

ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

HENRI GILBAULT

Recherches sur la compressibilité des dissolutions

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 1^{re} série, tome 11, n° 1 (1897), p. B1-B63

<http://www.numdam.org/item?id=AFST_1897_1_11_1_B1_0>

© Université Paul Sabatier, 1897, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) 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/>

RECHERCHES

SUR LA

COMPRESSIBILITÉ DES DISSOLUTIONS,

PAR M. HENRI GILBAULT,

Agrégé de l'Université, Professeur de Physique au Lycée de Toulouse.

1.

Depuis longtemps, les physiciens ont cherché à pénétrer la nature de la dissolution d'un solide dans un liquide. Au début, ces recherches étaient au moins autant théoriques qu'expérimentales; on avait fait des hypothèses; on avait admis, par exemple, que, lors de la dissolution, les molécules des corps se répartissent entre les molécules du dissolvant, ou encore que le corps solide se combine avec une partie du dissolvant pour former un hydrate qui se mélange ensuite au reste du liquide. Ces hypothèses conduisent nécessairement à des conséquences différentes; il faut donc les abandonner et se contenter, jusqu'à ce qu'on ait une connaissance approfondie des dissolutions, de faire de nombreuses études expérimentales sous des points de vue différents, de façon à serrer le phénomène, à l'entourer et à en approcher de plus en plus. Ces travaux d'approche sont déjà en bonne voie, et il n'y a pas lieu de s'en étonner, puisqu'on les trouve conduits par des savants tels que MM. de Coppet, Guldberg, Kohlrausch, Bouty, Raoult, etc.

Or, au cours d'un travail sur la variation de la force électromotrice des piles avec la pression (¹), j'ai été conduit à chercher si l'on ne devait pas tenir compte, dans les calculs, de la compressibilité des dissolutions salines employées pour le montage des couples en étude. J'ai donc mesuré la compressibilité de quelques dissolutions salines; mais, ayant cru trouver une loi dans les résultats que j'avais, j'ai poursuivi ces recherches avec l'espoir qu'elles pouvaient apporter un élément nouveau à la connaissance des disso-

(¹) *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 1891.

lutions, et ce sont les résultats trouvés, résultats purement expérimentaux, que je présente aujourd'hui.

Une partie de ce travail, se rapportant aux dissolutions aqueuses, a été fait au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, et je tiens à remercier M. le professeur Lippmann de l'hospitalité qu'il a bien voulu me donner. Le reste de ces recherches et, en particulier, tout ce qui est relatif à la compressibilité aux températures élevées a été fait au laboratoire de la Faculté des Sciences de Toulouse; je suis heureux de pouvoir remercier ici publiquement M. Mathias du gracieux accueil que j'ai reçu à son laboratoire et de l'amabilité avec laquelle il m'a procuré tous les appareils dont j'ai eu besoin.

II.

Les premières recherches sur la compressibilité des liquides⁽¹⁾ datent de la fin du xvii^e siècle. Les expériences de Bacon, de Canton et des autres physiciens de la même époque eurent uniquement pour but d'étudier l'eau et d'en déterminer le coefficient de compressibilité moyen, c'est-à-dire

$$= \frac{V - V'}{V(p - p')},$$

V étant le volume sous la pression initiale p , V' le volume sous la pression p' ; ce n'est que récemment, en ce siècle, que l'étude de la compressibilité fut étendue aux différents liquides et aux solutions salines.

Aimé⁽²⁾, en 1843, exécuta une série d'expériences avec un piézomètre à déversement et en utilisant les pressions naturelles qui existent aux grandes profondeurs de la mer. « J'ai cherché, dit-il, à tirer parti de la mer, machine à comprimer naturelle, qui permet d'évaluer avec exactitude la pression que supportent les corps immergés et donne les moyens d'étendre très loin la limite de ces expériences. » Aimé, dans ses recherches, tint compte de la variation de volume du récipient, en admettant, d'après Poisson, que le coefficient de compressibilité cubique K de l'enveloppe était égal à

$$K = \frac{3}{2} \alpha,$$

α étant l'allongement linéaire observé sur une règle de même matière, tirée

⁽¹⁾ Les compressibilités des liquides purs nous intéressent, et nous devons nous en occuper, car ce sont des solutions de concentration nulle et, à ce titre, rentrent dans le cadre de notre étude.

⁽²⁾ AIMÉ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. VIII, p. 257; 1843.

dans le sens de sa longueur. Il conclut de ses expériences, entreprises jusqu'à 200^{atm} et exécutées sur l'eau et les solutions salines, que, comme l'avaient déjà indiqué Colladon et Sturm (1) pour l'eau,

Les coefficients moyens de compressibilité sont constants aux différentes pressions,

Et que, en outre,

La compressibilité des dissolutions salines est toujours plus faible que celle de l'eau.

Les expériences précédentes laissent une certaine incertitude sur la valeur du coefficient K qui est déterminé par une expérience indirecte; elles sont, en outre, peu nombreuses, ce qui a engagé Regnault (2) à les reprendre. L'appareil dont il se servait était un piézomètre à forme géométrique exacte : c'était, soit une sphère de métal dont on connaissait les rayons intérieur et extérieur, soit un cylindre à bases hémisphériques; dans l'un et l'autre cas, le piézomètre était surmonté d'une tige thermométrique de verre bien calibrée. En outre, l'appareil était monté de façon que l'on pût exercer sur le piézomètre : 1° une pression extérieure; 2° une pression extérieure et intérieure; 3° une pression intérieure seulement. De cette façon, on pouvait observer trois compressibilités apparentes qui permettaient, au moyen des formules de compressibilité, de déterminer le coefficient de compressibilité vrai du liquide employé.

Regnault, avec l'appareil précédent, a étudié particulièrement l'eau, mais avec des variations de pression très faibles, et il n'est pas étonnant que, malgré son habileté opératoire et l'exactitude de sa méthode, il ait trouvé, comme ses prédécesseurs, que le coefficient de compressibilité est indépendant de la pression. Avec le même appareil et avec la même méthode, Grassi (3) a déterminé le coefficient de compressibilité d'un certain nombre de liquides et de dissolutions salines à diverses températures et sous diverses pressions. Il résulte de ses recherches, comme l'avait déjà trouvé Aimé, que les dissolutions salines sont moins compressibles que l'eau; en outre

Leur compressibilité moyenne est d'autant plus faible que la teneur en sel est plus grande.

(1) COLLADON et STURM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXXVI, p. 113 et 225; 1827.

(2) REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 429; 1847.

(3) GRASSI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXI, p. 437; 1851.

