution; le reste représente des états de faux équilibre; la partie de l'isotherme C'_2 extérieure au segment AB représente des états de véritable équilibre entre le sel S' et la dissolution; la partie intérieure au segment AB représente des états de faux équilibre.

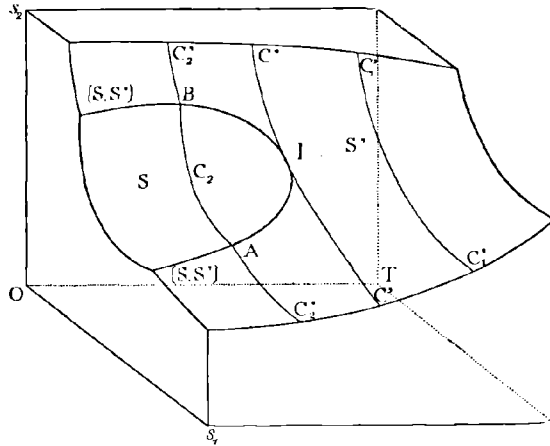


FIG. 30.

Ces propositions entraînent les suivantes :

Si l'on supprime les parties des surfaces S, S' qui correspondent à des états de faux équilibres, réels ou apparents, les parties conservées de ces surfaces présentent, dans le cas où $[1 + \xi(\Theta)]$ est positif, la disposition suivante :

La surface S se compose, au voisinage du point indifférent I , d'une

aire située dans la partie concave de la ligne de transition [S, S'] et dont tous les points sont à gauche du plan T = Θ.

La surface S' s'étend au-delà du bord convexe de la ligne de transition [S, S'], entourant la surface S; elle existe seule à droite du plan T = Θ.

Le rôle des surfaces S, S' serait interverti, si [1 + ξ(Θ)] était négatif.

La figure 30 marque la disposition des surfaces S, S', dans le cas où [1 + ξ(Θ)] est positif; la figure (28) se rapporte au même cas; les parties des isothermes qui ne sont observables que par suite de phénomènes de faux équilibres, apparents ou réels, sont marquées en pointillé; les parties qui correspondent aux états de véritable équilibre sont en traits pleins.

On voit, par ce qui précède, combien il importe de connaître le signe de [1 + ξ(Θ)], et, partant, de savoir comment se distribuent les signes de (1 + ξ) aux divers points de la ligne ΣΣ', intersection du plan s₁Os₂ et du plan ΣΣ₁Σ'Σ₁'.

Considérons le point M qui correspond à

$$1 + \xi = 0.$$

D'après les égalités (26 bis), les ordonnées s₁, s₂ de ce point vérifient les équations

$$\frac{n_0\varpi_0s_1 - n_1\varpi_1}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} = \frac{n'_0\varpi'_0s_1 - n'_1\varpi'_1}{n'_0\varpi'_0 + n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2},$$

$$\frac{n_0\varpi_0s_2 - n_2\varpi_2}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} = \frac{n'_0\varpi'_0s_2 - n'_2\varpi'_2}{n'_0\varpi'_0 + n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2}.$$

Ce point se trouve donc, sur la ligne ΣΣ', en dehors de l'intervalle ΣΣ', dans une position telle que

$$\frac{n_0\varpi_0}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} \overline{M\Sigma} = \frac{n'_0\varpi'_0}{n'_0\varpi'_0 + n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2} \overline{M\Sigma'}.$$

Il est donc au-delà du point Σ, si l'on a l'inégalité

$$(57) \quad \frac{n_0\varpi_0}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} > \frac{n'_0\varpi'_0}{n'_0\varpi'_0 + n'_1\varpi'_1 + n'_2\varpi'_2}$$

et au-delà du point Σ' dans le cas contraire.

Le premier membre de l'inégalité (57) est la masse d'eau \mathfrak{N}_0 que renferme l'unité de masse du sel S; le second membre de cette même inégalité est la masse d'eau \mathfrak{N}'_0 que renferme l'unité de masse du sel S'.

Le point M, pour lequel $1 + \xi = 0$, est donc situé sur la ligne $\Sigma\Sigma'$, en dehors de l'intervalle $\Sigma\Sigma'$, et au-delà de celui des deux points Σ , Σ' qui correspond au sel double le plus hydraté; sa position est donnée par l'égalité

$$(58) \quad \partial\pi_0 \times \overline{M\Sigma} = \partial\pi'_0 \times \overline{M\Sigma'}.$$

Les points de la ligne $\Sigma\Sigma'$ qui correspondent aux valeurs positives de $(1 + \xi)$ sont, dès lors, ceux qui se trouvent du même côté du point M que le couple $\Sigma\Sigma'$; pour le reconnaître, il suffit de remarquer que les égalités (26 bis) donneront, au point Σ , $\xi = 0$; d'où la proportion suivante, qui achève de fixer les propriétés du point indifférent I :

Si le point J se trouve sur la droite $\Sigma\Sigma'$, du même côté du point M que le couple $\Sigma\Sigma'$, on a l'inégalité

$$(54) \quad 1 + \xi(\Theta) > 0.$$

Dans le cas contraire, on a l'inégalité

$$(54 \text{ bis}) \quad 1 + \xi(\Theta) < 0.$$

C'est à M. Schreinemakers et à M. H.-W. Bakhuis Roozboom ⁽¹⁾ que l'on doit d'avoir nettement distingué les deux classes de points indifférents qui correspondent au cas où $\xi(\Theta)$ est positif et au cas où $\xi(\Theta)$ est négatif; c'est à eux aussi que l'on doit les principales recherches expérimentales propres à fournir des exemples à la théorie précédente.

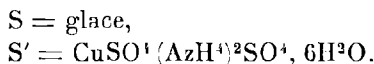
Occupons-nous, en premier lieu, du cas où $\xi(\Theta)$ est positif.

M. Schreinemakers ⁽²⁾ a fourni deux exemples de ce cas; en chacun de ces deux exemples, l'un des deux corps S, S', est la glace; rien n'empêche, en effet, dans la théorie précédente, de regarder la glace comme un sel double pour lequel $n_0 = 1$, $n_1 = 0$, $n_2 = 0$; la ligne figurative de ce sel double coïncide alors avec la ligne OT. M. Schreinemakers a étudié la ligne de transition le long de laquelle une solution aqueuse de sulfate de cuivre et de sulfate d'ammonium était en équilibre avec un mélange solide de glace et de sel double $\text{CuSO}_4 (\text{AzH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$; il a constaté que cette ligne se composait de deux branches, se raccordant à une température maxima de $-1^{\circ},7 \text{ C.}$; il a constaté également qu'à

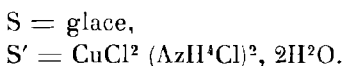
(1) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVIII. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XII, p. 359; 1893. — H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM et F. SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XV, p. 588; 1894.

(2) F. SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XII, p. 73; 1893.

cette température la dissolution avait une composition telle qu'elle pouvait être regardée comme obtenue par la fusion simultanée d'une certaine masse de sel double et d'une certaine masse de glace; $\Theta = 273^\circ - 1^\circ,7$ est donc la température du point indifférent pour le système



M. Schreinemakers a fait des observations analogues pour le système



Pour ce système, la température du point indifférent est $\Theta = 273^\circ - 12^\circ,7$.

Par leurs belles études sur les états d'équilibre qui se peuvent produire dans les systèmes composés d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique, MM. Roozboom et Schreinemakers (3) ont fourni plusieurs exemples de points indifférents pour lesquels $\xi(\Theta)$ est positif; nous en réunissons la liste dans le tableau suivant :

	S	S'	$\Theta - 273^\circ$
*	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 4\text{H}^2\text{O}$	$- 26^\circ,5$
	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 12\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}$	$- 10^\circ,5$
	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 4\text{H}^2\text{O}$	$+ 29^\circ$
*	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}^2\text{O}$	$- 5^\circ$
	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 7\text{H}^2\text{O}$	$- 4^\circ,5$
	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$	$- 7^\circ,5$

Les deux points indifférents marqués du signe * n'ont pu être observés que grâce à des phénomènes de faux équilibre apparent.

Pour les divers sels mentionnés dans ce tableau, les formes des isothermes ont été déterminées et les auteurs ont pu s'assurer que les isothermes de deux sels étaient tangentes entre elles au point indifférent du système de ces deux sels.

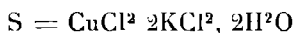
Les exemples bien étudiés de points indifférents pour lesquels $\xi(\Theta)$ est négatif sont plus rares. Déjà M. Schreinemakers (2), se fondant sur les observations de M. Meyerhoffer (3), a montré que la température

(1) H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM et F. SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XV, p. 588; 1894.

(2) SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XI, p. 75; 1893.

(3) MEYERHOFFER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. IX, p. 643; 1892.

$\Theta = 273^\circ + 72^\circ$ devait être un point indifférent où, par une fusion aqueuse partielle, le sel double



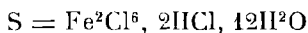
se transformait en une dissolution aqueuse de chlorure de cuivre et de chlorure de potassium et en sel double solide



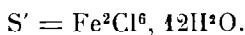
MM. Bakhuis Roozboom et Schreinemakers (1) ont montré qu'à la température

$$\Theta = 273^\circ - 12^\circ,5$$

le sel double

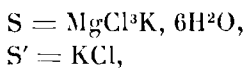


se transformait, par une fusion aqueuse partielle, en une dissolution et en hydrate solide



Les isothermes ont été construites pour ces deux sels et on a vérifié qu'elles étaient tangentes entre elles au point indifférent.

Un bel exemple de point indifférent, correspondant au cas où ξ (Θ) est négatif, a été rencontré récemment par MM. J.-H. Van t'Hoff et Meyerhoffer dans leurs recherches sur les dépôts océaniques et les mines de sel de Stassfurt. Ils ont montré (2) que la *Carnallite* $\text{MgCl}^3\text{K}, 6\text{H}^2\text{O}$ offre, à la température $\Theta = 273^\circ + 167^\circ,5$, un point indifférent où elle subit une fusion aqueuse partielle, avec précipitation de chlorure de potassium; ils ont suivi la ligne de transition [S, S'] entre les sels



et montré que cette ligne se compose, aux températures inférieures à Θ , de deux branches qui se raccordent à la température Θ .

(1) ROOZBOOM et SCHREINEMAKERS, *loc. cit.*

(2) J.-H. VAN t'HOFF et W. MEYERHOFFER, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1897, p. 487.

§ 4. — *Étude d'une dissolution qui peut fournir trois sels doubles distincts.
Point de transition.*

Nous allons supposer maintenant que de la dissolution, formée des trois corps 0, 1, 2, puisse laisser déposer trois sels distincts S, S', S''; ce cas, en particulier, se présentera si un sel double et les deux sels simples qui concourent à le former se peuvent précipiter à l'état solide.

Demandons-nous d'abord si la dissolution peut être en équilibre avec les trois sels solides.

