

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

P. DUHEM

Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 4 (1887), p. 381-405

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1887_3_4__381_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1887, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

SUR QUELQUES FORMULES

RELATIVES

AUX DISSOLUTIONS SALINES,

PAR P. DUHEM.

I. — Historique.

En 1858, dans un Mémoire demeuré célèbre ⁽¹⁾, M. G. Kirchhoff appliqua le premier les principes de la Thermodynamique aux actions calorifiques qui accompagnent la dissolution dans l'eau d'un gaz ou d'un sel; cette application le conduisit, dans le cas des dissolutions salines, à une relation aussi importante qu'inattendue; il résulte, en effet, de cette relation que l'on peut calculer la chaleur mise en jeu par la dilution d'une solution saline, pourvu que l'on sache comment la tension de la vapeur d'eau émise par cette dissolution varie avec la température et avec la concentration de la dissolution.

Cette formule est la suivante :

Si l'on désigne par λdm la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on ajoute un poids d'eau dm à une certaine dissolution portée à la température T ; par p la tension de la vapeur d'eau émise par cette dissolution à la température T , tension qui est fonction de la température T et de la concentration s de la dissolution; par Π la tension de la vapeur d'eau pure à la même température; par A l'équivalent calorifique du travail; par R une constante qui a la même valeur dans tous les gaz

⁽¹⁾ G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen derselben* (Poggendorff's *Annalen der Physik und Chemie*, t. CIII; Kirchhoff's *gesammelte Abhandlungen*, p. 485).

parfaits; par ϖ le poids moléculaire de l'eau, on a

$$(1) \quad \lambda = \frac{AR}{\varpi} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \text{nép} \frac{p}{\Pi}.$$

Cette formule suppose en premier lieu que, à la température T et sous des pressions variant entre p et Π , la vapeur d'eau puisse être assimilée à un gaz parfait; en second lieu, que l'on néglige le volume spécifique du liquide devant le volume de la vapeur.

M. G. Kirchhoff a donné une autre formule qui ne suppose la vapeur d'eau assimilable à un gaz parfait que sous des pressions égales ou inférieures à p . Il ne nous est pas utile ici d'insister sur cette formule.

M. G. Kirchhoff a donné également une formule qui exprime la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système formé de l'unité de poids du sel en partie solide, en partie dissous à saturation dans un poids h d'eau, pour élever sa température de dT . Si l'on désigne par dQ cette quantité, et si l'on pose

$$C = \frac{dQ}{dT},$$

la formule de M. Kirchhoff est la suivante :

$$(2) \quad \begin{cases} C = c_2 + hc_1 - h \frac{AR}{\varpi} \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d}{dT} \log \text{nép} \frac{P}{\Pi} \right) \\ = c_2 + hc_1 - 2h \frac{ART}{\varpi} \frac{d}{dT} \log \text{nép} \frac{P}{\Pi} - h \frac{ART^2}{\varpi} \frac{d^2}{dT^2} \log \text{nép} \frac{P}{\Pi}. \end{cases}$$

Dans cette formule, c_2 est la chaleur spécifique du sel solide, c_1 la chaleur spécifique de l'eau pure, et P la tension de la vapeur saturée émise à la température T par une solution saturée à cette température.

Il y a naturellement un grand intérêt à comparer à l'expérience les formules de M. G. Kirchhoff. M. G. Kirchhoff s'est occupé le premier ⁽¹⁾ de cette comparaison. Les recherches de Thomsen, de Favre et Silbermann, d'Abria, de Person font connaître la chaleur dégagée dans la dilution d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique; Regnault a étudié

(¹) G. KIRCHHOFF, *Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure* (Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, t. CIV, 1858; Kirchhoff's gesammelte Abhandlungen, p. 485).

avec grand soin les tensions de vapeur d'un certain nombre de mélanges d'eau et d'acide sulfurique. Prenant pour point de départ les résultats obtenus par M. Thomsen et l'une des séries de résultats fournies par Regnault, M. Kirchhoff a déduit de la formule (1) les tensions de vapeur de mélanges d'eau et d'acide sulfurique ayant la même composition que les autres mélanges étudiés par Regnault et les a comparées aux tensions mesurées par ce physicien. Dans le cas des solutions diluées, cette comparaison montre entre les résultats théoriques et les résultats de l'expérience, sinon le plus parfait accord, du moins une concordance suffisante; pour les solutions concentrées, le désaccord est parfois beaucoup plus sensible.

M. Kirchhoff a recommencé les mêmes calculs en employant non plus la formule (1), mais la formule qu'on peut lui substituer en supposant la loi de Mariotte applicable non pas à la vapeur émise par l'eau pure, mais à la vapeur plus diluée émise par la solution saline. Ces nouveaux calculs donnent des résultats plus approchés des données expérimentales, sans que l'accord soit encore rigoureux.

En 1873, M. J. Moutier ⁽¹⁾ a entrepris de comparer la théorie de M. G. Kirchhoff aux résultats de l'expérience pour la dissolution d'azotate de potasse dans l'eau.

« Étant donné, dit M. Moutier, un poids déterminé d'un corps solide, d'un sel par exemple, on ajoute de l'eau successivement par petites portions, de manière que la dissolution du sel s'effectue à la température constante T. La tension P de la vapeur émise par la dissolution est alors invariable. Si l'on désigne par m_0 le poids d'eau nécessaire pour dissoudre entièrement le poids M de sel et le transformer en dissolution saturée à la température invariable T, la chaleur absorbée pendant cette opération est

$$(3) \quad LM = -A \frac{RT^2}{\omega} m_0 \frac{d}{dT} \log \text{nép} \frac{P}{H}. »$$

Cette formule se trouvait dans les *OEuvres de Verdet* ⁽²⁾, avec cette men-

⁽¹⁾ J. MOUTIER, *Sur la chaleur de dissolution des sels* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXVIII, p. 515; 1873).

⁽²⁾ VERDET, *Théorie mécanique de la chaleur*, publiée par MM. Prudhon et Violle, t. I, p. 323.

tion : « L'expérience n'a encore rien fait pour vérifier ces prévisions de la théorie. » C'est cette vérification expérimentale que le premier M. J. Moutier chercha à faire.