En 1869, MM. Jamin, Amaury et Descamps ⁽¹⁾ ont cherché à mesurer directement la déformation du vase qui renferme le liquide, de façon à remettre la question à l'expérience pure et simple et à s'affranchir des corrections fondées sur l'emploi d'un long calcul. A cet effet, un piézomètre, à tige fine et bien calibrée, fut placé dans un réservoir fermé, complètement rempli d'eau et surmonté d'un tube dit *correcteur* s'ouvrant au dehors. Si l'on exerce, à l'intérieur du piézomètre, une pression déterminée, le niveau du liquide baisse dans la tige et, de cet abaissement, on déduit immédiatement la compressibilité apparente. En même temps, l'eau du réservoir extérieur avance dans le tube correcteur, refoulée par l'agrandissement du piézomètre; le déplacement de cette eau mesure l'augmentation du volume extérieur, laquelle ne diffère pas sensiblement de l'accroissement de la capacité intérieure de l'enveloppe. La différence entre la compressibilité apparente et cet accroissement représente la compressibilité réelle.

Les expérimentateurs précédents ont opéré par cette méthode depuis des pressions très faibles jusqu'à 10^{atm} , et les résultats obtenus ont été sensiblement concordants avec ceux de Regnault et de Grassi.

Trois ans après la publication de ce travail, M. Cailletet ⁽²⁾ reprit l'étude de la compressibilité des liquides en s'attachant surtout à opérer sous des pressions très fortes. L'appareil qu'il employait se composait d'un piézomètre rempli du liquide en étude et dont la tige, disposée verticalement, plongeait par sa partie inférieure dans du mercure. Ce piézomètre était enfermé dans le tube laboratoire en acier qui avait servi pour étudier la compressibilité des gaz et recevait, d'une presse hydraulique, intérieurement et extérieurement une pression énergique mesurée par un manomètre Desgoffe. Sous l'influence de cette augmentation de pression, une colonne de mercure s'avancait dans le tube préalablement doré du piézomètre et enlevait l'or jusqu'au point qu'elle atteignait, laissant ainsi un repère qui permettait, l'appareil démonté, de mesurer la compression qu'avait éprouvée le liquide. M. Cailletet a ainsi obtenu les compressibilités apparentes; mais en ajoutant à ces quantités la compressibilité cubique du verre, résultant des expériences de Regnault, on a la compressibilité vraie des liquides employés. Quoique M. Cailletet ait opéré jusqu'à 700^{atm} , les résultats qu'il a donnés sont trop peu nombreux pour qu'on puisse en déduire quelque chose; mal-

⁽¹⁾ JAMIN, AMAURY et DESCAMPS, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1564; 1869.

⁽²⁾ CAILLETET, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 77; 1872.

gré cela, M. Cailletet continue à croire que le coefficient de compressibilité est indépendant de la pression.

En 1886, MM. Röntgen et Schneider ⁽¹⁾, dans un travail très étendu, laissent de côté toute considération sur la variation du coefficient de compressibilité avec la pression; pour chercher une relation entre la compressibilité résultant d'une même variation de pression et la tension superficielle des liquides, ils emploient deux piézomètres comprimés de la même façon et dont l'un renferme de l'eau, tandis que l'autre contient une solution saline; chaque expérience fait ainsi connaître immédiatement le rapport des compressibilités apparentes de ces deux liquides. Dans cette étude, MM. Röntgen et Schneider sont arrivés au résultat suivant, qui seul nous intéresse :

Le coefficient moyen de compressibilité des dissolutions salines ne diminue pas linéairement lorsque la concentration augmente, mais ces deux quantités sont reliées entre elles comme les ordonnées et les abscisses d'une hyperbole.

Ces expériences corroborent celles d'Aimé et de Regnault et établissent nettement que la compressibilité des solutions décroît lorsque la concentration augmente.

L'année qui suivit la publication des expériences de MM. Röntgen et Schneider vit paraître celle de Schumann ⁽²⁾. Ce physicien étudie, par la méthode de Regnault, la compressibilité des dissolutions étendues de chlorures métalliques et croit devoir énoncer le résultat suivant :

Pour une même concentration, la différence entre la compressibilité d'une dissolution saline et celle de l'eau est inversement proportionnelle au poids moléculaire du sel employé. Mais M. Schumann, dans certaines expériences, trouve que la variation du coefficient de compressibilité avec la concentration des solutions ne varie pas régulièrement; on ne comprend donc pas très bien l'énoncé de la loi précédente qui suppose non seulement une décroissance régulière de la compressibilité avec la concentration, mais encore la même loi de décroissance pour les différentes solutions.

Enfin, nous arrivons à la dernière et, sans conteste, à la plus importante des publications sur la compressibilité des liquides. En 1893, M. Amagat ⁽³⁾

⁽¹⁾ RÖNTGEN ET SCHNEIDER, *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 165; 1886.

⁽²⁾ SCHUMANN, *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 14; 1887.

⁽³⁾ AMAGAT, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIX, p. 68 et 505.

publiait un Mémoire magistral, fruit de longues années de travail, sur la compressibilité des fluides et en particulier des liquides. M. Amagat a opéré par deux méthodes :

1° Par la méthode des contacts électriques, réservée aux températures peu élevées. Un piézomètre en verre, ouvert par le bas, fermé par le haut, a, sur sa tige, une série de fils de platine soudés normalement et pénétrant jusqu'à l'intérieur; le piézomètre plonge, par la partie inférieure, dans du mercure et est placé dans un bloc d'acier dans lequel on comprime de l'eau, ce qui fait qu'il reçoit à la fois une pression en dedans et en dehors. Le mercure monte, sous l'influence de cette pression, dans la tige du piézomètre, et, lorsqu'il arrive au contact des différents fils de platine, il ferme des circuits électriques dont les courants font dévier un galvanomètre. Le bloc de compression est entouré d'un manchon en laiton dans lequel on peut mettre de la glace ou de l'eau chaude.

2° Par la méthode des regards, M. Amagat a pu opérer entre des limites de température plus étendues : il a pu faire des expériences depuis 0° jusqu'à 200° C., tout en faisant varier la pression de 1^{atm} à 1000^{atm}. Pour les expériences faites suivant cette méthode, le bloc de compression est surmonté d'un cylindre d'acier très résistant, muni de deux regards qui permettent de voir à l'intérieur le piézomètre. Ce piézomètre est en verre, ouvert par la partie inférieure qui plonge dans du mercure, et porte une série de traits; il est supporté par une tige d'acier passant, à frottement, dans une boîte à cuirs, ce qui permet, en agissant sur cette tige au moyen d'une vis d'acier mobile dans un écrou fixé à l'appareil, de déplacer le piézomètre et mettre chacun de ses traits dans la visée des regards : on exerce alors une pression telle que le mercure apparaisse. Le cylindre d'acier qui contient la tige du piézomètre est entouré d'une double enveloppe dans laquelle on fait circuler une vapeur qui peut élever la température.