Nous trouverons sans peine que, pour qu'un tel équilibre ait lieu, il faut et il suffit que l'on ait

$$(59) \quad \begin{cases} \Delta(s_1, s_2, \Pi, T) = 0, \\ \Delta'(s_1, s_2, \Pi, T) = 0, \\ \Delta''(s_1, s_2, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Ces équations peuvent se résoudre sous la forme

$$(60) \quad \begin{cases} T = \mathfrak{S}(\Pi), \\ s_1 = \psi_1(\Pi), \\ s_2 = \psi_2(\Pi). \end{cases}$$

Donc, pour qu'il y ait équilibre, sous une pression donnée Π , entre la dissolution et les trois sels solides, il faut que la température et les deux concentrations aient des valeurs qui ne dépendent que de la pression Π .

Considérons le point \mathfrak{C} qui, par rapport aux axes OT, Os₁, Os₂, a pour coordonnées $\mathfrak{S}(\Pi)$, $\psi_1(\Pi)$, $\psi_2(\Pi)$; nous le nommerons *point de transition, sous la pression Π , entre les trois sels S, S', S''*. Cela posé, le théorème précédent pourra s'énoncer comme suit : *Il ne peut y avoir équilibre, sous la pression Π , entre la dissolution et les trois sels solides, que si le point figuratif de la dissolution est le point de transition sous la pression Π , entre les trois sels S, S', S''*.

Dorénavant, au cours du précédent paragraphe, nous supposerons constamment que la pression Π est maintenue constante, et nous ne la ferons plus figurer dans nos formules.

Hors du point de transition, nous pouvons observer des états d'équilibre entre la dissolution et deux sels; pour qu'il puisse y avoir équilibre entre la dissolution et les deux sels S', S'', le sel S étant exclu, il faut que le point figuratif se trouve sur la ligne de transition [S', S'']

représentée par les équations

$$(61) \quad \begin{cases} \Delta' = 0, \\ \Delta'' = 0. \end{cases}$$

Mais cela ne suffit pas ; il faut encore y joindre la condition

$$(62) \quad \Delta \cong 0,$$

qui exprime que la dissolution ne peut laisser déposer du sel S. Si le point figuratif de la dissolution n'est pas le point de transition, on peut effacer le signe \cong dans la condition (62) et la réduire à l'inégalité

$$(63) \quad \Delta > 0.$$

Si, dans la fonction $\Delta (s_1, s_2, \Pi, T)$, où Π est regardé comme une constante, on remplace s_1, s_2 , par leurs valeurs en fonctions de T, déduites des égalités (61), on obtient une fonction de la seule variable T, $\varepsilon (T)$; on peut évidemment remplacer l'inégalité (63) par l'inégalité

$$(64) \quad \varepsilon (T) > 0.$$

Donc, *tous les états d'équilibre véritable entre la dissolution et les deux sels S', S'' sont représentés par les divers points de la ligne [S', S''] où l'inégalité (64) est vérifiée.*

De même, *tous les états d'équilibre véritable entre la dissolution et les deux sels S'', S, sont représentés par les divers points de la ligne [S'', S], définie par les équations*

$$(61'') \quad \begin{cases} \Delta'' = 0, \\ \Delta = 0, \end{cases}$$

où l'inégalité

$$(64') \quad \varepsilon'(T) > 0$$

est vérifiée.

De même, enfin, *tous les états d'équilibre véritable entre la dissolution et les deux sels S, S' sont représentés par les divers points de la ligne [S, S'], définie par les équations*

$$(61''') \quad \begin{cases} \Delta = 0, \\ \Delta' = 0, \end{cases}$$

où l'inégalité

$$(64'') \quad \varepsilon''(T) > 0$$

est vérifiée.

Il est visible que *les trois lignes de transition* $[S, S'']$, $[S'', S]$, $[S, S']$ *passent au point de transition* \mathfrak{C} .

Chacune des trois quantités $\varepsilon(T)$, $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ est une fonction continue de T qui, d'après sa définition, ne s'annule que pour $T = \mathfrak{S}$. Nous saurons donc quelles sont les parties des lignes de transition $[S', S'']$, $[S'', S]$, $[S, S']$, qui vérifient respectivement les inégalités (64), (64'), (64''), lorsque nous saurons reconnaître si chacune de ces inégalités est vérifiée le long d'une portion, infiniment voisine du point de transition \mathfrak{C} , de la ligne de transition correspondante; or, pour résoudre cette dernière question, il nous suffit de connaître le signe de chacune des trois quantités

$$\eta = \left[\frac{d\varepsilon(T)}{dT} \right]_{T=\mathfrak{C}}, \quad \eta' = \left[\frac{d\varepsilon'(T)}{dT} \right]_{T=\mathfrak{C}}, \quad \eta'' = \left[\frac{d\varepsilon''(T)}{dT} \right]_{T=\mathfrak{C}}.$$

La définition de $\varepsilon(T)$ nous donne

$$\frac{d\varepsilon(T)}{dT} = \frac{\partial \Delta}{\partial T} + \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} \frac{ds_1(T)}{dT} + \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} \frac{ds_2(T)}{dT},$$

$s_1(T)$, $s_2(T)$ étant définis par la propriété de rendre identiques les équations (61), ce qui donne

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \Delta'}{\partial T} + \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} \frac{ds_1(T)}{dT} + \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \frac{ds_2(T)}{dT}, \\ 0 &= \frac{\partial \Delta''}{\partial T} + \frac{\partial \Delta''}{\partial s_1} \frac{ds_1(T)}{dT} + \frac{\partial \Delta''}{\partial s_2} \frac{ds_2(T)}{dT}. \end{aligned}$$

En éliminant $\frac{ds_1(T)}{dT}$, $\frac{ds_2(T)}{dT}$ entre ces trois équations et en donnant aux quantités T , s_1 , s_2 les valeurs \mathfrak{S} , ψ_1 , ψ_2 qu'elles prennent au point de transition \mathfrak{C} , on trouve

$$\begin{aligned} (65) \quad \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} \frac{\partial \Delta''}{\partial s_2} - \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \frac{\partial \Delta''}{\partial s_1} \right)_{\mathfrak{C}} \eta &= \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} \frac{\partial \Delta''}{\partial s_2} - \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \frac{\partial \Delta''}{\partial s_1} \right)_{\mathfrak{C}} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\mathfrak{C}} \\ &+ \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial s_1} \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} - \frac{\partial \Delta''}{\partial s_2} \frac{\partial \Delta}{\partial s_1} \right)_{\mathfrak{C}} \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\mathfrak{C}} \\ &+ \left(\frac{\partial \Delta}{\partial s_1} \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} - \frac{\partial \Delta}{\partial s_2} \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} \right)_{\mathfrak{C}} \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\mathfrak{C}}. \end{aligned}$$

Mais les égalités (19) et les égalités analogues concernant $\frac{\partial \Delta''}{\partial s_1}$, $\frac{\partial \Delta''}{\partial s_2}$,

donnent aisément

$$(66) \quad \frac{\partial \Delta'}{\partial s_1} \frac{\partial \Delta''}{\partial s_2} - \frac{\partial \Delta'}{\partial s_2} \frac{\partial \Delta''}{\partial s_1} = \begin{vmatrix} n_0' \tau_0 s_1 - n_1' \tau_1 & n_0'' \tau_0 s_1 - n_1'' \tau_1 \\ n_0' \tau_0 s_2 - n_2' \tau_2 & n_0'' \tau_0 s_2 - n_2'' \tau_2 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial s_1} & \frac{\partial f_1}{\partial s_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial s_1} & \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \end{vmatrix}$$

et deux égalités analogues.

La forme quadratique en X_1, X_2

$$\frac{\partial f_1}{\partial s_1} X_1^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial s_2} + \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \right) X_1 X_2 + \frac{\partial f_2}{\partial s_2} X_2^2$$

étant une forme définie positive, le discriminant de cette forme est assurément négatif. Si donc nous posons

$$(67) \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial s_1} & \frac{\partial f_2}{\partial s_1} \\ \frac{\partial f_1}{\partial s_2} & \frac{\partial f_2}{\partial s_2} \end{vmatrix} = -\chi^2,$$

$$(68) \quad \begin{cases} \begin{vmatrix} n_0' \tau_0 \psi_1 - n_1' \tau_1 & n_0'' \tau_0 \psi_1 - n_1'' \tau_1 \\ n_0' \tau_0 \psi_2 - n_2' \tau_2 & n_0'' \tau_0 \psi_2 - n_2'' \tau_2 \end{vmatrix} = K, \\ \begin{vmatrix} n_0'' \tau_0 \psi_1 - n_1'' \tau_1 & n_0 \tau_0 \psi_1 - n_1 \tau_1 \\ n_0'' \tau_0 \psi_2 - n_2'' \tau_2 & n_0 \tau_0 \psi_2 - n_2 \tau_2 \end{vmatrix} = K', \\ \begin{vmatrix} n_0 \tau_0 \psi_1 - n_1 \tau_1 & n_0' \tau_0 \psi_1 - n_1' \tau_1 \\ n_0 \tau_0 \psi_2 - n_2 \tau_2 & n_0' \tau_0 \psi_2 - n_2' \tau_2 \end{vmatrix} = K'', \end{cases}$$

Les égalités (65), (66) et les égalités analogues nous donneront, après suppression du facteur $-\chi^2$, qui ne peut être nul,

$$(69) \quad \begin{cases} K \eta = K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}}, \\ K' \eta' = K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}}, \\ K'' \eta'' = K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial \Gamma} \right)_{\bar{c}}. \end{cases}$$

Nous sommes donc amenés à chercher les signes des quatre quan-

tités

$$K, K', K''$$

$$K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\bar{c}}.$$

La quantité K peut s'écrire

$$K = n'_0 \tau_0 n''_0 \tau_0 \begin{vmatrix} \psi_1 - x'_1 & \psi_1 - x''_1 \\ \psi_2 - x'_2 & \psi_2 - x''_2 \end{vmatrix}.$$

Sous cette forme, elle se prête à une interprétation qui en fait connaître immédiatement le signe. Supposons qu'une force, de grandeur

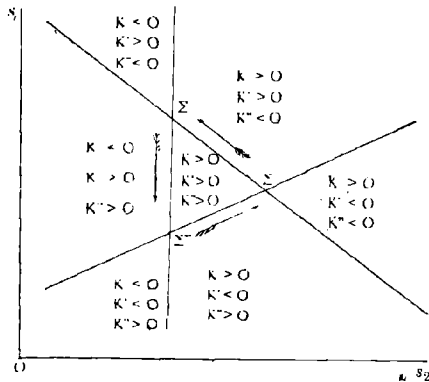


FIG. 31.

$n'_0 \tau_0 n''_0 \tau_0 \overline{\Sigma' \Sigma''}$, soit, dans le plan $s_1 O s_2$, dirigée de Σ' vers Σ'' (fig. 31), soit t la projection du point de transition \bar{c} sur le plan $s_1 O s_2$; K sera égal en valeur absolue, et de signe contraire, au moment de la force considérée par rapport au point t ; K sera donc positif, si le point t est à gauche de la droite $\Sigma' \Sigma''$, et négatif dans le cas contraire.