Les expériences de M. Wüllner font connaître les tensions de vapeur des dissolutions d'azotate de potasse; les expériences de Person font connaître la chaleur dégagée dans la dissolution du même sel. D'après le calcul de M. J. Moutier, le nombre qui représente, d'après les formules (1) et (3), la chaleur dégagée par la dissolution de l'azotate de potasse dans dix fois son poids d'eau ne diffère du nombre observé que de 0,05 de sa valeur.

« En résumé, dit M. Moutier, si l'on tient compte des difficultés que présente la détermination des chaleurs de dissolution des sels au moyen des tensions de vapeur, l'accord entre la théorie de M. Kirchhoff et les expériences connues peut paraître satisfaisant dans le cas de l'azotate de potasse. »

En 1883, M. Pauchon ⁽¹⁾ a annoncé que la formule (3) permettait de prévoir le maximum de solubilité du sulfate de soude dans l'eau et de déterminer d'une manière assez exacte la température à laquelle correspond ce maximum.

En 1885, M. Tammann ⁽²⁾, à la suite d'un grand nombre d'expériences sur les tensions de vapeur des dissolutions salines, est arrivé à la conclusion suivante :

D'après la formule (3), le rapport $\frac{P}{H}$ croît avec la température si le sel se dissout avec dégagement de chaleur; dans le cas contraire, il diminue lorsque la température croît. M. Tammann a étudié trente-huit sels qui se dissolvent avec absorption de chaleur; parmi eux, il en est onze pour lesquels le rapport $\frac{P}{H}$ décroît lorsque la température s'élève, conformément aux prévisions de la formule (3); pour les vingt-sept autres, ce rapport croît avec la température, contrairement aux prévisions de la formule (3).

(1) PAUCHON, *Sur le maximum de solubilité du sulfate de soude* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 1555; 1883).

(2) TAMMANN, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXIV, p. 523; 1885.

M. Arons ⁽¹⁾ a essayé de faire disparaître ce désaccord; la formule (3) suppose que l'on puisse appliquer à la vapeur d'eau les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, c'est-à-dire que l'on ait, en désignant par v le volume spécifique de la vapeur d'eau sous la pression p à la température T ,

$$pv = \frac{RT}{\varpi}.$$

A cette formule, M. Arons substitue la formule de M. Clausius

$$(4) \quad \frac{\varpi p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{\alpha T^{-n} - \varpi \beta}{(v + \beta)^2},$$

α , ϖ , n , α , β étant cinq constantes positives dont la valeur ne nous importe pas ici. Il trouve alors que la formule (3) doit être remplacée par la suivante

$$(5) \quad LM = A m_0 \left[VP - Y\Pi - T \left(v \frac{\partial P}{\partial T} - Y \frac{\partial \Pi}{\partial T} \right) - \frac{R}{\varpi} n T^{1-n} \alpha \left(\frac{1}{v + \beta} - \frac{1}{Y + \beta} \right) \right],$$

V étant, à la température T , le volume spécifique de la vapeur d'eau sous la pression P et Y étant, à la même température, le volume spécifique de la vapeur d'eau sous la pression Π . Comme on pouvait le prévoir, l'accord de la formule (5) avec l'expérience n'est pas meilleur que l'accord de la formule (3).

Il est donc manifeste que, jusqu'ici, l'expérience et la théorie ne concordent point dans l'étude des dissolutions salines; on peut bien, pour expliquer ce désaccord, invoquer des réactions plus ou moins complexes qui se produiraient entre le dissolvant et le sel dissous; mais, avant de recourir à ces explications toujours hypothétiques et parfois invraisemblables, il est de toute nécessité de reprendre la théorie et de contrôler son entière exactitude; dans ce contrôle on ne tarde pas à s'apercevoir, d'une part, que les raisonnements par lesquels on a cherché à plusieurs reprises à établir la formule (3) sont tous fautifs; d'autre part, que les désaccords se sont tous produits dans les

(1) ARONS, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXV, p. 408; 1885.
Ann. de l'Éc. Normale. 3^e Série. Tome IV. — DÉCEMBRE 1887.

essais de comparaison de cette formule avec l'expérience. On est alors conduit à supposer que la formule (3) est inexacte et à rechercher quelle formule il faut lui substituer.

M. Le Châtelier ⁽¹⁾ a proposé récemment une formule qui donne la chaleur de dissolution, *qu'il suppose indépendante de la concentration*. Cette formule peut, en employant les notations dont nous avons fait usage dans ce qui précède, s'écrire ainsi

$$(6) \quad L = - \frac{AR}{\varpi} i T^2 \frac{d}{dT} \log n \epsilon p S,$$

i étant une constante particulière au corps dissous et S la concentration de la dissolution saturée à la température T .

Cette formule diffère essentiellement de la formule (3) en ce qu'elle exprime une relation entre la chaleur de dissolution et la solubilité du sel et non entre la chaleur de dissolution et la loi de variation des tensions de vapeur. Malheureusement, cette formule repose non seulement sur l'hypothèse que nous avons indiquée, mais encore sur d'autres hypothèses empruntées à M. van t' Hoff, en sorte que son exactitude peut paraître *a priori* fort douteuse; cette formule a récemment été comparée à l'expérience par MM. G. Chancel et F. Parmentier ⁽²⁾, et s'est trouvée en désaccord avec elle.

Notre but, dans ce qui va suivre, sera surtout d'établir par des raisonnements précis la formule qui doit être substituée à la formule (3). Nous emploierons, à cet effet, les principes de la théorie du potentiel thermodynamique, qui, on le sait, dérivent directement et sans hypothèse nouvelle des deux principes fondamentaux de la Thermodynamique. Nous commencerons par rappeler comment cette théorie conduit à l'établissement de la formule (1); nous n'aurons ensuite qu'à étendre le mode de raisonnement employé aux autres cas que nous aurons à considérer.

(1) H. LE CHÂTELIER, *Thermodynamique et Chimie* (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLVI, p. 737, 1886; *Comptes rendus*, t. C, p. 50 et 441).

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

II. — Chaleur de dilution.

Nous avons montré ailleurs ⁽¹⁾ comment la Théorie du potentiel thermodynamique conduisait aux formules relatives à la chaleur de dilution; nous allons reprendre très rapidement cette analyse, en vue d'établir quelques relations qui nous seront utiles par la suite.