Ces méthodes sont irréprochables et la concordance des nombres montre avec quel soin extrême les expériences ont été faites. Au moyen de ces données, M. Amagat a pu calculer le coefficient de compressibilité vraie à la pression p , à la température t et rapporté à l'unité de volume

$$-\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}.$$

Pour tous les liquides *ces coefficients varient dans le même sens que la température et en sens contraire de la pression.*

De l'ensemble de cet historique, il résulte que la loi précédente et celle qui est relative à la diminution de la compressibilité des solutions salines avec la concentration sont les seuls faits certains que l'on possède sur le sujet que nous étudions.

Je me suis proposé de chercher, d'une façon plus précise, cette variation avec la température, la pression, la concentration et de la relier aux constantes critiques que j'ai déterminées. J'ai donc étudié successivement l'influence de la température, de la pression, de la concentration, de la nature du corps dissous et du dissolvant.

Je crois devoir définir, dès à présent, les différents coefficients dont je me suis servi. Je prends :

1° Pour coefficient moyen de compressibilité c , entre deux pressions p et p_1 , la variation de volume d'une masse de liquide qui, à 0°C. et à la pression atmosphérique, a l'unité de volume, rapportée à la variation de pression

$$c = - \frac{1}{V_0} \frac{V - V_1}{p - p_1};$$

2° Pour coefficient de compressibilité vraie γ , à une certaine pression, la limite vers laquelle tend la valeur du coefficient moyen entre deux pressions p et p_1 , lorsque p_1 tend vers p ou, en d'autres termes, la dérivée, changée de signe, de V par rapport à p ,

$$\gamma = - \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dp}.$$

Dans le cas des liquides, dont le poids moléculaire est invariable avec la température, le coefficient γ mesure la compressibilité d'un volume ayant toujours le même nombre de molécules (ce qui est, au point de vue théorique, une condition de simplicité des résultats). Dans le cas des substances dont le poids moléculaire est fonction de la température, le coefficient ne conserve plus, pour chaque liquide, sa signification simple, mais la signification subsiste si l'on considère un dissolvant et ses dissolutions dont les modifications moléculaires doivent être les mêmes. Or, je me suis uniquement occupé de ce cas; donc les définitions précédentes sont nécessaires, eu égard à leur simplicité.

3° J'appelle *coefficient de compressibilité moléculaire* μ la variation de volume éprouvée par un volume contenant 5^{mol}, 55, rapportée à la variation de pression. Par la suite, j'expliquerai cette définition et en justifierai l'utilité.

III.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Pour faire une étude complète de la compressibilité des liquides et des solutions il faudrait étudier, pour toutes les températures depuis celle où le corps cesse d'être solide jusqu'à celle correspondant au point critique, la variation de volume pour des augmentations de pression régulièrement croissantes.

L'eau et ses solutions peuvent seules être étudiées au voisinage de la température de solidification, car pour l'alcool et l'éther ces températures sont trop basses et l'on ne sait les obtenir avec assez de constance pour faire une telle étude; mais précisément pour l'eau et ses solutions on ne peut pousser l'étude jusqu'au voisinage du point critique à cause de la détérioration que, dans ces conditions, subissent les pièces de verre qui font forcément partie des appareils.

Donc, d'une part, avec l'eau et ses solutions nous avons pu faire une étude au voisinage de la température de solidification et avec l'alcool, l'éther et leurs solutions, une étude jusqu'au voisinage de la température critique. Mais ces expériences sont faites dans des conditions si dissimilaires que des méthodes différentes s'imposent suivant que l'étude est faite au voisinage de la température ordinaire ou au voisinage de 200°C.

*1^o Méthode employée pour les expériences faites
au voisinage de la température ordinaire.*

Comme j'ai eu occasion de le dire au début de ce Mémoire, je n'ai entrepris ces recherches qu'au cours d'un autre travail dans lequel je me servais des appareils de compression de M. Cailletet; c'est ainsi que j'ai été conduit à employer des appareils et la méthode suivie par ce savant ⁽¹⁾ lors de ses recherches sur le même sujet, méthode que j'ai du reste signalée dans la première partie de ce travail. La seule différence introduite est que la tige du piézomètre n'était pas dorée; la couche d'or était placée sur un fil de platine qu'on pouvait après chaque expérience enlever pour mesurer

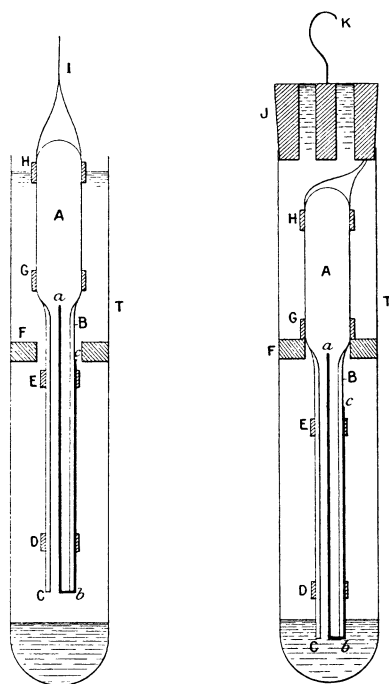
⁽¹⁾ *Loc. cit.*

la longueur dédorée. Les résultats, il est vrai, ne représentent que la compressibilité apparente du liquide; pour avoir la compressibilité vraie, il suffit d'ajouter à tous les nombres obtenus une constante, d'ailleurs très faible, représentant la compressibilité cubique du verre; cette constante, calculée d'après les expériences de Regnault, est égale à $0,00000184$.

Cette méthode a l'avantage d'être très sensible. On peut, en effet, opérer sur des piézomètres à réservoirs relativement grands, et d'autant plus grands que les variations de pression sont plus faibles, de façon à avoir des diminutions de volume assez grandes pour être exactement appréciées; du reste nous établirons un peu plus loin l'ordre d'approximation des résultats; pour l'instant nous allons décrire, dans ses détails, le mode opératoire que nous avons suivi.

Piézomètres. — J'ai employé deux piézomètres en verre, ayant tous les deux la même forme : ils se composaient, comme le montre la *fig. 1*, d'un

Fig. 1.



réservoir cylindrique A, de diamètre assez grand, variable de l'un à l'autre et ayant environ 7^{cm} de longueur; à la partie inférieure de ce réservoir est soudé un tube ayant environ 1^{mm} de diamètre intérieur, cylindrique, de 14^{cm}

de longueur. Les dimensions relatives du réservoir A et du tube CB ont été évaluées pour l'un et l'autre appareil au moyen d'un jaugeage au mercure. Si V représente le volume d'une longueur N de la tige par rapport au volume total, on a pour le premier

$$(2) \quad V_1 = N(0,0012344 + 0,0000009937N),$$

et pour le second

$$(3) \quad V_2 = N(0,00043372 + 0,0000002614N).$$

Tous ces calibrages doivent être faits lorsqu'on a placé dans la tige CB du piézomètre le fil de platine ⁽¹⁾ qui est dédoré dans chaque expérience. Or, ce fil doit pouvoir être immobilisé et, si on le déplace, être remplacé toujours dans la même position. Pour arriver à ce résultat, l'extrémité inférieure C de la tige du piézomètre porte, suivant un diamètre, une petite échancrure dans laquelle la partie *b* du fil peut s'engager : puis, sur les parois du tube en E et D sont deux couronnes en caoutchouc sous lesquelles on peut faire passer la partie *bc* du fil de façon à la maintenir exactement contre le tube et suivant une génératrice.