Supposons que nous ayons attribué, aux trois sels considérés, les symboles S, S', S'', dans un ordre tel que, lorsqu'on parcourt le périmètre du triangle $\Sigma \Sigma' \Sigma'' \Sigma$ dans l'ordre des lettres, on ait à gauche l'aire limitée par le triangle; les lignes qui forment ce triangle découpent le plan $s_1 O s_2$ en sept régions; il suffit de savoir dans quelle région tombe le point t (ψ_1, ψ_2) pour connaître le signe des trois quantités K, K', K'', ainsi que l'indique la figure. 31.

Conservons, dans notre discussion, la convention que le parcours $\Sigma\Sigma'\Sigma''\Sigma$, effectué dans le sens des lettres, soit un parcours fermé *sinistorsum*; cette convention se traduit par une inégalité qui nous sera utile dans la suite; considérons, en effet, le déterminant

$$\begin{vmatrix} n_0\varpi_0 & n'_0\varpi_0 & n''_0\varpi_0 \\ n_1\varpi_1 & n'_1\varpi_1 & n''_1\varpi_1 \\ n_2\varpi_2 & n'_2\varpi_2 & n''_2\varpi_2 \end{vmatrix}.$$

Il peut s'écrire

$$n_0\varpi_0 n'_0\varpi_0 n''_0\varpi_0 \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ x_1 & x'_1 - x_1 & x''_1 - x_1 \\ x_2 & x'_2 - x_2 & x''_2 - x_2 \end{vmatrix}$$

ou

$$n_0\varpi_0 n'_0\varpi_0 n''_0\varpi_0 \begin{vmatrix} x'_1 - x_1 & x''_1 - x_1 \\ x'_2 - x_2 & x''_2 - x_2 \end{vmatrix}.$$

Le nouveau déterminant est égal en valeur absolue et de signe contraire au moment du segment $\Sigma'\Sigma''$ par rapport au point Σ , moment qui est ici négatif; notre convention entraîne donc l'égalité

$$(70) \quad \begin{vmatrix} n_0\varpi_0 & n'_0\varpi_0 & n''_0\varpi_0 \\ n_1\varpi_1 & n'_1\varpi_1 & n''_1\varpi_1 \\ n_2\varpi_2 & n'_2\varpi_2 & n''_2\varpi_2 \end{vmatrix} = \lambda^2,$$

λ étant une quantité réelle.

Cette inégalité va nous conduire à une nouvelle interprétation du signe des quantités K , K' , K'' .

Considérons une masse \mathcal{N} d'une dissolution dont les concentrations $s_1 = \psi_1$, $s_2 = \psi_2$, sont celles qui correspondent au point de transition; proposons-nous de déterminer les masses μ , μ' , μ'' , des sels S , S' , S'' , dont la fusion simultanée pourrait fournir la masse \mathcal{N} de dissolution. Ces masses pourront ne pas être toutes positives; si, par exemple, la masse μ est négative, on devra entendre que la formation de la masse \mathcal{N} de dissolution, au lieu d'exiger la fusion d'une masse μ du sel S , est accompagnée de la formation d'une masse ($-\mu$) du même sel.

Cela posé, les masses μ , μ' , μ'' seront données sans ambiguïté par les équations

$$(71) \left\{ \begin{aligned} & \frac{n_0 \varpi_0 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_0 \varpi_0 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_0 \varpi_0 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{\Delta \pi}{1 + \psi_1 + \psi_2}, \\ & \frac{n_1 \varpi_1 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_1 \varpi_1 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_1 \varpi_1 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{\Delta \pi \psi_1}{1 + \psi_1 + \psi_2}, \\ & \frac{n_2 \varpi_2 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_2 \varpi_2 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_2 \varpi_2 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{\Delta \pi \psi_2}{1 + \psi_1 + \psi_2}, \end{aligned} \right.$$

que l'on peut remplacer par les équations

$$(72) \left\{ \begin{aligned} & \frac{n_0 \varpi_0 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_0 \varpi_0 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_0 \varpi_0 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{\Delta \pi}{1 + \psi_1 + \psi_2}, \\ & \frac{(n_0 \varpi_0 \psi_1 - n_1 \varpi_1) \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{(n'_0 \varpi_0 \psi_1 - n'_1 \varpi_1) \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{(n''_0 \varpi_0 \psi_1 - n''_1 \varpi_1) \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} \\ & \qquad \qquad \qquad = 0, \\ & \frac{(n_0 \varpi_0 \psi_2 - n_2 \varpi_2) \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{(n'_0 \varpi_0 \psi_2 - n'_2 \varpi_2) \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{(n''_0 \varpi_0 \psi_2 - n''_2 \varpi_2) \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} \\ & \qquad \qquad \qquad = 0. \end{aligned} \right.$$

Si nous tenons compte des égalités (68) et (70), ces égalités (72) donnent

$$(73) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} = \frac{K \Delta \pi}{\lambda^2 (1 + \psi_1 + \psi_2)}, \\ & \frac{\mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} = \frac{K' \Delta \pi}{\lambda^2 (1 + \psi_1 + \psi_2)}, \\ & \frac{\mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = \frac{K'' \Delta \pi}{\lambda^2 (1 + \psi_1 + \psi_2)}. \end{aligned} \right.$$

Chacune des masses μ , μ' , μ'' , est donc de même signe que celle des quantités K , K' , K'' qui lui correspond ; la quantité $K^{(i)}$ est donc positive si la fusion totale ou partielle qui peut engendrer une masse positive de dissolution de concentrations ψ_1 , ψ_2 , exige l'entrée en dissolution d'une certaine masse du sel $S^{(i)}$; elle est, au contraire, négative, si cette

fusion partielle est accompagnée de la précipitation d'une certaine masse du sel $S^{(b)}$.

Les formules (73) ne nous servent pas seulement à prévoir le signe des quantités K, K', K'' ; elles vont nous servir aussi à fixer le signe de la quantité

$$K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\bar{c}}.$$

Supposons que, sous la pression Π , à la température $\vartheta(\Pi)$, en une solution de concentrations $\psi_1(\Pi), \psi_2(\Pi)$, se dissolvent des masses μ, μ', μ'' , données par les égalités (73), des sels S, S', S'' ; la masse de la dissolution croît de $\partial \kappa$ sans que sa composition change; le phénomène dégage une quantité de chaleur

$$(74) \quad Q = -L(\Pi) \partial \kappa.$$

D'ailleurs, le phénomène est réversible; la quantité $\frac{EQ}{\vartheta(\Pi)}$ sera donc égale à l'accroissement que subit, dans le phénomène considéré, la quantité $\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}$, où Φ est le potentiel thermodynamique du système sous la pression constante Π , à la température ϑ ; on a donc

$$Q = -\frac{\vartheta(\Pi)}{E} \left[\frac{\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\bar{c}} \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{\left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\bar{c}} \mu'}{n_0' \varpi_0 + n_1' \varpi_1 + n_2' \varpi_2} + \frac{\left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\bar{c}} \mu''}{n_0'' \varpi_0 + n_1'' \varpi_1 + n_2'' \varpi_2} \right].$$

Jointe aux égalités (73) et (74), cette égalité donne

$$(75) \quad L(\Pi) = \frac{\vartheta(\Pi)}{E \lambda^2 (1 + \psi_1 + \psi_2)} \left[K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\bar{c}} \right].$$

Or, dans tous les cas connus, la fusion aqueuse totale ou partielle que nous venons d'étudier est accompagnée d'une absorption de chaleur; on peut donc regarder comme une LOI EXPÉRIMENTALE l'inégalité

$$(76) \quad L(\Pi) > 0.$$

Jointe à l'égalité (75), cette inégalité donne l'inégalité nouvelle

$$(77) \quad K \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K' \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\bar{c}} + K'' \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\bar{c}} > 0.$$

Les égalités (69) nous enseignent alors que chacune des quantités η , η' , η'' , a le signe de celle des quantités K , K' , K'' , à laquelle elle correspond, signe que diverses règles nous ont appris à déterminer.

Considérons l'une des trois courbes de transition qui aboutissent au point de transition \mathfrak{E} , par exemple la ligne $[S', S'']$. Supposons que la quantité K soit positive; il en sera de même de la quantité η ; dès lors, sur la ligne $[S', S'']$ et au voisinage du point de transition \mathfrak{E} , $\varepsilon(T)$ est positif ou négatif, selon que T est supérieur ou inférieur à \mathfrak{E} ; la partie de la ligne $[S', S'']$ voisine du point \mathfrak{E} et située à droite de ce point représente des états de véritable équilibre entre la dissolution et les deux sels S' , S'' ; la partie voisine du point \mathfrak{E} et située à gauche de ce point représente des états de faux équilibre réel ou apparent. L'inverse a lieu si K est négatif.

Nous pouvons donc énoncer cet important théorème :

Supposons que la quantité K relative à un sel soit positive, cas auquel le sel considéré sera partiellement détruit dans la formation d'une certaine masse de la dissolution qui caractérise le point de transition; considérons la région, voisine du point de transition, de la ligne de transition relative aux deux autres sels; cette ligne ne représentera des états de véritable équilibre qu'aux températures supérieures à la température \mathfrak{E} du point de transition.

Supposons, au contraire, que la quantité K relative à un sel soit négative; dans ce cas, une certaine masse du sel considéré se précipite lors de la formation, par fusion aqueuse partielle, de la dissolution qui convient au point de transition; considérons la région, voisine du point de transition, de la ligne de transition relative aux deux autres sels; cette ligne ne représentera des états de véritable équilibre qu'aux températures inférieures à la température \mathfrak{E} du point de transition.

On voit, dès lors, que l'on peut rencontrer trois espèces de points de transition, qui seront caractérisés ainsi qu'il suit, si l'on convient de ne conserver des lignes de transition que les parties qui représentent des états de véritable équilibre, parties qui auront toujours le point de transition pour point d'arrêt.

POINTS DE TRANSITION DE PREMIÈRE ESPÈCE : LE POINT EST INTÉRIEUR AU TRIANGLE $\Sigma\Sigma'\Sigma''$. — *Les trois quantités K , K' , K'' , sont positives; la dissolution qui caractérise le point de transition s'obtient par fusion simultanée de masses convenablement choisies des trois sels S , S' , S'' .*

Les trois lignes de transition partent du point de transition en se dirigeant vers la droite du plan $T = \mathfrak{E}$ (fig. 32).

POINTS DE TRANSITION DE SECONDE ESPÈCE : LE POINT t EST DANS

L'UNE DES TROIS RÉGIONS QUI CONFINENT AU TRIANGLE $\Sigma\Sigma'\Sigma''$ PAR L'UN DES CÔTÉS DE CE TRIANGLE. — L'une des trois quantités K, K', K'' (soit K) est négative; les deux autres sont positives; la dissolution qui caractérise

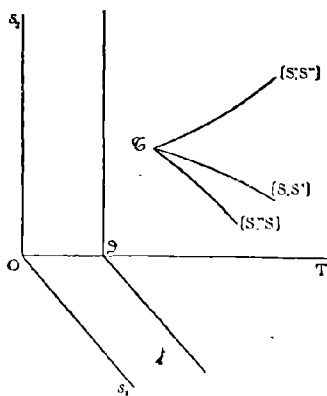


FIG. 32.

le point de transition peut s'obtenir par la fusion de deux masses convenablement choisies des sels S', S'' avec précipitation d'une certaine masse du sel S .