Considérons une dissolution qui renferme un poids m_1 d'eau et un poids m_2 de sel. Posons

$$(7) \quad h = \frac{m_1}{m_2}, \quad s = \frac{m_2}{m_1}.$$

Le premier de ces rapports représente la *dilution* de la dissolution, le second la *concentration*.

Le potentiel thermodynamique sous pression constante de la dissolution est une fonction homogène et du premier degré des quantités m_1, m_2 ; si l'on désigne par Ψ ce potentiel, et si l'on pose

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial m_1} = \varphi_1(h, T) = \psi_1(s, T), \\ \frac{\partial \Psi}{\partial m_2} = \varphi_2(h, T) = \psi_2(s, T), \end{cases}$$

on aura

$$(9) \quad \begin{cases} \Psi = m_1 \varphi_1(h, T) + m_2 \varphi_2(h, T) \\ \quad = m_1 \psi_1(s, T) + m_2 \psi_2(s, T), \end{cases}$$

avec

$$(10) \quad \begin{cases} h \frac{\partial \varphi_1(h, T)}{\partial h} + \frac{\partial \varphi_2(h, T)}{\partial h} = 0, \\ \frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial s} + s \frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} = 0. \end{cases}$$

Nous avons établi ailleurs les conditions d'équilibre de la vapeur d'eau en présence d'une semblable dissolution et nous avons montré que, si l'on désignait par p la tension de la vapeur émise par une dissolution de concentration s à la température T , par v le volume spéci-

⁽¹⁾ *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, I^{re} Partie, Chapitre III.

fique de la vapeur d'eau à la température T sous la pression p , on avait, en négligeant le volume spécifique de l'eau liquide devant celui de la vapeur d'eau,

$$(11) \quad \frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial s} = v \frac{\partial p}{\partial s} \quad (1).$$

Si Φ désigne le potentiel thermodynamique sous pression constante d'un système, la quantité de chaleur dégagée dans une modification quelconque du système a pour valeur

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

Considérons un système renfermant un poids μ , d'eau pure et une dissolution contenant un poids m_1 , d'eau et un poids m_2 de sel. Soit $\theta_1(T)$ le potentiel thermodynamique sous pression constante de l'unité de poids d'eau à la température T ; nous négligerons l'influence de la pression sur la valeur de ce potentiel, ce qui revient à négliger le volume spécifique de l'eau liquide, la dérivée partielle de ce potentiel par rapport à la pression étant précisément égale à ce volume. Le potentiel thermodynamique sous pression constante du système a pour valeur

$$\Phi = \mu_1 \theta_1(T) + m_1 \psi_1(s, T) + m_2 \psi_2(s, T).$$

Supposons qu'un poids d'eau dm_1 , passe du sein de l'eau pure au sein de la dissolution; on aura

$$d\Phi = [\psi_1(s, T) - \theta_1(T)] dm_1, \\ d\left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = T \frac{\partial}{\partial T}(d\Phi) = T \left[\frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial T} - \frac{d\theta_1(T)}{dT} \right] dm_1.$$

La modification considérée dégage une quantité de chaleur λdm_1 , et, d'après l'égalité (12), on a

$$\lambda = -A \left\{ \left[\psi_1(s, T) - T \frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial T} \right] - \left[\theta_1(T) - T \frac{d\theta_1(T)}{dT} \right] \right\}.$$

(¹) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, I^{re} Partie, Chapitre III, équation (37), p. 40.

Mais, pour $s = 0$, $\psi_1(s, T)$ devient identique à $\theta_1(T)$. On peut donc écrire l'égalité précédente

$$\lambda = -A \int_0^s \left[\frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \psi_1(s, T)}{\partial s \partial T} \right] ds$$

ou bien, en vertu de l'égalité (11),

$$(13) \quad \lambda = -A \int_0^s \left[v \frac{\partial p}{\partial s} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(v \frac{\partial p}{\partial s} \right) \right] ds.$$

Telle est la formule de la chaleur de dilution. Cette formule démontre la proposition suivante, dont l'importance et la généralité méritent peut-être d'être signalées :

A la seule condition de négliger le volume spécifique de l'eau ou de la dissolution devant le volume spécifique de la vapeur d'eau, 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 la vapeur qu'elle émet;*

2° *La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur d'eau.*

Si l'on suppose que la vapeur d'eau suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a

$$pv = \frac{RT}{\varpi}.$$

Si l'on observe alors que, pour $s = 0$, p prend la valeur Π , l'égalité (13) devient

$$(1) \quad \lambda = \frac{AR}{\varpi} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \text{nép} \frac{p}{\Pi}.$$

C'est la formule de M. G. Kirchhoff.

Si, au contraire, on suppose que la loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur soit donnée par la formule de M. Clausius, on a

$$(4) \quad \frac{\varpi p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{A(T^{-n} - \beta)}{(v + \beta)^2}.$$

On a alors

$$\frac{\partial p}{\partial s} = - \frac{RT}{\varpi} \left[\frac{1}{(v - \alpha)^2} - \frac{2(A(T^{-n} - \beta))}{(v + \beta)^3} \right] \frac{\partial v}{\partial s}$$

et

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(v \frac{\partial p}{\partial s} \right) = - \frac{R}{\varpi} \left[\frac{1}{(v - \alpha)^2} - \frac{2(\lambda T^{-n} - \nu \beta)}{(v + \beta)^2} \right] \left(v \frac{\partial v}{\partial s} + T \frac{\partial v}{\partial s} \frac{\partial v}{\partial T} + v T \frac{\partial^2 v}{\partial s \partial T} \right) \\ + \frac{RT}{\varpi} v \frac{\partial v}{\partial s} \frac{\partial v}{\partial T} \left[\frac{2}{(v - \alpha)^3} - \frac{6(\lambda T^{-n} - \nu \beta)}{(v + \beta)^3} \right] - \frac{2n\lambda RT^{-n} v}{\varpi (v + \beta)^3} \frac{\partial v}{\partial s}.$$

La formule (12) devient alors

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda = & - \frac{AR}{\varpi} \int_v^Y \left\{ \left[\frac{1}{(v - \alpha)^2} - \frac{2(\lambda T^{-n} - \nu \beta)}{(v + \beta)^2} \right] T \frac{\partial v}{\partial T} \right. \\ & \left. - \left[\frac{2}{(v - \alpha)^3} - \frac{6(\lambda T^{-n} - \nu \beta)}{(v + \beta)^3} \right] T v \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{2n\lambda RT^{-n} v}{(v + \beta)^3} \right\} dv \\ & - \frac{ART^2}{\varpi} \int_0^s v \frac{\partial^2 v}{\partial s \partial T} ds. \end{aligned} \right.$$

Dans cette égalité, Y représente le volume spécifique de la vapeur d'eau sous la pression Π , à la température T .