Préparation des dissolutions. — J'ai employé, aussi bien en opérant à basse température qu'à des températures élevées, des liquides et des solutions faites avec ces liquides. Les liquides évidemment doivent être purs et les solutions parfaitement titrées; ils doivent être, comme l'ont montré Sturm et Colladon ⁽²⁾, privés d'air.

Je m'étais procuré les liquides parfaitement purs : l'eau en la distillant moi-même plusieurs fois dans un appareil en platine, l'alcool et l'éther en les demandant à l'industrie ⁽³⁾ qui, préparant ces substances en grande quantité, arrive à les livrer dans un grand état de pureté et absolument anhydres.

Pour connaître exactement le titre des solutions, je commençais par faire synthétiquement une assez grande quantité d'une solution très concentrée. Cette opération est très facile : je tarais, sur une bonne balance, un flacon,

⁽¹⁾ Ce fil a 0^{mm},5 de diamètre.

⁽²⁾ STURM et COLLADON, *loc. cit.*

⁽³⁾ Ces corps chimiquement purs et parfaitement anhydres provenaient de la maison Stéphan Girard.

puis j'y plaçais une certaine quantité de liquide dont je déterminais le poids. J'ajoutais le sel que je sortais de dessous la cloche de la machine pneumatique où je l'avais placé depuis quelque temps, à côté d'acide sulfurique; l'augmentation de poids p me donnait le poids du sel; puis j'ajoutais du liquide jusqu'à en avoir la quantité nécessaire pour former une solution presque saturée. Une nouvelle pesée me donnait exactement le poids total P de la solution et, par conséquent, son titre $\frac{p}{P}$.

La composition des dissolutions de chlorures, bromures, sulfates était déterminée également par analyse chimique. Le résultat étant très voisin de celui donné par la synthèse, je prenais leur moyenne pour valeur de la concentration.

La solution presque saturée me servait à préparer toutes les autres solutions. A cet effet, je versais dans un flacon taré un peu de la solution saturée dont j'avais de suite le poids, puis, par un calcul très simple, je cherchais la quantité de liquide à ajouter pour obtenir une solution au titre que je souhaitais. Dans le cas des solutions aqueuses j'ajoutais cette quantité d'eau en me servant pour la mesurer d'une burette graduée qui me donnait une précision de plus du $\frac{1}{1000}$: pour la fabrication des solutions alcooliques et éthérées j'ajoutais à peu près la quantité de liquide et je pesais exactement après avoir fermé le flacon.

Enfin, pour éviter la présence d'air dans les liquides et les solutions, les liquides dans lesquels je faisais les dissolutions étaient, avant tout, placés dans le vide pendant un temps suffisant pour qu'il ne se dégageât plus de bulles gazeuses, puis, ces liquides étaient conservés dans des flacons bien bouchés et remués le moins possible au contact de l'air. Lors de la préparation des dissolutions, j'avais le soin de faire couler les liquides sur les parois du flacon et non de les laisser tomber.

Manomètre. — Le piézomètre en expérience était, comme nous le dirons dans un moment, placé dans un bloc de compression, son extrémité inférieure plongeant dans du mercure, et comprimé intérieurement et extérieurement.

La pression développée autour du piézomètre était mesurée au moyen d'un manomètre à hydrogène. A cet effet, la pompe de compression était reliée, au moyen d'un robinet à pointeau, à deux blocs de compression : dans l'un était le piézomètre dont nous venons de parler et dans l'autre un tube à comprimer les gaz. Cette partie de l'appareil était formée d'un réservoir

placé dans le bloc et d'un tube de 90^{cm} sortant en dehors et portant une graduation en millimètres. Un jaugeage préalable (¹) permettait de connaître la valeur exacte d'une partie de la tige comprise entre l'extrémité supérieure et un autre point. Avant d'être placé dans le bloc, le tube à comprimer les gaz avait été rempli de mercure pur et sec, puis l'extrémité supérieure du tube, qui n'était fermée dans ce remplissage qu'avec de la cire, était ouverte et mise en communication avec un appareil à hydrogène pur et sec; on recueillait dans un vase taré le mercure qui s'écoulait du tube manométrique, ce qui permettait d'évaluer le volume total d'hydrogène introduit sous une certaine pression lue au baromètre et à une certaine température. Le tube était fermé à sa partie supérieure, placé dans le bloc, fixé, entouré d'un manchon contenant de l'eau et examiné au moyen d'un microscope micrométrique qui permettait d'évaluer le $\frac{1}{50}$ de millimètre. De cette façon, lorsqu'on exerçait dans l'appareil une surpression, le mercure montait dans le tube manométrique, devenait visible, permettait l'évaluation du volume (²) occupé par l'hydrogène et la détermination de la pression d'après les résultats de l'étude de la compressibilité de l'hydrogène faite par M. Amagat (³).

Marche d'une expérience. — Je commençais par remplir le piézomètre de liquide (⁴), par mettre en place le fil de platine *ab* (*fig. 1*), préalablement doré (⁵), puis j'introduisais l'ensemble, en le tenant par le fil I dans l'intérieur d'une éprouvette en verre T contenant au fond du mercure recou-

(¹) Ce tube avait été fabriqué sur commande, par MM. Baudin et Tonnelot et la correction de calibrage avait été faite par M. Mathias, suivant la méthode employée au Bureau international des Poids et Mesures (t. II, p. C. 35).

(²) Au volume ainsi lu j'ajoutais $\frac{1}{225000}$ par atmosphère pour compenser la déformation du manomètre de verre recevant la pression par l'intérieur seulement. Ce nombre résulte des expériences de Regnault (*Relation des expériences entreprises pour déterminer les lois et les constantes qui interviennent dans le calcul des machines à vapeur*) et de Tait (*Proceedings of the royal Society of Edinburgh*, p. 572; 1879-80) qui sont très concordantes.

(³) AMAGAT, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXII, p. 367; 1881.

(⁴) On fait ce remplissage en employant un tube effilé qui sert d'entonnoir et dont on enfonce la partie effilée jusqu'au fond du piézomètre placé la partie *c* en haut.