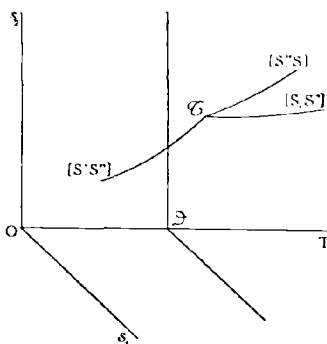


FIG. 33.

La ligne de transition $[S',S'']$ part du point de transition en se dirigeant à gauche du plan $T = \vartheta$; les deux lignes de transition $[S'',S]$, $[S,S']$ partent du point de transition en se dirigeant à droite du même plan (fig. 33).

POINTS DE TRANSITION DE TROISIÈME ESPÈCE : LE POINT t EST DANS UNE RÉGION OPPOSÉE PAR LE SOMMET A L'UN DES ANGLES DU TRIANGLE. — Deux des quantités K, K', K'' (soient K' et K'') sont négatives; la troi-

sième est positive; la dissolution qui caractérise le point de transition peut s'obtenir par fusion du sel S, avec précipitation d'une certaine quantité de chacun des deux sels S', S".

La ligne de transition S', S", en partant du point de transition, se dirige à droite du plan $T = \vartheta$; les deux lignes de transition [S", S], [S, S'], en quittant le point de transition, se dirigent à gauche du même plan (fig. 34).

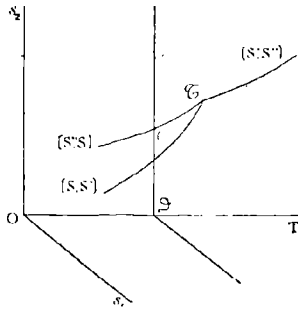


FIG. 34.

Des exemples de points de transition de première espèce nous sont fournis par les études de M. Schreinemakers (1) sur la congélation d'une dissolution aqueuse de deux sels anhydres; les trois sels S, S', S", sont ici la glace S₀, le sel anhydre S₁, le sel anhydre S₂; le point figuratif du premier est l'origine des coordonnées; le point figuratif du second est à l'infini dans la direction de Os₁; le point figuratif du troisième est à l'infini dans la direction de l'axe Os₂; le triangle ΣΣ'Σ" est donc ici le plan sOs₂ tout entier; le point t ne peut manquer de se trouver à l'intérieur de ce triangle.

On est donc assuré que les lignes [S₁, S₂], [S₂, S₀], [S₀, S₁], en quittant le point t, se dirigent vers la droite du plan $T = \vartheta$; en outre, ces lignes ne peuvent rencontrer, le long de leur parcours, les plans S₀S'₀S₁S'₁, S₀S'₀S₂S'₂, S₁S'₁S₂S'₂, qui sont respectivement les plans TOs₁, TOs₂ et le plan de l'infini; donc aucune d'entre elles ne présente de point indifférent où la température soit maximum; lorsqu'on suit chacune d'elles à partir du point t, on voit la température croître sans cesse.

Les deux lignes [S₀, S₁], [S₀, S₂] percent respectivement les plans TOs₁, TOs₂, aux points C₁, C₂ (fig. 33); C₁ est le point où un mélange d'eau et de sel S₁, sans trace de sel S₂ (s₂ = 0), peut être en équilibre

(1) SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XII, p. 7

avec la glace et le sel solide S_1 ; c'est donc le *point cryohydratique* du sel S_1 ; de même, le point C_2 est le *point cryohydratique* du sel S_2 ; nous venons de voir que la température croissait sans cesse le long de la ligne $\mathcal{C}C_1$, et le long de la ligne $\mathcal{C}C_2$; nous pouvons donc énoncer la loi suivante, due à M. Schreinemakers :

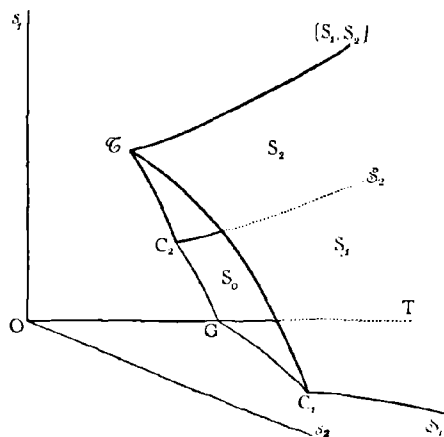


FIG. 35.

La température où une dissolution peut être en équilibre à la fois avec la glace et les deux sels anhydres S_1, S_2 (température cryohydratique du mélange S_1, S_2) est inférieure aux températures cryohydratiques de chacun des deux sels S_1, S_2 .

Ainsi la température cryohydratique du chlorure de potassium est $-10^{\circ},7$ C.; celle du chlorure d'ammonium est $-15^{\circ},3$; celle du mélange est $-17^{\circ},7$.

La température cryohydratique du chlorure de potassium est $-10^{\circ},7$; celle du nitrate de potassium est $-2^{\circ},6$; celle du mélange est $-11^{\circ},4$.

On peut compléter la figure 35. La surface S_1 coupe le plan TOs_1 suivant la ligne C_1s_1 , qui est la courbe de solubilité du sel S_1 dans l'eau pure; la surface S_2 coupe le plan TOs_2 suivant la ligne C_2s_2 qui est la courbe de solubilité du sel S_2 dans l'eau pure; la surface S_0 coupe les plans TOs_1, TOs_2 , suivant les lignes GC_1, GC_2 , lignes de congélation respectives des dissolutions du sel S_1 et du sel S_2 ; le point G est le point de fusion de la glace pure.

Ce que nous venons de dire d'une solution qui peut laisser déposer de la glace et deux sels anhydres peut se répéter textuellement d'un système formé de trois corps 0, 1, 2, susceptibles soit d'exister

isolément à l'état solide, soit de former par leur fusion un liquide mixte ternaire.

Dans un tel système il existera un point de transition Θ , qui sera forcément un point de transition de première espèce; les démonstrations précédentes nous prouvent que ce point correspondra à une température moins élevée que le point d'eutexie du système binaire formé par les corps 0, 1 et que le point d'eutexie du système binaire formé par les corps 0, 2; des démonstrations analogues prouveraient que cette température est inférieure à la température d'eutexie des corps 1, 2; on peut donc énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'un système est formé de trois composants susceptibles d'exister isolément à l'état solide ou de former un liquide mixte, le système admet un point d'eutexie ternaire (point de transition de première espèce), qui correspond à une température moins élevée que les trois points d'eutexie binaire relatifs aux combinaisons deux à deux des trois composants; chacun de ces points d'eutexie binaire correspond, d'ailleurs, à une température moins élevée que les points de fusion des deux composants auxquels il se rapporte.

Nous trouvons une première confirmation de cette règle dans un travail récent de M. G. Charpy⁽¹⁾.

M. Charpy a étudié d'une manière très complète le système formé par les trois métaux solides : plomb, bismuth, étain, et par l'alliage liquide que produit leur fusion simultanée; il a obtenu les résultats suivants :

Le système binaire Plomb-Bismuth a pour température d'eutexie :

$$\Theta_{01} = 273^{\circ} + 127^{\circ}.$$

Le mélange eutectique a pour composition :

Plomb : 0,45,
Bismuth : 0,55.

Le système binaire Plomb-Étain a pour température d'eutexie :

$$\Theta_{02} = 273^{\circ} + 182^{\circ}.$$

Le mélange eutectique a pour composition :

Plomb : 0,375,
Étain : 0,675.

⁽¹⁾ G. CHARPY, *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 1569; 1898.

Le système binaire Étain-Bismuth a pour température d'eutexie :

$$\Theta_{12} = 273^\circ + 133^\circ.$$

Le mélange eutectique a pour composition :

$$\begin{aligned} \text{Étain} &: 0,415, \\ \text{Bismuth} &: 0,585. \end{aligned}$$

Le système ternaire Plomb-Étain-Bismuth a pour température d'eutexie :

$$\vartheta = 273^\circ + 96.$$

Le mélange eutectique a pour composition :

$$\begin{aligned} \text{Plomb} &: 0,32, \\ \text{Étain} &: 0,16, \\ \text{Bismuth} &: 0,52. \end{aligned}$$

M. Hector-R. Carveth⁽¹⁾ a étudié de la même manière le système formé par trois sels solides incapables de réagir chimiquement et par le liquide qu'engendre leur fusion simultanée.

Les sels étudiés sont les nitrates de potassium, de sodium et de lithium.

Les points de fusion des sels isolés sont :

$$\begin{aligned} \text{Pour } \text{KAzO}^3, \quad T_0 &= 273^\circ + 337^\circ, \\ \text{Pour } \text{NaAzO}^3, \quad T_1 &= 273^\circ + 308^\circ, \\ \text{Pour } \text{LiAzO}^3, \quad T_2 &= 273^\circ + 253^\circ. \end{aligned}$$

Le système binaire $\text{KAzO}^3 - \text{NaAzO}^3$ a pour température d'eutexie :

$$\Theta_{01} = 273^\circ + 218^\circ.$$

Le mélange eutectique a pour composition :

$$\begin{aligned} \text{KAzO}^3 &: 0,455, \\ \text{NaAzO}^3 &: 0,545. \end{aligned}$$

Le système binaire $\text{KAzO}^3 - \text{LiAzO}^3$ a pour température d'eutexie :

$$\Theta_{02} = 273^\circ + 129^\circ.$$

(¹) HECTOR-R. CARVETH, *Journal of physical Chemistry*, vol. II, p. 209 ; 1898.

Le mélange eutectique a pour composition :

$$\text{KAzO}^3 : 0,66,$$

$$\text{LiAzO}^3 : 0,34.$$

Le système binaire $\text{NaAzO}^3 - \text{LiAzO}^3$ a pour température d'eutexie :

$$\Theta_{12} = 273^\circ + 204^\circ.$$

Le mélange eutectique a pour composition :

$$\text{NaAzO}^3 : 0,53,$$

$$\text{LiAzO}^3 : 0,47.$$

Le système ternaire $\text{KAzO}^3 - \text{NaAzO}^3 - \text{LiAzO}^3$ a pour température d'eutexie :

$$\vartheta = 273^\circ + 119^\circ \text{ environ.}$$

La composition du mélange eutectique ternaire n'a pas été déterminée.