Lorsqu'on connaîtra p , et par conséquent, par l'intermédiaire de l'égalité (4), v en fonction de s et de T , on pourra effectuer les intégrations indiquées et, par conséquent, déterminer λ , qui ne peut être écrit sous forme finie si l'on ne possède ces renseignements expérimentaux.

III. — Chaleur de dissolution.

Au lieu de calculer la quantité de chaleur λdm_1 qui est dégagée lorsqu'on ajoute un poids d'eau dm_1 à la dissolution, nous allons calculer maintenant la quantité de chaleur $L dm_2$ qui est absorbée lorsqu'on ajoute un poids de sel dm_2 à la dissolution. La quantité L est ce qu'on nomme la *chaleur de dissolution*.

Considérons un système formé par la même dissolution que précédemment et, en outre, par un poids μ_2 de sel solide. Soit $\theta_2(T)$ le potentiel de 1^{kg} de sel solide à la température T ; si nous négligeons le volume spécifique du sel solide, nous pourrions regarder ce potentiel comme indépendant de la pression. Le potentiel thermodynamique sous pression constante du système aura pour valeur

$$\Phi = \mu_2 \theta_2(T) + m_1 \psi_1(s, T) + m_2 \psi_2(s, T).$$

Si un poids de sel dm_2 passe du sein du sel solide au sein de la dissolution, nous aurons

$$d\Phi = [\psi_2(s, T) - \theta_2(T)] dm_2,$$

$$d\left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = T \frac{\partial}{\partial T}(d\Phi) = T \left[\frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial T} - \frac{d\theta_2(T)}{dT} \right] dm_2;$$

par conséquent, comme, en vertu de l'égalité (12), la quantité de chaleur $L dm_2$ absorbée par le système aura pour valeur

$$L dm_2 = A d\left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right).$$

on aura

$$L = A \left[\psi_2(s, T) - \theta_2(T) - T \frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial T} + T \frac{d\theta_2(T)}{dT} \right].$$

Nous supposerons que, aux températures où nous opérons, le solide ne soit pas entièrement miscible à l'eau; il existe alors, à chaque température T , une concentration S pour laquelle la dissolution est saturée du solide. La relation qui existe entre S et T est, comme nous l'avons vu ailleurs ⁽¹⁾, la suivante :

$$(14) \quad \psi_2(S, T) = \theta_2(T).$$

Or on a

$$\int_s^S \left[\frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \psi_2(s, T)}{\partial s \partial T} \right] ds$$

$$= \left[\psi_2(S, T) - T \frac{\partial}{\partial T} \psi_2(S, T) \right] - \left[\psi_2(s, T) - T \frac{\partial}{\partial T} \psi_2(s, T) \right].$$

D'autre part, l'égalité (14) donne

$$(15) \quad \frac{\partial \psi_2(S, T)}{\partial T} + \frac{\partial \psi_2(S, T)}{\partial S} \frac{dS}{dT} = \frac{d\theta_2(T)}{dT}.$$

On a donc

$$L = AT \frac{\partial \psi_2(S, T)}{\partial S} \frac{dS}{dT} - A \int_s^S \left[\frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \psi_2(s, T)}{\partial s \partial T} \right] ds.$$

⁽¹⁾ *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, II^e Partie, Chapitre I, égalité (76). p. 126.

La seconde égalité (9) nous transforme cette égalité en cette autre

$$L = -AT \frac{\partial \psi_1(S, T)}{\partial S} \frac{d \log n \epsilon p S}{dT} + A \int_s^S \frac{1}{s} \left[\frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \psi_1(s, T)}{\partial s \partial T} \right] ds,$$

qui, en vertu de l'égalité (11), devient

$$(16) \quad L = A \int_s^S \frac{1}{s} \left[v \frac{\partial p}{\partial s} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(v \frac{\partial p}{\partial s} \right) \right] ds - \frac{AT}{V} \frac{\partial P}{\partial S} \frac{d \log n \epsilon p S}{dT}.$$

La quantité de chaleur absorbée à la température T lorsqu'on dissout dans l'unité de poids d'eau un poids σ de sel peut alors être calculée; elle a pour valeur

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} Q\sigma &= \int_0^\sigma L ds' \\ &= -\frac{AT}{V} \frac{\partial P}{\partial S} \frac{d \log n \epsilon p S}{dT} \sigma + A \int_0^\sigma \int_s^S \frac{1}{s} \left[v \frac{\partial p}{\partial s} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(v \frac{\partial p}{\partial s} \right) \right] ds ds'. \end{aligned} \right.$$

Ces formules (16) et (17) conduisent à une conséquence fort importante et générale qui est la suivante :

Lorsqu'un sel est soluble dans l'eau jusqu'à une certaine limite seulement, si l'on convient de négliger devant le volume spécifique de la vapeur d'eau les quantités du même ordre de grandeur que les volumes spécifiques de l'eau liquide ou du sel solide, on peut toujours calculer la chaleur absorbée à une température déterminée par la dissolution d'un poids de sel déterminé dans un poids d'eau déterminé, si l'on connaît :

- 1° La relation qui existe entre la température, la concentration d'une dissolution et la tension de la vapeur d'eau émise par cette dissolution;
- 2° La relation qui existe entre la pression, le volume et la température de la vapeur d'eau;
- 3° L'équation de la courbe de solubilité du sel.

Supposons, en particulier, que la vapeur d'eau suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. L'égalité (17) deviendra

$$(18) \quad Q\sigma = -\frac{ART^2}{\varpi} \left(\int_0^\sigma \int_s^S \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p}{\partial s \partial T} ds ds' + \frac{\partial \log P}{\partial S} \frac{d \log S}{dT} \sigma \right).$$

Si nous supposons que la dissolution doive être finalement saturée, σ devra être égal à S, et la formule précédente deviendra

$$(18 \text{ bis}) \quad \mathfrak{L}S = -\frac{ART^2}{\varpi} \left(\int_0^S \int_{s'}^S \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p}{\partial s \partial T} ds ds' + \frac{\partial \log P}{\partial S} \frac{dS}{dT} \right).$$

Telle est la formule qui doit être substituée à la formule (3). On voit qu'elle s'écarte de la formule (3) par des points tout à fait essentiels.