(⁵) Le meilleur procédé pour dorer le fil est d'opérer par électrolyse en se servant comme liquide électrolytique d'une dissolution froide de chlorure d'or au $\frac{2}{100}$, en employant une pile formée de deux éléments Callaud et ne laissant le fil de platine dans le bain que pendant quelques secondes; on obtient ainsi un enduit d'or très peu épais, relativement peu adhérent, ayant dans toutes les expériences même épaisseur et qui se dissout immédiatement au contact du mercure.

vert par la solution en expérience; le fil I pouvait être immobilisé par le bouchon k de façon que l'extrémité c du piézomètre ne plongeât pas dans le mercure.

Le tout était placé dans le bloc de compression qui lui-même était entouré d'eau. L'ensemble, au bout d'un certain temps, prenait une température fixe que l'on déterminait avec un thermomètre; alors, soulevant un peu le bouchon k , on laissait tomber le piézomètre qui s'arrêtait toujours dans la même position grâce à la couronne de caoutchouc G qui vient buter contre F. Je laissais tomber l'ensemble dans le bloc qui était fermé et dans lequel on exerçait la compression. On attendait un instant pour que l'équilibre de température pût s'établir. Le mercure montait dans le tube capillaire du piézomètre, dissolvant l'or déposé sur le fil de platine; on n'avait plus alors qu'à démonter l'appareil, à extraire le fil de platine et à mesurer la distance séparant l'extrémité b du fil du point où s'arrête la dorure. Je faisais ces mesures avec une machine à diviser, munie d'un microscope; dans ces conditions, on peut évaluer très facilement le $\frac{1}{20}$ de millimètre, et, comme la longueur à mesurer est d'environ 10^{cm}, on connaît ces longueurs au $\frac{1}{2000}$. Si l'on désigne par N le nombre de centimètres et de fractions de centimètre trouvés dans cette lecture, il suffira, pour avoir la diminution relative de volume $\frac{V-V'}{V}$, d'introduire cette valeur de N dans les formules (2) et (3). Par exemple, dans le cas du premier piézomètre, servant aux pressions élevées, on a

$$\frac{V-V'}{V} = N(0,0012344 + 0,0000009937N).$$

Ordre d'approximation des mesures. — Les variations de volume sont connues au moins à $\frac{1}{1000}$; il en est de même des augmentations de pression et de la teneur des dissolutions. On doit donc avoir des résultats exacts à moins de $\frac{1}{500}$; mais, avant d'aborder les résultats auxquels je suis arrivé, j'ai voulu évaluer directement l'ordre de grandeur des erreurs à craindre ainsi que l'ordre de grandeur des erreurs moyennes, de façon à connaître exactement jusqu'où je pouvais pousser mes affirmations.

Voici dix observations faites sur l'eau le même jour, avec le piézomètre I, en comprimant jusqu'à 300 atmosphères, mais en vidant le piézomètre après chaque expérience; les longueurs N du fil de platine dédoré sont placées dans la première colonne; en regard, dans une deuxième colonne, sont placées les quantités que j'ai désignées par ϵ et qui représentent les excès des

observations sur leur moyenne; enfin, dans une troisième colonne, sont rangés les carrés de ces quantités.

TABLEAU I.
Expériences relatives à l'eau à la température de 20° C.

N.	ϵ .	ϵ^2 .
10,26.....	+ 0,008	+ 0,000 064
10,29.....	+ 0,038	0,001 444
10,23.....	— 0,022	0,000 484
10,25.....	— 0,002	0,000 004
10,24.....	— 0,012	0,000 144
10,25.....	— 0,002	0,000 004
10,27.....	+ 0,012	0,000 144
10,23.....	— 0,022	0,000 484
10,26.....	+ 0,008	0,000 064
10,24.....	— 0,012	0,000 144
Moy. 10,252		Moy. 0,000 298

La moyenne du carré des erreurs est égale à 0^{cm},000298 dont la racine carrée est 0,01726; or, cette quantité représente l'erreur à craindre et, en la divisant par $\sqrt{10}$, nous obtenons la valeur de l'erreur moyenne du résultat qui est égale à 0^{cm},0054; donc la moyenne, 10^{cm},252, des valeurs de N ne diffère de la valeur réelle que d'une quantité égale à $\pm$ 0^{cm},0054.

En substituant la valeur moyenne 10^{cm},252, dans la formule (2), on obtient pour valeur du coefficient de compressibilité apparente de l'eau 0,00004253 et ce nombre ne diffère de sa valeur réelle que de 0,000000025, ce qui ne doit pas affecter le résultat de la compressibilité en se bornant à prendre trois chiffres significatifs.

Les expériences précédentes faites le même jour, dans le même liquide, sont évidemment dans les conditions les plus favorables d'exactitude; je les ai signalées surtout pour montrer avec quelle exactitude m'était connue la compressibilité de l'eau; il est évident qu'en employant deux solutions d'un même sel, de même titre, mais faites à un certain intervalle de temps, et en opérant sur ces solutions à plusieurs jours de distance, on se place dans les meilleures conditions pour évaluer le maximum des erreurs. J'ai opéré de la sorte avec des solutions à 10 pour 100 de sulfate de protoxyde de fer hydraté : une des solutions était comprimée plusieurs jours après sa préparation, l'autre immédiatement après; en outre, les expériences de compression n'avaient pas lieu le même jour. J'ai, dans ces conditions, obtenu deux séries d'expériences ayant des moyennes différentes, mais dont je place ici les résultats dans une même colonne N.

TABLEAU II.

Expériences relatives aux dissolutions à 10 pour 100 de sulfate de fer à la température de 18° C.

	N.	ε .	ε^2 .
	cm		
1 ^{re} série. Moyenne 9,546.	9,55	+ 0,014	0,000 196
	9,55	+ 0,014	0,000 196
	9,52	— 0,016	0,000 256
	9,59	+ 0,034	0,002 916
	9,52	— 0,016	0,000 256
2 ^e série. Moyenne 9,526.	9,50	— 0,036	0,001 296
	9,56	+ 0,014	0,000 196
	9,57	+ 0,034	0,001 156
	9,51	— 0,026	0,000 676
	9,49	— 0,046	0,002 116
Moyenne générale. 9,536			Moy. 0,000 926

La racine carrée du moyen carré des erreurs est égale à 0,03043 et en divisant ce nombre par $\sqrt{10}$ nous obtenons comme quotient 0,009623, qui représente l'erreur moyenne du résultat; donc la moyenne 9,536 représente la valeur de N à 0,00962 près; en adoptant cette moyenne, le coefficient de compressibilité de la solution de sulfate de fer à 10 pour 100 est égal à 0,0000412475, qui se trouve ainsi connu à 0,00000005 près, ce qui ne doit pas sensiblement affecter le dernier chiffre de 0,0000412.