On peut rencontrer des points de transition de la première espèce dans des systèmes où figurent trois sels doubles proprement dits, dont aucun n'est identique à l'un des trois composants 0, 1, 2. C'est ainsi que MM. Bakhuis Roozboom et Schreinemakers ⁽¹⁾, en étudiant les sels que peut laisser déposer le mélange d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique, ont rencontré les points de transition de première espèce que voici :

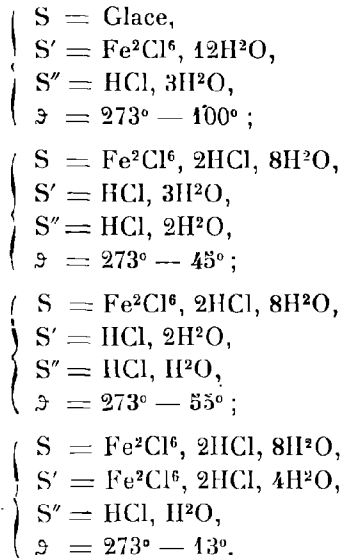
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} = \text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 4\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}' = \text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}'' = \text{Fe}^2\text{Cl}^6, 4\text{H}^2\text{O}, \\ \vartheta = 273^\circ - 27^\circ,5; \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} = \text{Fe}^2\text{Cl}^6, 2\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}' = \text{Fe}^2\text{Cl}^6, 7\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}'' = \text{Fe}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}, \\ \vartheta = 273^\circ - 7^\circ,5. \end{array} \right.$$

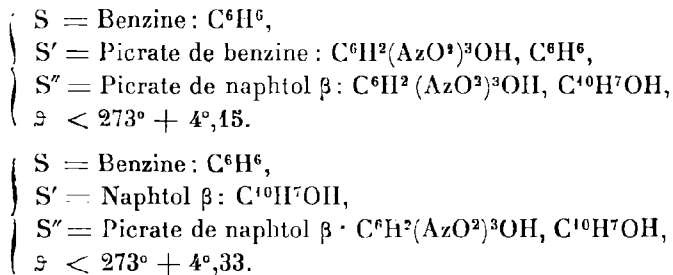
Ils indiquent, en outre, comme probables, les points de transition

⁽¹⁾ BAKHUIS ROOZBOOM et SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XV, p. 588; 1894.

de première espèce que voici :



Enfin, dans un récent travail, M. B. Kuriloff ⁽¹⁾, en étudiant les mélanges de benzine, de naphтол β et d'acide picrique, a découvert deux nouveaux points de transition de première espèce; ces deux points seraient ainsi caractérisés :

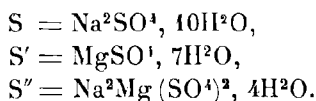


Les points de transition de deuxième et de troisième espèce sont les premiers qui aient attiré l'attention des chimistes. De ce nombre sont, en effet, le point de transition de l'astrakanite et le point de transition de l'acétate cupricalcique.

Selon les déterminations de MM. J.-H. Van t'Hoff et Ch. Van Deven-

⁽¹⁾ KURILOFF, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XXIV, p. 441; 1897.

ter ⁽¹⁾, la température $\vartheta = 273^{\circ} + 21^{\circ},5$ est un point de transition de seconde espèce entre le sulfate de sodium à 10 molécules d'eau : $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, le sulfate de magnésium à 7 molécules d'eau : $\text{MgSO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ et l'astrakanite : $\text{Na}^2\text{Mg}(\text{SO}^4)^2, 4\text{H}^2\text{O}$. Soient :

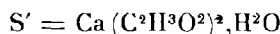


Du point de transition ϑ , partent, comme l'a montré M. H. W. Bakhuis Roozboom ⁽²⁾, pour se diriger vers la droite, les deux lignes de transition [S, S'] et [S', S''], tandis que du même point part, pour se diriger vers la gauche, la ligne de transition [S, S'']; la fusion simultanée d'une certaine masse de sulfate de sodium à dix molécules d'eau et de sulfate de magnésium à sept molécules d'eau peut fournir la dissolution qui caractérise le point de transition, avec précipitation d'astrakanite solide.

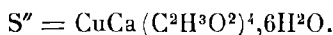
L'acétate de cuivre



et l'acétate de calcium



forment un acétate double



Le point de transition de ce sel double, signalé déjà par MM. J.-H. Van't Hoff et Van Deventer ⁽³⁾, correspond à une température :

$$\vartheta = 273^{\circ} + 70^{\circ} \text{ environ.}$$

Par des recherches plus précises, M. Reicher ⁽⁴⁾ a montré que la température ϑ de ce point de transition était comprise entre $273^{\circ} + 76,2^{\circ}$ et $273^{\circ} + 78^{\circ}$.

⁽¹⁾ J.-H. VAN T'HOFF et CH. VAN DEVENTER, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. V, p. 255; 1885. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. I, p. 163; 1887. — Voir aussi J.-H. VAN T'HOFF, *Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen*, deutsch bearbeitet von Theodor Paul; Leipzig, 1897.

⁽²⁾ H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI, p. 407; 1886; — t. VII, p. 333; 1887.

⁽³⁾ J.-H. VAN T'HOFF et CH. VAN DEVENTER, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ REICHER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. I, p. 221; 1887.

Selon M. Bakhuis Roozboom ⁽¹⁾, ce point de transition est un point de transition de troisième espèce; parmi les trois lignes de transition issues de ce point, une seule se dirige vers la droite : c'est la ligne de transition [S, S']; les deux lignes de transition [S, S''] et [S', S''] se dirigent vers la gauche.

A la température ϑ , l'acétate double subit une fusion aqueuse; il fournit une certaine quantité de la dissolution qui caractérise le point de transition, en même temps que certaines masses des deux acétates simples à l'état solide.

L'étude des chlorures doubles de cuivre et de potassium a fourni à M. Meyerhoffer ⁽²⁾ deux points de transition, l'un de seconde espèce, l'autre de troisième espèce. Le point de transition de seconde espèce est ainsi caractérisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \text{CuCl}^2, \\ S' = \text{CuCl}^2, \text{KCl}, \\ S'' = \text{CuCl}^2, 2\text{KCl}, 2\text{H}^2\text{O}. \end{array} \right.$$

Du point ϑ , deux lignes de transition se détachent et se dirigent vers la droite; ce sont les lignes [S, S'] et [S', S'']; seule, la ligne [S, S''] se dirige vers la gauche.

Le point de transition de troisième espèce est ainsi caractérisé

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \text{KCl}, \\ S' = \text{CuCl}^2, \text{KCl}, \\ S'' = \text{CuCl}^2, 2\text{KCl}, 2\text{H}^2\text{O}. \end{array} \right.$$

Du point ϑ , une seule ligne de transition se dirige vers la droite; c'est la ligne [S, S'']; les deux lignes [S, S'] et [S', S''] se dirigent vers la gauche.

Nous ne pouvons mentionner ici tous les points de transition de seconde ou de troisième espèce rencontrés depuis quelques années par divers auteurs, notamment par MM. Roozboom et Schreinemakers, au cours de leurs études sur les systèmes formés d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique; nous en rencontrerons d'ailleurs de multiples exemples, au § 6, à propos de la Schœnite et de la Carnallite; nous mentionnerons seulement, pour terminer, deux points de transition de seconde espèce rencontrés par MM. J.-H. Van t'Hoff et

⁽¹⁾ H.-W. BAKHUIS ROOZBOOM, *loc. cit.*

⁽²⁾ MEYERHOFFER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. III, p. 366; 1889; — Bd. V, p. 97; 1890. — VRIENS, *ibid.*, Bd. VII, p. 394.

Henrick ⁽¹⁾ en étudiant les conditions de formation et de destruction de la Tachhydrite : $2 \text{MgCl}^2, \text{CaCl}^2, 12\text{H}^2\text{O}$. Le premier de ces points de transition est ainsi caractérisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 2\text{MgCl}^2, \text{CaCl}^2, 12\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}' = \text{CaCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}'' = \text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}, \\ \varepsilon = 273^\circ + 21^\circ,95. \end{array} \right.$$

Les deux lignes de transition $[\text{S}, \text{S}']$, $[\text{S}, \text{S}'']$ se dirigent à droite du point de transition ; la ligne de transition $[\text{S}', \text{S}'']$ se dirige à gauche.

Le second point de transition est ainsi caractérisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 2\text{MgCl}^2, \text{CaCl}^2, 12\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}' = \text{CaCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}, \\ \text{S}'' = \text{CaCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}, \\ \varepsilon = 273^\circ + 23^\circ. \end{array} \right.$$

Les deux lignes $[\text{S}, \text{S}'']$, $[\text{S}', \text{S}'']$ se dirigent à droite du point de transition ; la ligne $[\text{S}, \text{S}']$ se dirige à gauche.

§ 5. — *Cas où les trois points $\Sigma, \Sigma', \Sigma''$ sont en ligne droite.*

Le triangle $\Sigma\Sigma'\Sigma''$ joue un rôle essentiel dans la théorie développée au paragraphe précédent ; cette théorie devient donc caduque dans le cas particulier où les trois points $\Sigma, \Sigma', \Sigma''$ se placent sur une même ligne droite ; dans ce cas, en effet, on a

$$(78) \quad \left| \begin{array}{ccc} n_0\varpi_0 & n'_0\varpi_0 & n''_0\varpi_0 \\ n_1\varpi_1 & n'_1\varpi_1 & n''_1\varpi_1 \\ n_2\varpi_2 & n'_2\varpi_2 & n''_2\varpi_2 \end{array} \right| = 0$$

et les équations (74) deviennent incompatibles en μ, μ', μ'' . Il nous faut donc, dans ce cas, reprendre directement l'étude des propriétés du point de transition.

⁽¹⁾ J.-H. VAN T'HOFF et HENRICK, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1897, p. 508.

En vertu de l'égalité (78), les équations

$$(79) \left\{ \begin{array}{l} \frac{n_0 \varpi_0 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_0 \varpi_0 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_0 \varpi_0 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = 0, \\ \frac{n_1 \varpi_1 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_1 \varpi_1 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_1 \varpi_1 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = 0, \\ \frac{n_2 \varpi_2 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_2 \varpi_2 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_2 \varpi_2 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = 0 \end{array} \right.$$

deviennent compatibles en μ, μ', μ'' , ce qui signifie évidemment qu'un des trois sels S, S', S" a une composition telle qu'il peut être censé formé par combinaison des deux autres, pris en proportions convenables.

Aux équations (79) nous pouvons évidemment substituer le système

$$(80) \left\{ \begin{array}{l} \frac{n_0 \varpi_0 \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{n'_0 \varpi_0 \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{n''_0 \varpi_0 \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = 0, \\ \frac{(n_0 \varpi_0 \psi_1 - n_1 \varpi_1) \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{(n'_0 \varpi_0 \psi_1 - n'_1 \varpi_1) \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{(n''_0 \varpi_0 \psi_1 - n''_1 \varpi_1) \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = 0, \\ \frac{(n_0 \varpi_0 \psi_2 - n_2 \varpi_2) \mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2} + \frac{(n'_0 \varpi_0 \psi_2 - n'_2 \varpi_2) \mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2} + \frac{(n''_0 \varpi_0 \psi_2 - n''_2 \varpi_2) \mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2} = 0. \end{array} \right.$$

Ce système sera, comme le système (79), compatible en

$$\frac{\mu}{n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}, \quad \frac{\mu'}{n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2}, \quad \frac{\mu''}{n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2}$$

et admettra les mêmes solution que le système (79); en égalant à 0 son déterminant, nous obtiendrons une égalité équivalente à l'égalité (78), et que les égalités (68) permettent d'écrire sous la forme

$$(81) \quad n_0 \varpi_0 K + n'_0 \varpi_0 K' + n''_0 \varpi_0 K'' = 0.$$

En outre, les deux dernières équations (80) donnent

$$(82) \quad \frac{\mu}{(n_0 \varpi_0 + n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) K} = \frac{\mu'}{(n'_0 \varpi_0 + n'_1 \varpi_1 + n'_2 \varpi_2) K'} = \frac{\mu''}{(n''_0 \varpi_0 + n''_1 \varpi_1 + n''_2 \varpi_2) K''}.$$

L'égalité (81) nous montre que les trois quantités K, K', K" ne peuvent être de même signe; il en est une qui est de signe contraire aux deux autres; nous pouvons choisir les symboles S, S', S" de telle façon que K" soit de signe contraire à K et à K'; μ'' sera alors, d'après les égalités (82), de signe contraire à μ et à μ' ; on verrait sans peine que le point Σ'' est alors entre les points Σ et Σ' .