En premier lieu, elle ne peut être débarrassée du double signe d'intégration si l'on ne donne la loi expérimentale qui lie la tension de la vapeur à la concentration et à la température.

En second lieu, elle dépend de la loi de solubilité du sel, tandis que la formule (3) n'en dépend pas.

Elle ne diffère guère moins de la loi proposée par M. H. Le Châtelier et représentée par la formule (6).

D'après l'égalité (16), on a

$$\frac{\partial L}{\partial s} = \frac{A}{s} \left[\nu \frac{\partial p}{\partial s} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\nu \frac{\partial p}{\partial s} \right) \right],$$

ou bien, si la vapeur d'eau est supposée suivre la loi de Mariotte et de Gay-Lussac,

$$\frac{\partial L}{\partial s} = -\frac{ART^2}{\varpi s} \frac{\partial^2 \log p}{\partial T \partial s}.$$

La chaleur de dilution n'est donc indépendante de la concentration que si l'on a

$$\frac{\partial^2 \log p}{\partial s \partial T} = 0$$

ou bien

$$(19) \quad \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial s} = f(s),$$

la fonction f ne dépendant pas de la température.

Si cette condition est réalisée, *ce qui n'aura pas lieu en général*, l'égalité (18 bis) deviendra

$$\mathfrak{L}S = -\frac{ART^2}{\varpi} f(S) \frac{dS}{dT}.$$

Elle ne coïncidera avec l'égalité (6) que si l'on a

$$f(S) = i,$$

i étant une constante, cas auquel l'égalité (19) deviendrait

$$(19 \text{ bis}) \quad \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial s} = i.$$

Cette loi est tout à fait inacceptable pour la plupart des solutions salines. Cette loi montre, en effet, que i est forcément négatif dans la formule de M. Le Châtelier. Dès lors, d'après cette formule, un sel qui se dissout avec absorption de chaleur est d'autant plus soluble, que la température est plus élevée; l'inverse a lieu pour un sel qui se dissout avec dégagement de chaleur. MM. G. Chancel et F. Parmentier ont ajouté récemment, en étudiant l'isobutyrate de chaux, une nouvelle exception à toutes les exceptions déjà connues qui s'opposent à l'admission de cette loi comme loi générale.

Les raisonnements précédents et les formules qui en résultent n'auraient plus de sens pour un corps soluble dans l'eau en toute proportion. Mais, si l'on remarque que, par raison de continuité, le corps dissous dans une quantité d'eau infiniment petite diffère infiniment peu du corps anhydre, on voit que l'on peut écrire

$$\begin{aligned} & \int_s^\infty \left[\frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \psi_2(s, T)}{\partial s \partial T} \right] ds \\ &= \left[\theta_2(T) - T \frac{d\theta_2(T)}{dT} \right] - \left[\psi_2(s, T) - T \frac{\partial}{\partial T} \psi_2(s, T) \right], \end{aligned}$$

en sorte que l'on a

$$L = -A \int_s^\infty \left[\frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} - T \frac{\partial^2 \psi_2(s, T)}{\partial s \partial T} \right] ds,$$

ou bien, en vertu des égalités (10) et (11),

$$(20) \quad L = A \int_s^\infty \frac{1}{s} \left[\sigma \frac{\partial p}{\partial s} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sigma \frac{\partial p}{\partial s} \right) \right] ds.$$

Pour dissoudre dans l'unité de poids d'eau un poids σ d'un pareil corps,

à la température T , il faut fournir au système une quantité de chaleur

$$(21) \quad Q\sigma = A \int_0^\sigma \int_{s'}^\infty \frac{1}{s} \left[v \frac{\partial p}{\partial s} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(v \frac{\partial p}{\partial s} \right) \right] ds ds'.$$

Si donc un corps est soluble dans l'eau en toute proportion, on peut déterminer la quantité de chaleur dégagée par la dissolution d'un poids déterminé de ce corps dans un poids d'eau déterminé à une température déterminée, si l'on connaît :

- 1° *La relation qui existe entre la température, la concentration de la dissolution et la tension de la vapeur d'eau émise par cette dissolution ;*
- 2° *La relation qui existe entre la température, la pression et le volume spécifique de la vapeur d'eau.*

Si l'on applique à la vapeur d'eau les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la formule (21) devient

$$(22) \quad Q\sigma = - \frac{ART^2}{\varpi} \int_0^\sigma \int_{s'}^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p}{\partial s \partial T} ds ds'.$$

IV. — Sels qui suivent les lois de von Babo et de Wüllner.

Von Babo avait énoncé les deux lois suivantes :

- 1° Lorsque, dans un poids d'eau égal à l'unité, on dissout un certain poids s de sel, la tension de vapeur subit une diminution qui, à une température déterminée, est proportionnelle à s .
- 2° A différentes températures, les diminutions de la tension de vapeur produites par la dissolution d'un même poids de sel dans un même poids d'eau sont entre elles comme les tensions de vapeur de l'eau pure à ces températures.

L'ensemble de ces deux lois se résume dans la formule

$$(23) \quad p = \Pi - K\Pi s,$$

p étant la tension de vapeur saturée à la température T d'une dissolution de concentration s , Π étant la tension de vapeur saturée de l'eau

pure à la même température, et K une quantité indépendante de T et de s .

Des recherches très nombreuses ont amené M. Wüllner à regarder la première loi comme une approximation suffisante pour la plupart des dissolutions, tandis que la seconde ne se vérifie, même par à peu près, que dans quelques cas particuliers. D'après ces recherches, M. Wüllner a été conduit à remplacer la formule (23) par une égalité de la forme

$$(24) \quad p = \Pi - s(K\Pi + K'\Pi^2 + K''\Pi^3),$$

K , K' , K'' étant trois constantes dont la première est nécessairement positive, tandis que les deux autres sont positives ou négatives.