Il me semble donc d'après ces résultats, dont le dernier est aussi défavorable que possible, qu'en prenant la moyenne d'une dizaine d'expériences on obtient des valeurs du coefficient de compressibilité connues certainement jusqu'au septième chiffre décimal. Si l'on se contente d'une seule détermination, le maximum de l'erreur à craindre est de 0,00000014 et celui de l'erreur maxima de 0,0000003. Or, dans les expériences que nous allons décrire, un grand nombre de déterminations sont les moyennes de 8 à 10 mesures et offrent une grande confiance, car leur valeur est connue certainement jusqu'au $\frac{1}{1000}$; nous avons, dans les Tables résumant les expériences, fait suivre ces nombres d'astérisques qui les différencient des autres quantités obtenues par une simple expérience, et sur les courbes représentatives nous avons entouré les points correspondants d'un cercle.

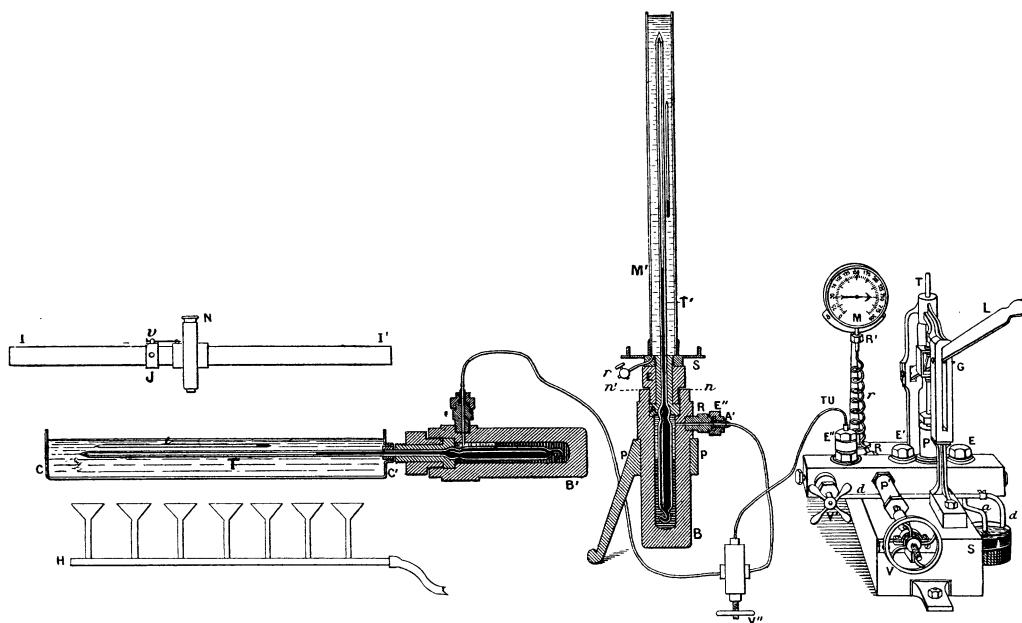
2° Méthode employée aux hautes températures.

Les compressibilités aux hautes températures étant très grandes par rapport à celles qu'on a observées à des températures très éloignées du point

critique, j'ai pu observer les premières en plaçant le liquide dans un piézomètre en forme de tube cylindrique. On ne peut pas mettre ce tube tout entier dans le bloc d'acier de l'appareil de compression, car il ne pourrait être chauffé jusqu'à 270°C. , c'est pourquoi une partie de ce tube sort de l'appareil et est chauffé par un bain de glycérine. Le volume du liquide en expérience est limité par une colonne de mercure, ce qui fait que l'ensemble des appareils employés ressemble beaucoup à celui qui a servi dans la première méthode.

Appareil. — On y retrouve (*fig. 2*) la pompe de compression en P,

Fig. 2.



reliée par un robinet à pointeau V'' à deux blocs de compression B et B'. L'un B contient le manomètre à hydrogène que nous avons précédemment décrit, l'autre B' le tube piézométrique qui est couché horizontalement; le tube piézométrique ressemble au tube manométrique : ils sont formés l'un et l'autre d'un réservoir cylindrique en verre mince ayant 26^{cm} de longueur et $2^{\text{cm}}, 5$ de diamètre; ces réservoirs sont surmontés de tubes cylindriques de diamètre intérieur très faible, $1^{\text{mm}}, 3353$ pour le tube manométrique et $0^{\text{mm}}, 9489$ pour le tube piézométrique, ayant 1^{cm} de diamètre extérieur, 90^{cm} de longueur et portant une graduation très précise faite en millimètres.

Les réservoirs en verre mince sont placés dans les blocs de compression et les tubes résistants sortent seuls au dehors, comme cela a lieu dans les appareils employés par M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz; seulement la partie visible de ces tubes a au moins 80^{cm} de longueur. Je rappelle que le tube T' est entouré par un manchon M' contenant de l'eau dont la température est donnée par un thermomètre *t'*. Pour le tube T qui est horizontal, la partie divisée est placée dans une cuve cc' en fer étamé contenant de la glycérine et les divisions peuvent être visées au moyen d'un microscope micrométrique N qui permet de mesurer le $\frac{1}{50}$ de millimètre. Ce microscope peut se déplacer le long d'une règle II' en restant toujours à égale distance du tube.

Dans l'intérieur du bain, dans le sens de la longueur et contre les parois de la cuve cc', sont deux tiges de fer étamé XY soutenues aux extrémités par des fils de fer terminés par des contrepoids; ces fils passent sur des tiges cylindriques fixes, ce qui permet de placer les tiges XY dans la position que l'on veut; sur ces tiges sont des lames de verre qui forment un couvercle mobile à la cuve cc'.

Cette cuve est chauffée par une rampe de gros becs de Bunsen ainsi que par une petite rampe ordinaire, et pour que, à un moment donné, la température soit constante, la masse de glycérine du bain peut être remuée énergiquement au moyen d'un agitateur. Cet agitateur est formé par une lame de cuivre qui peut se déplacer parallèlement à elle-même et perpendiculairement à la direction du tube T; cette lame est mise en mouvement au moyen de cordes qui passent sur des poulies fixées, les unes aux tiges XY, les autres extérieurement, et qui permettent, du dehors, de faire mouvoir l'agitateur. La température du bain est connue au moyen du thermomètre de M. Baudin divisé en $\frac{1}{10}$ de degré.

Le bloc B', la cuve cc', la tige II' et son microscope, les barres de fer qui supportent les tiges XY, la rampe H, etc., sont soutenus par un bâti que je n'ai pas représenté sur la figure.