En vertu des égalités (82) les égalités (69) peuvent s'écrire

$$(83) \quad \frac{\mu\eta}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} = \frac{\mu'\eta_1}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} = \frac{\mu''\eta''}{n''_0\omega_0 + n''_1\omega_1 + n''_2\omega_2}$$

$$= \frac{\mu}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} \left(\frac{\partial\Delta}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}} + \frac{\mu'}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} \left(\frac{\partial\Delta'}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}$$

$$+ \frac{\mu''}{n''_0\omega_0 + n''_1\omega_1 + n''_2\omega_2} \left(\frac{\partial\Delta''}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}.$$

Au dernier membre de (83) on observe, en développant les valeurs de $\left(\frac{\partial\Delta}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}, \left(\frac{\partial\Delta'}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}, \left(\frac{\partial\Delta''}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}$ que les coefficients de $-\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}, -\left(\frac{\partial f_1}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}, -\left(\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}$ sont respectivement égaux aux premiers membres des égalités (79), lesquelles sont, par hypothèse, vérifiées par les valeurs considérées de μ, μ', μ'' . Les égalités (83) se réduisent donc à

$$(84) \quad \frac{\mu\eta}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} = \frac{\mu'\eta_1}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} = \frac{\mu''\eta''}{n''_0\omega_0 + n''_1\omega_1 + n''_2\omega_2}$$

$$= \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu + \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu' + \frac{\partial G''(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu''.$$

Pour interpréter l'expression qui figure à la seconde ligne de l'égalité (84), nous remarquons que les égalités (59), qui définissent les éléments du point de transition, entraînent l'égalité

$$\frac{(\Delta)_{\mathcal{E}}\mu}{n_0\omega_0 + n_1\omega_1 + n_2\omega_2} + \frac{(\Delta')_{\mathcal{E}}\mu'}{n'_0\omega_0 + n'_1\omega_1 + n'_2\omega_2} + \frac{(\Delta'')_{\mathcal{E}}\mu''}{n''_0\omega_0 + n''_1\omega_1 + n''_2\omega_2} = 0.$$

En développant les expressions de $(\Delta)_{\mathcal{E}}, (\Delta')_{\mathcal{E}}, (\Delta'')_{\mathcal{E}}$ et en tenant compte des égalités (79), cette relation devient

$$(85) \quad G(\Pi, \vartheta) \mu + G'(\Pi, \vartheta) \mu' + G''(\Pi, \vartheta) \mu'' = 0.$$

Cette égalité signifie que, sous la pression Π , à la température $\vartheta(\Pi)$, la formation d'une masse μ'' du sel S'' aux dépens des masses μ, μ' , des sels S, S' , est un phénomène réversible.

Cette formation dégage une quantité de chaleur

$$Q = \ell''(\Pi) \mu'',$$

$\ell''(\Pi)$ étant la *chaleur de formation du sel S'' aux dépens des sels S, S'* , et l'on voit aisément que l'on a

$$(86) \quad \ell''(\Pi) \mu'' = \frac{\vartheta}{E} \left[\frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu + \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu' + \frac{\partial G''(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu'' \right],$$

égalité qui transforme les égalités (84) en

$$(87) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\eta}{n_0\tau_0 + n_1\tau_1 + n_2\tau_2} = \frac{El''(\Pi)}{\varepsilon} \frac{\mu''}{\mu}, \\ \frac{\eta'}{n'_0\tau_0 + n'_1\tau_1 + n'_2\tau_2} = \frac{El''(\Pi)}{\varepsilon} \frac{\mu''}{\mu}, \\ \frac{\eta''}{n''_0\tau_0 + n''_1\tau_1 + n''_2\tau_2} = \frac{El''(\Pi)}{\varepsilon}. \end{array} \right.$$

Si l'on se souvient que les deux quantités μ , μ' , sont de signe contraire à μ'' , on voit que l'on peut énoncer les propositions suivantes :

Les quantités τ_1 , τ'_1 , sont de signes contraires à $l''(\Pi)$; la quantité η a le signe de $l''(\Pi)$.

Parvenus à ce point, nous distinguerons deux cas :

PREMIER CAS. — *Le sel S'' se forme, aux dépens des sels S , S' , sous la pression Π et à la température $\varepsilon(\Pi)$, avec dégagement de chaleur :*

$$(88) \quad l''(\Pi) > 0.$$

On a alors

$$\eta < 0, \quad \eta' < 0, \quad \eta'' > 0.$$

En raisonnant comme au paragraphe précédent, on voit que les parties des lignes $[S, S'']$, $[S', S'']$ qui représentent des états de véritable équilibre, se dirigent, à partir du point \mathfrak{E} , vers la gauche du plan $T = \varepsilon$; au contraire, la partie de la ligne $[S, S']$ qui représente des états de véritable équilibre, se dirige, à partir du point \mathfrak{E} , à la droite du plan $T = \varepsilon$; on a affaire à un POINT DE TRANSITION DE SECONDE ESPÈCE.

DEUXIÈME CAS. — *Le sel S'' se forme, aux dépens des sels S , S' , sous la pression Π , à la température $\varepsilon(\Pi)$, avec absorption de chaleur :*

$$(89) \quad l''(\Pi) < 0.$$

On a alors

$$\eta > 0, \quad \eta' > 0, \quad \eta'' < 0.$$

En raisonnant comme au paragraphe précédent, on voit que les parties des lignes $[S, S'']$, $[S', S'']$, qui représentent les états de véritable équilibre, se dirigent, à partir du point \mathfrak{E} , vers la droite du plan $T = \varepsilon$; au contraire, la partie de la ligne $[S, S']$, qui représente des états de véritable équilibre se dirige, à partir du point \mathfrak{E} , à la gauche du plan $T = \varepsilon$; on a affaire à un POINT DE TRANSITION DE TROISIÈME ESPÈCE.

Dans le cas où les trois points Σ , Σ' , Σ'' , sont en ligne droite, on ne rencontre jamais de point de transition de première espèce.

§ 6. — *Domaine d'un sel*

Considérons une dissolution formée de trois éléments 0, 1, 2, susceptible de laisser déposer un certain nombre de composés solides S, S', S'',... Étudions-la sous une pression donnée Π ; considérons la surface S définie par l'équation

$$\Delta (s_1, s_2, \Pi, T) = 0,$$

et dessinons sur cette surface l'aire (s'il en existe une) en tout point de laquelle on a

$$\Delta' (s_1, s_2, \Pi, T) > 0,$$

$$\Delta'' (s_1, s_2, \Pi, T) > 0,$$

.

En tout point de cette aire, la dissolution est saturée du sel S et ne peut laisser déposer aucun des sels S', S'',... *Il y a véritable équilibre entre la dissolution et le sel S.* L'aire dont il s'agit est le *domaine du sel S.*

Pour que le point figuratif, mobile sur la surface S, sorte de ce domaine, il faut que l'une au moins des quantités Δ', Δ'', \dots , s'annule; en général, au moment où l'une de ces quantités, Δ' par exemple, deviendra égale à 0, les autres, Δ'', \dots , demeureront positives; le point figuratif se trouvera alors sur la portion de la ligne de transition [S, S'] qui correspond à des états de véritable équilibre entre la dissolution et les deux sels S, S'. *Le domaine du sel S est limité par les portions des lignes de transition [S, S'], [S, S''], ... qui correspondent à des états de véritable équilibre entre la dissolution, le sel S et un autre sel.*

Il est peu de sels dont le domaine soit entièrement connu; le premier qui ait été délimité complètement est la *Schœnite*: $\text{MgK}^2(\text{SO}^4)_6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, dont l'étude est due à M. Van der Heide (1).

Le domaine de la *Schœnite* (fig. 36) est limité par quatre lignes de transition :

1° La ligne de transition entre la *Schœnite* et le sel $\text{MgSO}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ va du point de transition de troisième espèce d_1 , pour lequel $\vartheta = 273^\circ - 3^\circ$, au point de transition de troisième espèce d_2 , pour lequel $\vartheta = 47^\circ, 2$;

2° La ligne de transition entre la *Schœnite* et le sel $\text{MgSO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ va du point d_2 au point de transition de troisième espèce d_3 , pour lequel $\vartheta = 273^\circ + 72^\circ$;

(1) VAN DER HEIDE, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. XII, p. 416; 1893.

3° La ligne de transition entre la Schœnite et le sel $\text{MgK}^2(\text{SO}^4)_2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ (*Astrakanite potassique*) va du point d_3 au point de transition de seconde espèce b , pour lequel $\vartheta = 273^\circ + 92^\circ$;

4° La ligne de transition entre la Schœnite et le sel K^2SO^4 joint le point b au point d_1 .

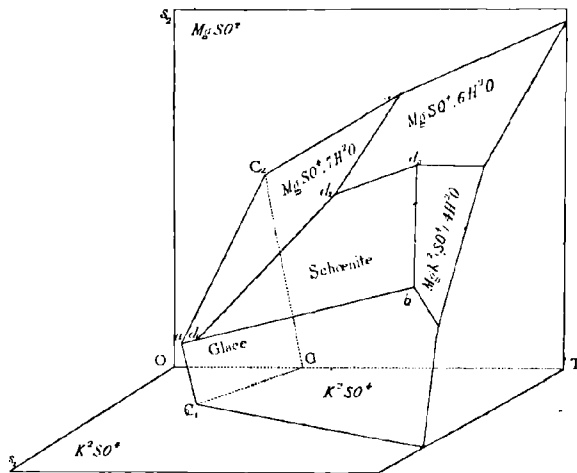


FIG. 36.

Outre les points de transition que nous venons de mentionner, il y a lieu de signaler, en la figure 36, un point de transition de première espèce, le point a , caractérisé de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \text{MgSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}, \\ S' = \text{K}^2\text{SO}^4, \\ S'' = \text{Glace}, \\ \vartheta = 373^\circ - 4^\circ,5. \end{array} \right.$$

Le point cryohydratique C_1 du sulfate de potassium correspond à la température $T = 273^\circ - 1^\circ,2$; le point cryohydratique C_2 du sulfate de manganèse à 7 molécules d'eau correspond à la température $T = 273^\circ - 6^\circ$; enfin G est le point de fusion de la glace, et la figure est limitée vers la droite par le plan $T = 273^\circ + 100^\circ$.