Bien que cette dernière formule ne puisse être encore regardée que comme une forme grossièrement approchée de la relation qui existe entre p , s et T , il est cependant intéressant de chercher à quel résultat on est conduit lorsqu'on fait usage de cette formule pour calculer la chaleur de dissolution. On peut espérer d'obtenir ainsi au moins des renseignements généraux sur le phénomène de la dissolution.

Il va sans dire que, dans une étude de ce genre, il serait ridicule de chercher une rigueur illusoire, et que l'on peut appliquer à la vapeur d'eau les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Dans ces conditions, la chaleur de dissolution est donnée par la formule (18)

$$\zeta \sigma = -\frac{ART^2}{\omega} \left(\int_0^\sigma \int_{s'}^s \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p}{\partial s \partial T} ds ds' + \frac{\partial \log P}{\partial s} \frac{d \log S}{dT} \sigma \right).$$

L'égalité (24) donne

$$\begin{aligned} & \int_{s'}^s \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p}{\partial s \partial T} ds ds' \\ &= - (K' + 2K''\Pi) \frac{d\Pi}{dT} \\ & \times \left\{ \log \frac{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)s'}{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S} + \log \frac{S}{s'} \right. \\ & \quad \left. + \frac{S - s'}{[1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S][1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)s']} \right\}. \end{aligned}$$

De là, on déduit

$$(25) \left\{ \begin{aligned} \rho \sigma = & -\frac{ART^2}{\omega} \frac{\partial \log P}{\partial S} \frac{d \log S}{dT} \sigma - (K' + 2K''\Pi) \frac{d\Pi}{dT} \\ & \times \int_0^\sigma \left\{ \log \frac{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)s'}{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S} + \log \frac{S}{s'} \right. \\ & \left. + \frac{S - s'}{[1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S][1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)s']} \right\} ds'. \end{aligned} \right.$$

L'intégration peut aisément s'effectuer.

On a, en effet,

$$\begin{aligned} & \int_0^\sigma \log \frac{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)s'}{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S} ds' \\ &= \frac{1}{K + K'\Pi + K''\Pi^2} \log \frac{1}{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S} \\ & \quad - \frac{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)\sigma}{K + K'\Pi + K''\Pi^2} \log \frac{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)\sigma}{1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S}, \\ & \int_0^\sigma \log \frac{S}{s'} ds' = \sigma \left(\log \frac{S}{\sigma} + 1 \right), \\ & \int_0^\sigma \frac{S - s'}{[1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S][1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)s']} ds' \\ &= \frac{\sigma}{[1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S](K + K'\Pi + K''\Pi^2)} \\ & \quad + \frac{1}{[1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)S][K + K'\Pi + K''\Pi^2]} \\ & \quad \times [S - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)] \log [1 - (K + K'\Pi + K''\Pi^2)\sigma]. \end{aligned}$$

Lors donc qu'une dissolution saline suit la loi de Wüllner, la quantité de chaleur absorbée par la dissolution d'un poids déterminé de sel dans un poids déterminé d'eau peut être exprimée sous forme finie.

Cette expression sous forme finie, qui aurait un grand intérêt si l'on voulait comparer la théorie à l'expérience par des calculs numériques, nous sera moins utile ici que l'expression (25), bien que cette dernière ne soit point entièrement débarrassée du signe d'intégration.

Les quantités p et $-\frac{\partial p}{\partial s}$ devant toujours être positives, on voit, en

se reportant à l'égalité (24), que les deux quantités

$$K + K' \Pi + K'' \Pi^2$$

et

$$1 - (K + K' \Pi + K'' \Pi^2)s$$

sont toujours positives.

Si l'on observe, en outre, que S est toujours supérieur à s' , on voit, sans peine, que toutes les quantités qui, dans l'égalité (25), figurent sous le signe \int , sont des quantités positives. Si donc on désigne par $F(\sigma, T)$ une fonction *toujours positive* de σ et de T , s'annulant pour $\sigma = 0$, on aura

$$(26) \quad \varrho \sigma = - \frac{ART^2}{\varpi} \left[\frac{\partial \log P}{\partial S} \frac{d \log S}{dT} \sigma - (K' + 2K'' \Pi) \frac{d\Pi}{dT} F(\sigma, T) \right].$$

La tension de vapeur diminue toujours lorsque la concentration augmente; $\frac{\partial \log P}{\partial S}$ est donc toujours négatif; d'autre part, $\frac{d\Pi}{dT}$ est toujours positif. Les deux seules quantités figurant dans la formule (26), dont le signe soit susceptible de varier, sont les quantités $\frac{dS}{dT}$ et $(K' + 2K'' \Pi)$; si ces deux quantités sont positives, $\varrho \sigma$ est certainement positif; si ces deux quantités sont négatives, $\varrho \sigma$ est certainement négatif. Il nous suffit alors de remarquer que l'on a

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{\Pi} \right) = -s(K' + 2K'' \Pi) \frac{d\Pi}{dT},$$

pour pouvoir énoncer les propositions suivantes, *applicables à toutes les dissolutions qui suivent la loi de M. Wüllner.*

Si à une certaine température la solubilité d'un sel croît avec la température, tandis que, la concentration de la dissolution étant maintenue constante, la valeur du rapport $\frac{P}{\Pi}$ à la même température décroît lorsque la température croît, à cette température, la dissolution d'un poids quelconque de sel dans un poids quelconque d'eau s'effectue avec absorption de chaleur.

Si, à une certaine température, la solubilité d'un sel décroît avec la tem-

pérature, tandis que, pour une dissolution de concentration constante de ce sel, la valeur du rapport $\frac{P}{\Pi}$ à la même température croît avec la température, la dissolution s'effectue avec dégagement de chaleur.

Si les variations que la température fait subir à la solubilité et au rapport $\frac{P}{\Pi}$ sont de même signe, il peut arriver que le sel se dissolve soit avec absorption, soit avec dégagement de chaleur.