Préparation des dissolutions. — Évidemment, il est d'autant plus difficile de maintenir constante la température de la cuve cc' que cette température est plus élevée; or, comme je me propose d'étudier les compressibilités des dissolvants et des dissolutions jusqu'aux températures critiques, il a fallu que je choisisse des dissolvants à température critique peu élevée;

d'autre part, pour que les dissolutions faites avec ces liquides aient un titre bien connu il faut que ces liquides ne soient pas trop volatils. Je n'ai trouvé que l'éther ordinaire et les alcools méthylique et éthylique remplissant ces conditions. C'est donc un de ces corps et ses dissolutions que je dois étudier. Mais, d'après la loi du *diamètre rectiligne* formulée en 1886 par MM. Cailletet et Mathias ⁽¹⁾, mise hors de doute par M. Mathias ⁽²⁾ au moyen des données expérimentales de M. S. Young ⁽³⁾ et peu après par MM. S. Young et Thomas ⁽⁴⁾ au moyen d'expériences nouvelles, également d'après le travail de M. Guye ⁽⁵⁾, sur le coefficient critique et le poids moléculaire, les corps peuvent se diviser en deux groupes : les réguliers, dont la molécule et le poids moléculaire ne subissent aucune modification avec la température et dont la courbe du volume spécifique a un diamètre rectiligne, comme l'éther, l'anhydride sulfureux, le pentane, etc. ; les irréguliers, dont la molécule se modifie avec la température et dont le diamètre de la courbe du volume spécifique n'est pas rectiligne, comme l'alcool, l'eau, etc. Il fallait donc étudier un corps régulier et ses solutions, j'ai pris l'éther ; et un corps irrégulier ainsi que ses solutions, j'ai pris l'alcool éthylique.

Seulement on ne peut pas faire des dissolutions salines dans l'alcool et dans l'éther. On ne peut pas en faire dans l'alcool parce que lorsqu'on chauffe il se forme des éthers éthyliques, dont la proportion est variable et qui donne même naissance à des dégagements gazeux lorsque la pression n'est pas trop élevée. On ne peut pas faire de dissolutions salines dans l'éther parce que les sels sont insolubles dans ce liquide ⁽⁶⁾ contrairement à la croyance généralement répandue.

⁽¹⁾ *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 54 ; 1886.

⁽²⁾ *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. V ; 1891.

⁽³⁾ *Philosoph. Magaz.*, 1893.

⁽⁴⁾ *Journ. of the chem. Soc.*, t. LIII, p. 1191 ; 1893.

⁽⁵⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, p. 233 ; 1890.

⁽⁶⁾ L'iodure de cadmium, le chlorure mercurique et le chlorure d'or sont à peu près insolubles dans l'éther anhydre (distillé sur Na) ; ils sont au contraire solubles dans l'éther hydraté. On peut s'en rendre compte très simplement.

On place, par exemple, dans un petit flacon quelques décigrammes de chlorure mercurique et l'on y verse de l'éther anhydre ; la quantité de chlorure mercurique ne semble pas diminuer, même au bout de plusieurs jours ; mais, si l'on vient à ajouter à l'éther *une* goutte d'eau, on voit tout le sel disparaître : or ce sel est trop peu soluble dans l'eau pour qu'on puisse admettre qu'il s'est dissous dans la petite quantité de ce liquide qui a été ajoutée ; donc la dissolution s'est produite dans l'éther hydraté.

Ces faits expliquent la très grande différence de solubilité de l'iodure de cadmium, du

J'ai donc dû me contenter de dissolutions de produits organiques, mais j'ai choisi des corps aussi fixes que possible, de façon qu'aux plus hautes températures employées ces corps, pris isolément, fussent solides ou, s'ils étaient liquides, fussent au voisinage de leur température de fusion et par conséquent à tension de vapeur très faible. Ces corps ont été la résorcine pour les solutions alcooliques, l'acide benzoïque et le bornéol pour les dissolutions étherées. J'ai aussi étudié :

L'éther anhydre

Les dissolutions d'acide benzoïque dans l'éther à.....	22,69	pour 100
» » »	5,09	»
» » »	2,54	»
Les dissolutions de bornéol dans l'éther à.....	36,72	»
» »	9,45	»
» »	1,32	»

l'alcool anhydre :

Les dissolutions de résorcine dans l'alcool à.....	9,59	pour 100
» »	2,07	»
» »	1,14	»

ce qui fait en tout onze liquides.

Ces dissolutions ainsi que leurs titrages étaient faits comme je l'ai indiqué précédemment (p. 9) : je n'y reviendrai pas.

Il n'y a qu'une seule précaution à prendre dont je n'ai pas encore parlé et que je ne puis passer sous silence à cause de son importance. Cette précaution a été indiquée par Hannay (¹); elle consiste à ne pas manier l'alcool et l'éther, qui sont des substances anhydres, dans de l'air qui ne soit pas parfaitement sec; il ne faut pas non plus placer les mains trop proche ni respirer au voisinage de ce liquide; autrement il se produit des hydratations qui donnent des produits différents ayant de nouvelles constantes critiques.

Les dissolutions étaient donc préparées et placées dans des vases desséchés, et le transvasement des liquides destinés à leur formation s'opérait dans la cage d'une balance contenant des substances desséchantes en ayant le soin de manier les flacons de loin et en les tenant avec les mains gantées.

chlorure mercurique et du chlorure d'or suivant les auteurs. Il est probable que les différents expérimentateurs ont employé des éthers plus ou moins privés d'eau et même contenant peut-être un peu d'alcool, ce qui augmente également beaucoup le pouvoir dissolvant.

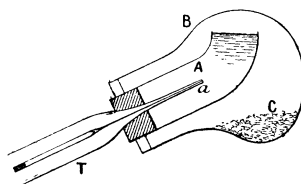
(¹) *Proceedings of the R. Society of London*, t. XXX, p. 478; 1880.

Marche d'une expérience. — Les expériences entreprises avec l'appareil que nous venons de décrire sont de deux sortes : 1° la détermination des tensions maxima à une série de températures croissantes ainsi que la mesure des constantes critiques; 2° la recherche de la compressibilité d'un liquide dans un intervalle d'environ 80° au-dessous de sa température critique.

Ces expériences présentent un certain nombre de points communs; je vais tout d'abord décrire les premières et la marche des secondes pourra alors s'indiquer en quelques mots.

1° Il faut tout d'abord introduire dans le tube piézométrique un peu de liquide ou de la solution et cela en évitant le contact de l'air humide. A cet effet, le bloc B (*fig. 2*) était incliné au moyen d'une cale qui penchait le tube T : l'extrémité de ce tube était étirée en pointe très fine, ouverte et coiffée d'un petit tube A (*fig. 3*) dans lequel on plaçait le liquide, puis

Fig. 3.



l'ensemble était placé dans un tube B contenant du chlorure de calcium fondu. Ces tubes, avant l'expérience, étaient dans un récipient, à côté de chlorure de calcium, ce qui assure de leur dessiccation.