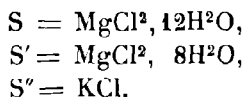
Dans leurs recherches récentes sur les dépôts salins de Stassfurt, auxquelles nous avons déjà fait divers emprunts en ce Chapitre, MM. van t'Hoff et Meyerhoffer ⁽¹⁾ ont tracé en leur entier les lignes qui bornent le

(1) VAN T'HOFF et MEYERHOFFER, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1897, p. 487.

On remarque, en outre, sur la figure 37 :

1° Un nouveau point de transition de troisième espèce, a_3 , entre les sels $\text{KCl MgCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; il correspond à la température $\vartheta = 273^\circ + 176^\circ$;

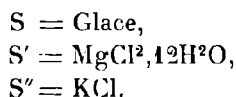
2° Un point de transition de première espèce, a_2 , entre les sels



Il correspond à la température

$$\vartheta = 273^\circ - 16^\circ,7.$$

3° Un point de transition de première espèce (point cryohydratique), a_1 , entre les sels



Il correspond à la température

$$\vartheta = 273^\circ - 33^\circ,6.$$

4° Le point cryohydratique c , du chlorure de potassium KCl , qui correspond à la température

$$\text{T} = 273^\circ - 41^\circ,4.$$

5° Le point cryohydratique c_2 du chlorure de magnésium à 12 molécules d'eau : $\text{MgCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$, qui correspond à la température

$$\text{T} = 273^\circ - 33^\circ.$$

6° Le point de fusion G de la glace pure

$$\text{T} = 273^\circ.$$

§ 7. — Variation du point de transition avec la pression.

En vertu des égalités (60), les coordonnées du point de transition varient avec la pression considérée; on peut se proposer de déterminer

les valeurs de $\frac{d\psi_1(\Pi)}{d\Pi}$, $\frac{d\psi_2(\Pi)}{d\Pi}$, $\frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi}$. En différentiant les équations (59), dont les égalités (60) représentent les solutions, on trouve les relations

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Delta}{\partial T}\right)_{\varepsilon} \frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial s_1}\right)_{\varepsilon} \frac{d\psi_1(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial s_2}\right)_{\varepsilon} \frac{d\psi_2(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial\Pi}\right)_{\varepsilon} &= 0, \\ \left(\frac{\partial\Delta'}{\partial T}\right)_{\varepsilon} \frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta'}{\partial s_1}\right)_{\varepsilon} \frac{d\psi_1(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta'}{\partial s_2}\right)_{\varepsilon} \frac{d\psi_2(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta'}{\partial\Pi}\right)_{\varepsilon} &= 0, \\ \left(\frac{\partial\Delta''}{\partial T}\right)_{\varepsilon} \frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta''}{\partial s_1}\right)_{\varepsilon} \frac{d\psi_1(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta''}{\partial s_2}\right)_{\varepsilon} \frac{d\psi_2(\Pi)}{d\Pi} + \left(\frac{\partial\Delta''}{\partial\Pi}\right)_{\varepsilon} &= 0. \end{aligned}$$

Il est facile de déduire de ces relations l'expression des trois quantités considérées ; bornons-nous à en déduire $\frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi}$. Les égalités (66) et (68) permettent de donner à l'expression de $\frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi}$, déduite des égalités précédentes, la forme

$$(90) \quad \frac{d\varepsilon(\Pi)}{d\Pi} = - \frac{\left\{ K \frac{\partial\Delta}{\partial\Pi} + K' \frac{\partial\Delta'}{\partial\Pi} + K'' \frac{\partial\Delta''}{\partial\Pi} \right\}_{\varepsilon}}{\left(K \frac{\partial\Delta}{\partial T} + K' \frac{\partial\Delta'}{\partial T} + K'' \frac{\partial\Delta''}{\partial T} \right)_{\varepsilon}}$$

Pour pousser plus loin la discussion de cette expression, nous distinguerons deux cas :

1^{er} Cas. — *Les trois points Σ , Σ' , Σ'' ne sont pas en ligne droite.*

Dans ce cas, si l'on suppose que le contour du triangle $\Sigma\Sigma'\Sigma''$, parcouru dans le sens des lettres, forme un cycle sinistrorsum, et si l'on désigne par $L(\Pi)$ la chaleur absorbée dans la fusion aqueuse, totale ou partielle, qui donne naissance à l'unité de masse de la dissolution qui caractérise le point ε , on a

$$(75) \quad L(\Pi) = \frac{\varepsilon(\Pi)}{E\lambda^2(1 + \psi_1 + \psi_2)} \left(K \frac{\partial\Delta}{\partial T} + K' \frac{\partial\Delta'}{\partial T} + K'' \frac{\partial\Delta''}{\partial T} \right)_{\varepsilon}.$$

D'autre part, si l'on se souvient qu'un système dont Φ est le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π , a pour volume $\frac{\partial\Phi}{\partial\Pi}$, on voit sans peine que si, sous la pression Π , à la température T , une masse infiniment petite μ du sel S fond au sein d'une dissolution de concentrations s_1 , s_2 , le volume du système subit un accroissement :

$$- \frac{\partial\Delta}{\partial\Pi} \frac{\mu}{n_0\varpi_0 + n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}.$$

Si, dans les conditions qui correspondent au point de transition, des masses infiniment petites μ , μ' , μ'' des sels S, S', S'', entrent en dissolution, le volume du système subit une augmentation

$$- \left[\left(\frac{\partial \Delta}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}} \frac{\mu}{n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2} + \left(\frac{\partial \Delta'}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}} \frac{\mu'}{n'_0 v_0 + n'_1 v_1 + n'_2 v_2} + \left(\frac{\partial \Delta''}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}} \frac{\mu''}{n''_0 v_0 + n''_1 v_1 + n''_2 v_2} \right].$$

Si les masses μ , μ' , μ'' sont précisément celles qui prennent part à la fusion aqueuse totale ou partielle qui engendre une masse \mathfrak{N} de la dissolution de concentrations ψ_1, ψ_2 , ces masses μ , μ' , μ'' , sont données par les égalités (73), et l'accroissement de volume du système devient

$$(91) \quad \delta V = U(\Pi) \mathfrak{N},$$

avec

$$(92) \quad U(\Pi) = - \frac{1}{\lambda^2 (1 + \psi_1 + \psi_2)} \left(K \frac{\partial \Delta}{\partial \Pi} + K' \frac{\partial \Delta'}{\partial \Pi} + K'' \frac{\partial \Delta''}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}}.$$

Les égalités (75) et (92) transforment l'égalité (90) en

$$(93) \quad \frac{d\mathfrak{z}(\Pi)}{d\Pi} = \frac{\mathfrak{z}(\Pi) U(\Pi)}{EL(\Pi)}.$$

Cette relation, qui régit le déplacement du point de transition par l'effet des variations de pression, est tout à fait analogue à l'équation de Clapeyron et Clausius, qui régit le déplacement du point de fusion par les variations de pression.

2^e CAS. — *Les trois points Σ , Σ' , Σ'' sont en ligne droite.*

Dans ce cas, une transformation réversible peut, sous la pression Π et à la température $\mathfrak{z}(\Pi)$, engendrer une masse μ' du sel S'; μ , μ' sont les masses (dont l'une au moins est négative) des sels S, S', qui peuvent être engendrées en même temps. Les masses μ , μ' , μ'' , vérifiant les égalités (82), on voit sans peine que l'égalité (90) peut s'écrire

$$\frac{d\mathfrak{z}(\Pi)}{d\Pi} = \frac{\frac{\left(\frac{\partial \Delta}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}} \mu}{n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2} + \frac{\left(\frac{\partial \Delta'}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}} \mu'}{n'_0 v_0 + n'_1 v_1 + n'_2 v_2} + \frac{\left(\frac{\partial \Delta''}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{E}} \mu''}{n''_0 v_0 + n''_1 v_1 + n''_2 v_2}}{\frac{\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}} \mu}{n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2} + \frac{\left(\frac{\partial \Delta'}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}} \mu'}{n'_0 v_0 + n'_1 v_1 + n'_2 v_2} + \frac{\left(\frac{\partial \Delta''}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}} \mu''}{n''_0 v_0 + n''_1 v_1 + n''_2 v_2}}.$$

Mais les masses μ, μ', μ'' vérifiant les égalités (79), on voit sans peine que cette égalité peut s'écrire

$$(94) \quad \frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi} = - \frac{\frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \mu + \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \mu' + \frac{\partial G''(\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \mu''}{\frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu + \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu' + \frac{\partial G''(\Pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \mu''}$$

Si $u(\Pi, T), u'(\Pi, T), u''(\Pi, T)$ sont les volumes spécifiques des trois sels solides S, S', S'', on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial \Pi} &= u(\Pi, T), \\ \frac{\partial G'(\Pi, T)}{\partial \Pi} &= u'(\Pi, T), \\ \frac{\partial G''(\Pi, T)}{\partial \Pi} &= u''(\Pi, T) \end{aligned}$$

et la formation d'une masse μ' du sel S', sous la pression Π , à la température $\vartheta(\Pi)$, sera accompagnée d'un accroissement de volume du système :

$$(95) \quad U''(\Pi) \mu'' = \frac{\partial G(\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \mu + \frac{\partial G'(\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \mu' + \frac{\partial G''(\Pi, \vartheta)}{\partial \Pi} \mu''.$$

En vertu des égalités (86) et (95), l'égalité (94) devient

$$(96) \quad \frac{d\vartheta(\Pi)}{d\Pi} = - \frac{\vartheta(\Pi) U''(\Pi)}{E''(\Pi)},$$

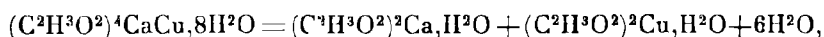
égalité qui est encore analogue à la relation de Clapeyron et de Clausius.

La formule (93) seule a été, jusqu'ici, soumise au contrôle de l'expérience; encore ce contrôle a-t-il porté sur un seul corps et est-il purement qualitatif.

Le point de transition étudié est celui de l'acétate cupricalcique, découvert par MM. J.-H. Van t'Hoff et Van Deventer, et dont la température de transformation ϑ est comprise, selon M. Reicher⁽¹⁾, entre $273^\circ + 76,2$ et $273^\circ + 78^\circ$.

(1) REICHER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. I, p. 221; 1887.

Dans ce cas, la fusion aqueuse partielle, exprimée par l'équation



a lieu avec diminution de volume [$U(II) < 0$].

D'après la formule (93), le point de fusion aqueuse $\vartheta(II)$ doit être une fonction décroissante de la pression II . En effet, MM. W. Spring et J.-H. Van t'Hoff ⁽¹⁾ ont vu ce point descendre au-dessous de $273^\circ + 40^\circ$, sous une pression qu'ils évaluent à 6000 atmosphères.

⁽¹⁾ W. SPRING et J.-H. VAN T'HOFF, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. 1, p. 227; 1887.

FIN

ERRATA

DU TOME II

Page 222, ligne 15 :

Au lieu de $Q = M_1\rho(T) - \mu_1\rho(\theta)$, lire $Q = -M_1\rho(T) + \mu_1\rho(\theta)$.