Telles sont les conséquences de la formule (18) pour les sels qui suivent la loi de M. Wüllner; pour les sels qui suivent la loi de M. von Babo, on peut aller plus loin encore. Dans ce cas, on a

$$K' = 0, \quad K'' = 0,$$

et l'égalité (26) devient simplement

$$(27) \quad \mathcal{L}\sigma = - \frac{ART^2}{\omega} \frac{\partial \log P}{\partial S} \frac{d \log S}{dT} \sigma.$$

Nous avons démontré ailleurs que la tension de vapeur d'une dissolution est toujours inférieure à celle de l'eau pure, et qu'elle est d'autant plus faible que la dissolution est plus concentrée; $\frac{\partial \log P}{\partial S}$ est donc certainement négatif et $\mathcal{L}\sigma$ a certainement le signe de $\frac{dS}{dT}$. La formule (27) entraîne donc les conséquences suivantes :

1° *Lorsqu'un sel suit la loi de von Babo, la dissolution dans l'eau d'un poids déterminé de ce sel met en jeu une quantité de chaleur proportionnelle à ce poids et indépendante du poids d'eau dans lequel on le dissout.*

2° *Cette dissolution absorbe de la chaleur ou en dégage, selon que la solubilité du sel croît ou décroît lorsque la température augmente.*

Le sel marin, par exemple, suit sensiblement la loi de von Babo, d'après les expériences de M. Wüllner; le sel marin est plus soluble à chaud qu'à froid; par conséquent, le sel marin doit se dissoudre avec absorption de chaleur; cette conclusion est parfaitement conforme à l'expérience. Au contraire, dans le cas du sel marin, la formule (3) présente avec l'expérience le désaccord le plus flagrant; en effet, le

sel marin se dissolvant avec absorption de chaleur, le rapport $\frac{P}{\Pi}$ devrait décroître lorsque la température croît; or ce rapport est indépendant de la température, d'après von Babo et M. Wüllner; il croît même avec la température, d'après les expériences de M. Tammann.

D'après l'égalité (23), qui exprime la loi de Babo, on a

$$\frac{\partial \log P}{\partial S} = - \frac{K}{1 - KS},$$

en sorte que la formule (27) peut aussi s'écrire

$$\zeta_{\sigma} = \frac{ART^2}{\sigma} \frac{K}{1 - KS} \frac{d \log S}{dT} \sigma.$$

En remplaçant $\frac{K}{1 - KS}$ qui, par la présence de S, dépend de la température, par une constante, on trouverait la formule (6) donnée par M. Le Châtelier comme loi générale de la dissolution des sels.

V. — Chaleur spécifique des dissolutions.

Les méthodes suivies dans les Chapitres précédents permettent aussi d'étudier la chaleur spécifique d'une dissolution.

La capacité calorifique d'un système, dont le potentiel thermodynamique sous pression constante est Φ , a pour valeur

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

Si donc on désigne par γ la chaleur spécifique d'une dissolution, on aura

$$(28) \quad (m_1 + m_2)\gamma = - AT \left[m_1 \frac{\partial^2 \varphi_1(h, T)}{\partial T^2} + m_2 \frac{\partial^2 \varphi_2(h, T)}{\partial T^2} \right].$$

Cette égalité peut se transformer de la manière suivante :

On a

$$\varphi_1(h, T) = \theta_1(T) + \int_0^h \frac{\partial \varphi_1(h, T)}{\partial h} dh$$

ou bien, en vertu de l'égalité (11),

$$\varphi_1(h, T) = \theta_1(T) + \int_0^h v \frac{\partial p(h, T)}{\partial h} dh$$

et, par conséquent,

$$-AT \frac{\partial^2 \varphi_1(h, T)}{\partial T^2} = -AT \frac{d^2 \theta_1(T)}{dT^2} - AT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^h v \frac{\partial p(h, T)}{\partial h} dh.$$

Si l'on désigne par c_1 la chaleur spécifique de l'eau pure à la température T , on a

$$c_1 = -AT \frac{d^2 \theta_1(T)}{dT^2},$$

et l'égalité précédente devient

$$(29) \quad -AT \frac{\partial^2 \varphi_1(h, T)}{\partial T^2} = c_1 - AT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_0^h v \frac{\partial p(h, T)}{\partial h} dh.$$

De même, on a

$$\varphi_2(h, T) = \theta_2(T) - \int_s^s \frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} ds.$$

Mais les égalités (10) donnent

$$\frac{\partial \psi_2(s, T)}{\partial s} = -\frac{1}{s} \frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial s}$$

et l'égalité (11) donne

$$\frac{\partial \psi_1(s, T)}{\partial s} = v \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}.$$

On a donc

$$-AT \frac{\partial^2 \varphi_2(h, T)}{\partial T^2} = -AT \frac{d^2 \theta_2(T)}{dT^2} - AT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^s \frac{v}{s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds.$$

Si l'on désigne par c_2 la chaleur spécifique du sel solide à la température T , on aura

$$c_2 = -AT \frac{d^2 \theta_2(T)}{dT^2},$$

et l'égalité précédente deviendra

$$(30) \quad -AT \frac{\partial^2 \varphi_2(h, T)}{\partial T^2} = c_2 - AT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int_s^S \frac{v}{s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds.$$

Au moyen des égalités (29) et (30), l'égalité (28) devient

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} (m_1 + m_2)\gamma &= m_1 c_1 + m_2 c_2 \\ &- AT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[m_1 \int_0^h v \frac{\partial p(h, T)}{\partial h} dh + m_2 \int_s^S \frac{v}{s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds \right]. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité (31) montre que *la différence qui existe entre la chaleur spécifique d'une dissolution et la chaleur spécifique calculée au moyen de la règle des mélanges, en supposant que chacun des deux corps mélangés garde la même chaleur spécifique qu'à l'état de pureté, peut se calculer lorsqu'on connaît :*

1° *La loi qui lie la tension de la vapeur émise par la dissolution à la composition de la dissolution et à la température ;*

2° *La loi qui lie le volume de la vapeur d'eau à la pression et à la température ;*

3° *La loi de solubilité du sel.*

Si l'on applique à la vapeur d'eau les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, l'égalité (31) deviendra

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} (m_1 + m_2)\gamma &= m_1 c_1 + m_2 c_2 \\ &- \frac{ART}{\varpi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(m_2 T \int_s^S \frac{\partial \log p}{\partial s} \frac{1}{s} ds + m_1 T \log \frac{p}{\Pi} \right). \end{aligned} \right.$$

Si, de plus, la dissolution suit la loi de M. Wüllner, on aura

$$\begin{aligned} \int_s^S \frac{\partial \log p}{\partial s} \frac{1}{s} ds &= - (K + K' \Pi + K'' \Pi^2) \int_s^S \frac{ds}{s - (K + K' \Pi + K'' \Pi^2) s^2} \\ &= (K + K' \Pi + K'' \Pi^2) \left[\log \frac{s}{S} + \log \frac{1 - (K + K' \Pi + K'' \Pi^2) S}{1 - (K + K' \Pi + K'' \Pi^2) s} \right]; \end{aligned}$$

on aura également

$$\frac{p}{\Pi} = 1 - (K + K' \Pi + K'' \Pi^2) s.$$

Si l'on remarque maintenant que dans l'équation (32) les dérivées, par rapport à la température, doivent être prises en regardant s et S comme des constantes, on trouvera facilement l'expression de $(m_1 + m_2)\gamma$.