Page 222, lignes 18 et 19 :

Au lieu de $\Gamma_1(\theta, T)$ et de $\Gamma_2(\theta, T)$, lire $(T - \theta)\Gamma_1(\theta, T)$ et $(T - \theta)\Gamma_2(\theta, T)$

Page 222, formules (17) :

1^{re} formule, au lieu de $\mathfrak{N}\Gamma_1(\theta, T)$, lire $\mathfrak{N}\Gamma_1(\theta, T)(T - \theta)$.

2^e formule, au lieu de $M_1\rho(T) - \mu_1\rho(\theta) + \mathfrak{N}\Gamma_2(\theta, T)$,
lire $-M_1\rho(T) + \mu_1\rho(\theta) + \mathfrak{N}\Gamma_2(\theta, T)(T - \theta)$.

Page 241, lignes 8, 9, 10, 24 et 25 :

Multiplier toutes les valeurs numériques de $\frac{C}{\sigma}$ par 0,001293.

Page 251, formule (24 bis) :

Au lieu de $\frac{A}{1 - \psi} \cdot \frac{2R\Sigma}{E}$, lire $\frac{A}{1 - \psi} - \frac{2R\Sigma}{E}$.

Page 251, formule (25 bis) :

Au lieu de $\frac{1}{1 - \frac{2R\Sigma}{(1 - \psi)AE}}$, lire $\frac{1}{1 - \frac{2R\Sigma(1 - \psi)}{AE}}$.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME III

LIVRE VI

LES MÉLANGES HOMOGENES

CHAPITRE I

Potentiel thermodynamique d'un mélange homogène

	Pages.
§ 1. Rappel de quelques propriétés des fonctions homogènes	1
§ 2. Potentiel thermodynamique d'un mélange homogène.	2
§ 3. Cas particulier d'un mélange de deux substances	4
§ 4. Mélange de gaz parfaits.	5
§ 5. Formules relatives au volume spécifique d'un mélange	6
§ 6. Stabilité de l'équilibre d'un mélange homogène	7
§ 7. Formules relatives à un mélange maintenu sous volume constant.	11

CHAPITRE II

De l'état des corps en dissolution

§ 1. Énoncé du problème	16
§ 2. Lois générales de l'équilibre chimique au sein d'un système homogène, maintenu sous une pression donnée.	21
§ 3. Lois générales de l'équilibre chimique au sein d'un système homogène, maintenu sous un volume donné	28
§ 4. Les conséquences des principes de la thermodynamique sont indépendantes de l'état chimique réel que l'on attribue aux corps mélangés.	34

CHAPITRE III

Les solutions infiniment diluées

	Pages.
§ 1. Premières hypothèses.	43
§ 2. Chaleur dégagée dans la dilution d'une dissolution.	43

CHAPITRE IV

La pression osmotique

§ 1. L'équilibre osmotique.	56
§ 2. La pression osmotique.	62
§ 3. Pression osmotique pour les solutions infiniment diluées	65
§ 4. Loi de Mariotte et de Gay-Lussac pour les solutions diluées. — Remarques diverses	68

CHAPITRE V

Les hypothèses de Van t'Hoff et d'Arrhénius

§ 1. Quelles fonctions doivent être connues pour que l'on puisse pénétrer la constitution chimique d'un mélange	71
§ 2. Forme de ces fonctions pour un mélange de gaz parfaits	76
§ 3. Énoncé d'une loi approchée	78
§ 4. Application de la loi précédente aux phénomènes osmotiques.	82
§ 5. Emploi de la loi précédente pour l'étude de la constitution chimique des dissolutions.	84
§ 6. Relation entre les coefficients I et les coefficients isotoniques	86
§ 7. La série normale de M. J.-H. Van t'Hoff. — Égalité des coefficients I et des coefficients isotoniques	87
§ 8. Les fonctions potentielles thermodynamiques des corps qui forment une solution infiniment diluée.	89
§ 9. L'hypothèse de M. Svante Arrhenius.	94

CHAPITRE VI

Réactions chimiques dans les systèmes homogènes

§ 1. Phénomènes d'éthérification.	104
§ 2. Systèmes dilués. — Loi de M. J.-H. Van t'Hoff. — Loi de MM. Guldberg et Waage	112

LIVRE VII

LES DISSOLUTIONS

CHAPITRE I

Dissolution des sels

	Pages.
§ 1. Dissolutions saturées et non saturées	417
§ 2. Déplacement de l'équilibre par la pression	423
§ 3. Déplacement de l'équilibre par les variations de température	426
§ 4. Chaleur de dissolution et chaleur de dilution en général.	430
§ 5. Dissolutions qui suivent la loi de Gay-Lussac (Loi de Van t'Hoff) jusqu'à la saturation.	443
§ 6. Chaleur spécifique d'une dissolution	444

CHAPITRE II

Vaporisation des dissolvants

§ 1. Tension de la vapeur émise par une dissolution.	452
§ 2. Du rôle que joue l'étude de la vaporisation des dissolvants dans la théorie générale des dissolutions.	456
§ 3. Loi de Von Babo et loi de Wüllner.	459
§ 4. Tension de vapeur d'une dissolution et poids moléculaires	462
§ 5. Tensions de vapeur des dissolutions et isotonie.	465

CHAPITRE III

Les formules de G. Kirchhoff

§ 1. Chaleur de dilution.	468
§ 2. Autre démonstration de la formule de G. Kirchhoff.	470
§ 3. Chaleur de dissolution	474
§ 4. Problème de G. Kirchhoff.	477
§ 5. Corps miscibles en toute proportion.	484
§ 6. Chaleur spécifique d'une dissolution.	487

CHAPITRE IV

Congélation des dissolvants

§ 1. Abaissement du point de congélation d'une dissolution	491
§ 2. Points de congélation de deux solutions isotoniques.	497

	Pages.
§ 3. Point de congélation d'une solution infiniment diluée.	200
§ 4. Loi de Deluc.	203
§ 5. Cryohydrates et mélanges entectiques.	247

CHAPITRE V

Les hydrates salins

§ 1. Les deux branches de la courbe de solubilité de l'hydrate.	223
§ 2. Stabilité et déplacement de l'équilibre.	228
§ 3. Vérifications expérimentales	231
§ 4. Deux hydrates distincts. — Équilibre entre les deux hydrates et la dissolution	235
§ 5. Deux hydrates distincts. — Équilibre entre les deux hydrates solides.	241
§ 6. Deux hydrates distincts. — Premier cas : point de transition. . .	251
§ 7. Deux hydrates distincts. — Deuxième cas : point d'eutexie. . . .	257
§ 8. Deux formes différentes d'un même hydrate.	267

CHAPITRE VI

Les hydrates de gaz

§ 1. Tension de dissociation d'un hydrate gazeux.	271
§ 2. Théorie des points quadruples	280
§ 3. Les points quadruples et les faits d'expérience.	303

CHAPITRE VII

Les sels doubles

§ 1. Équilibre entre un sel double et la dissolution.	305
§ 2. Étude d'une dissolution qui peut fournir deux sels doubles distincts	313
§ 3. Étude plus particulière de la ligne de transition $[S, S']$; point indifférent.	316
§ 4. Étude d'une dissolution qui peut fournir trois sels doubles distincts; point de transition	345
§ 5. Cas où les trois points $\Sigma, \Sigma', \Sigma''$, sont en ligne droite.	363
§ 6. Domaine d'un sel	367
§ 7. Variation du point de transition avec la pression.	370
Errata du Tome II	375

DERNIERES PUBLICATIONS DE LA LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

MARCHIS (L.). Les déformations permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres. Gr in 8. 1898.....	10 fr.
PAINLEVÉ. — Leçons sur l'intégration des équations de la Mécanique 1895.....	14 fr.
PAINLEVÉ. — Leçons sur le frottement. 1895.....	6 fr.
VAN T'HOFF. — Leçons de chimie-physique, trad. Corvisy. tome I. Dynamique chimique. Gr. in-8. 1898.....	10 fr.
BOLYAI (Jean). — Géométrie absolue, indépendante de la vérité ou de la fausseté de l'axiome XI d'Euclide, trad. Houel. 1895, in 8. . .	4 fr.
TERQUEM et DAMIEN Introduction à la physique expérimentale. Unités — Calcul des erreurs. — Mesure des quantités primitives Gr. in-8, 300 p., fig. 1888.....	4 fr.
GOURSAT (E.). — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre In-8. 1891.....	12 fr.
GOURSAT (E.). — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre. 2 vol. 1896-98	18 fr.
POINCARÉ (H.). — Les Equations de la Physique mathématique. 1894, in 8.	5 fr.
FITZ-PATRICK et CHEVREL — Exercices d'Arithmétique, avec préface de J. TANNERY Arithmétique sup. — Théorie des Nombres. — Récréations mathématiques. 1893.....	10 fr.
HERMITE. — Leçons sur les intégrales définies, la théorie des fonctions d'une variable imaginaire et les fonctions elliptiques 1891. 4 ^e édition.	15 fr.
DEMARTRES. — Cours de Calcul différentiel et intégral. 3 vol. in 4 1892-1896	24 fr.
(Le Tome III : Equations différentielles et aux dérivées partielles, est vendu séparément 8 fr.)	
KÖNIGS (G.). Leçons de Cinématique théorique, comprenant les systèmes articulés, professés à la Faculté des Sciences de Paris avec des notes de l'auteur et de MM G DARBOUX et COSSERAT. Gr. in-8 1897. 500 pages	15 fr.
PAINLEVÉ (P.). — Leçons sur la théorie analytique des équations différentielles, professées à Stockholm (Septembre, Octobre, Novembre 1895, in-4. 1 th., 550 pages, 1897.....	20 fr.
DARBOUX (G.). — Sur une classe remarquable de courbes et de surfaces algébriques et sur la théorie des imaginaires. 2 ^e tirage, gr. in-8 1896	12 fr.
PÉLABON. Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique. 18 8. Gr in-8	3 fr.
LIPPMANN (G.). Leçons d'Acoustique et d'Optique professées à la Sorbonne. 2 ^e tirage, 2 vol. in 8. 1898.....	15 fr.
DUHEM (P.). Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. Gr. in-8. 1896.	6 fr.
POINCARÉ (H.). — Sur l'équilibre et le mouvement des mers. 2 parties in 4 1897.....	5 fr.
DUHEM (P.). Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique. Tome I, 1897. 300 p., fig.....	40 fr.
Tome II, 1898. 386 p., fig.....	42 fr.
KLEIN (F.). Conférences sur les mathématiques, faites à l'occasion de l'Exposition de Chicago, recueillies par A. ZIWET et traduites par L. LAUGEL. Gr. in-8. 1898.....	6 fr.
BALL (W.-W.). Récréations mathématiques des temps passés et présents, ouv. trad. de l'anglais sur la troisième éd. par J. FITZ-PATRICK In 8, 1898.....	9 fr.
DE LASSUS (E.). Leçons sur la théorie analytique des équations aux dérivées partielles du premier ordre. Gr. in 8. 1897.....	4 fr.
DE LA VALLÉE-POUSSIN. — Recherches analytiques sur la théorie des nombres premiers Gr. in 8. 1876	10 fr.

Tours. — Imprimé chez DUBUS FRÈRES