Un cas particulier est intéressant, c'est celui où le sel suit la loi de von Babo. Dans ce cas, le calcul précédent donne

$$(33) \quad (m_1 + m_2)\gamma = m_1 c_1 + m_2 c_2.$$

Ainsi, si une dissolution suit la loi de von Babo, la chaleur spécifique coïncide avec la chaleur spécifique calculée d'après la règle des mélanges, en supposant que chacun des deux corps mélangés ait la même chaleur spécifique dans le mélange et à l'état de pureté.

L'égalité (32) prend une forme particulièrement simple dans le cas où la dissolution est saturée. On a alors

$$\begin{aligned} s &= S, \\ p &= P, \end{aligned}$$

et l'égalité (32) devient

$$(33 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{aligned} (m_1 + m_2)\gamma &= m_1 c_1 + m_2 c_2 - m_1 \frac{AKT^2}{\varpi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \log \frac{P}{\Pi} \right) \\ &= m_1 c_1 + m_2 c_2 - 2m_1 \frac{ART}{\varpi} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{P}{\Pi} - m_1 \frac{ART^2}{\varpi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \log \frac{P}{\Pi}. \end{aligned} \right.$$

Il faut observer que, dans les dérivées *partielles* par rapport à T que renferme cette formule, P est non pas la tension de vapeur saturée émise par la dissolution saturée, mais la tension de la vapeur saturée émise par la dissolution de concentration S , indépendante de la température, cette concentration coïncidant à la température T avec celle de la dissolution saturée. En d'autres termes, on a

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{dP}{dT} - \frac{\partial P}{\partial S} \frac{dS}{dT}.$$

La formule (33) rappelle par sa forme la formule (2) de M. G. Kirchhoff. Cette dernière donne lieu à quelques remarques importantes.

Voici le problème que M. G. Kirchhoff s'est proposé de résoudre au moyen de la formule (2).

Un système renferme un poids de sel égal à l'unité en contact avec un poids m_1 d'eau insuffisant pour le dissoudre. Cette eau est saturée de sel à la température T ; elle renferme un poids m_2 de sel, en sorte que l'on a

$$S = \frac{m_2}{m_1}, \quad H = \frac{m_1}{m_2}.$$

On chauffe le système à la température $(T + dT)$, de manière que la dissolution soit encore saturée à cette nouvelle température; il se dissout un poids de sel $dm_2 = m_1 \frac{dS}{dT} dT$. Le système absorbe une quantité de chaleur CdT . On se propose de calculer C . Tel est le problème que s'est posé M. G. Kirchhoff, ainsi qu'il résulte du passage suivant de son Mémoire ⁽¹⁾ :

« La quantité C déterminée ici, quantité que j'ai nommée la *capacité calorifique du système*, est la quantité de chaleur qu'il faut lui fournir pour l'échauffer de 1° . Pendant cet échauffement, il arrive ou bien qu'une partie du sel solide se dissout ou bien qu'une partie du sel dissous se précipite; par suite de ces phénomènes, de la chaleur est engendrée ou détruite dans le système lui-même; la chaleur ainsi absorbée ou dégagée forme une partie essentielle de C . »

D'après les égalités (33) et (16), la quantité C ainsi définie a pour valeur

$$C = c_2 + H m_2 \left[c_1 - \frac{ART}{\varpi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \log \frac{P}{H} \right) \right] - \frac{ART^2}{\varpi} \frac{\partial \log P}{\partial S} \frac{d \log S}{dT} m_1 \frac{dS}{dT}$$

ou bien

$$(34) \quad C = c_2 + H m_2 \left[c_1 - \frac{ART}{\varpi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \log \frac{P}{H} \right) - \frac{ART^2}{\varpi} \frac{\partial \log P}{\partial S} \left(\frac{d \log S}{dT} \right)^2 \right].$$

La formule de M. G. Kirchhoff est la formule

$$(2) \quad C = c_2 + H m_2 \left[c_1 - \frac{ART}{\varpi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(T \log \frac{P}{H} \right) \right].$$

⁽¹⁾ G. Kirchhoff's *gesammelte Abhandlungen*, p. 475.

M. G. Kirchhoff a donc omis le terme

$$- H m_2 \frac{ART^2}{\varpi} \frac{\partial \log P}{\partial S} \left(\frac{d \log S}{dT} \right)^2,$$

terme toujours positif, à moins que la solubilité du sel ne soit indépendante de la température, ce qui est un cas extrêmement particulier.

On voit par tout ce qui précède que la théorie des dissolutions salines, telle qu'elle était connue jusqu'ici, renfermait plusieurs formules inexactes qui étaient venues se greffer sur l'importante relation que M. G. Kirchhoff avait signalée entre la chaleur de dilution et les tensions de vapeur des dissolutions salines. Les démentis que ces relations erronées avaient reçus de l'expérience avaient peut-être donné à penser à quelques physiciens que la théorie même de M. Kirchhoff était inexacte. Nous savons maintenant qu'il n'en est rien. Non seulement la valeur de la relation donnée par M. Kirchhoff n'est pas diminuée, mais, de plus, une application rigoureuse des principes de la Thermodynamique permet d'établir des formules analogues pour la chaleur de dissolution et pour la chaleur spécifique des dissolutions salines. Et l'on peut être assuré que la théorie nouvelle ne rencontrera point de contradiction dans l'expérience, du moins tant qu'on s'adressera à des dissolutions satisfaisant aux conditions expressément stipulées par la théorie, c'est-à-dire exemptes de toute réaction chimique entre le dissolvant et le sel dissous.

FIN DU TOME IV DE LA III^E SÉRIE.