En faisant marcher la pompe de compression P on fait monter le mercure dans le tube T, et même il s'en écoule un peu par *a*; mais, en ouvrant le pointeau V, la pression diminue dans l'appareil et le liquide s'introduit dans T; lorsqu'il y en a sur une longueur de 5^{cm} à 7^{cm} on ferme le pointeau V, on retire brusquement les tubes B et A et l'on fond au chalumeau l'extrémité *a*, ce qui se fait très facilement sans introduire d'air ni produire de gaz par la décomposition du liquide. On enlève alors la cale placée sous le bloc, puis, le tube T étant placé horizontalement (¹), on met en place la cuve *cc'*, le bouchon qui la ferme, la glycérine, les thermomètres, les glaces qui servent de fermeture et l'on chauffe.

(¹) Le tube laboratoire étant horizontal on évite l'inconvénient signalé par M. Gouy (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 233; 1890) et qui est dû à la compressibilité du liquide sous l'influence de son propre poids.

Lorsqu'on a atteint la température nécessaire à une expérience, on éloigne la grille de gros becs de Bunsen, on laisse la petite grille et l'on agite le bain de glycérine, puis on modifie les becs de gaz jusqu'à ce que le bain ait une température constante pendant un temps assez long; alors on fait une expérience en partant de pressions très élevées qu'on fait décroître jusqu'à ce que le liquide employé emplisse toute l'étendue de l'intérieur du tube piézométrique; on fait ainsi une série de mesures de volumes et de pressions qui permettent de tracer une isotherme.

Puis on recommence à chauffer pour faire une nouvelle expérience à une température un peu plus élevée, et ainsi de suite.

L'ensemble des isothermes permet de déterminer les constantes critiques et les tensions maxima à une série de températures différentes. En portant en abscisses ces températures, et en ordonnées ces tensions, on a la courbe des tensions maxima.

2° On met, comme dans l'étude précédente, du liquide dans le tube piézométrique, seulement on en met plus : on remplit un peu plus du tiers du tube; on ferme le tube et on le chauffe de la même façon.

A une température qu'on maintient fixe, on mesure le volume du liquide au microscope micrométrique avec beaucoup de soin lorsqu'on fait varier la pression qui doit partir d'une valeur élevée pour arriver jusqu'au voisinage, mais tout en restant au-dessus, de la tension maxima à la température de l'expérience. Puis on fait des expériences semblables à des températures plus élevées.

Ordre d'approximation. — Dans la mesure des compressibilités, la partie visible du tube piézométrique est à peu près pleine de liquide; ce liquide y occupe donc près de 80^{cm}, soit 800 divisions, mais comme on délimite le volume du liquide en visant la surface de séparation avec un microscope micrométrique donnant, sans aucune hésitation, le $\frac{1}{25}$ de millimètre, on peut donc évaluer le volume du liquide en expérience à $\frac{1}{20000}$ près et, dans les conditions les plus défavorables, à $\frac{1}{10000}$.

La température est connue à $\frac{1}{10}$ de degré près, et la pression à $\frac{1}{50}$ d'atmosphère, ce qui permet de répondre de l'exactitude des lectures faites sur les volumes, puisqu'on peut placer une même masse de liquide dans des conditions de température et de pression très bien définies.

INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA COMPRESSIBILITÉ
DES DISSOLUTIONS.

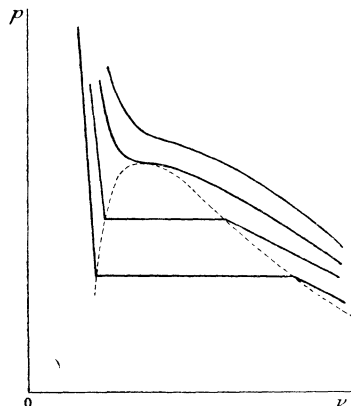
Je diviserai cette étude en deux parties pour m'occuper séparément de l'influence de la pression et de la température sur la compressibilité des dissolutions; mais, dans l'une et l'autre de ces parties, j'ai besoin de connaître des constantes physiques, des *invariants*, c'est-à-dire des grandeurs qui demeurent invariables quand toutes les autres varient, entre les limites possibles, de façon à rapporter les grandeurs étudiées à celles-ci et de les fixer dans des relations mathématiques. Il y a des invariants qui semblent tout indiqués dans le cas actuel et qui, du reste, m'ont servi dans l'établissement des équations différentielles empiriques qui représentent les résultats de mes expériences : ces invariants sont les constantes critiques. Donc, l'étude que nous allons entreprendre doit être précédée de la recherche des constantes critiques.

Mesure des constantes critiques. — J'ai dit précédemment (p. 20) que je déterminais les constantes critiques par la méthode d'Andrews en construisant une série d'isothermes dont je reliais tous les points de discontinuité; on obtient ainsi une courbe parabolique dont on cherche la position du sommet. Je ne reviendrai pas sur la détermination expérimentale des isothermes, qui a été indiquée précédemment; mais j'ai besoin de justifier la méthode que j'ai suivie et de donner, peut-être, quelques définitions, car les corps que j'ai employés ont des compositions variables lors de la vaporisation, et les termes *isotherme* ainsi que *constante critique* doivent être pris avec des acceptions plus générales que celles qu'on leur donne habituellement.

Je crois que *la définition la plus générale que l'on puisse donner de la température critique est que, à cette température, si grande que soit la pression, on ne peut amener de liquéfaction*. En effet, si, considérant des températures inférieures à la température critique ainsi définie, nous adoptons la représentation de Clapeyron et que nous prenions en abscisses les volumes et en ordonnées les pressions, les isothermes relatifs à un liquide pur présentent une partie rectiligne horizontale (*fig. 4*) correspondant à un état formé à la fois par du liquide et de la vapeur, et pour lequel il y a liquéfaction possible. Les parties rectilignes diminuent de longueur lorsque la température augmente; elles tendent vers la valeur zéro qui

est atteinte au moment où il n'y a plus de liquéfaction, c'est-à-dire à la température critique. L'isotherme critique, dans notre définition, présente

Fig. 4.



donc un point d'inflexion à tangente horizontale qu'on appelle le *point critique* et dont les abscisses et les ordonnées sont appelées φ , volume critique, et π pression critique.

Dans cette définition rentrent toutes les autres :

1° Celle d'Andrews qui définit la température critique comme celle pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale.

2° A cette température critique, le volume u du liquide mesuré sous une pression égale à la tension maxima de sa vapeur à cette température, et le volume u' de la vapeur, mesurée à la même pression, sont égaux, et l'on pourra définir et mesurer la température critique comme celle pour laquelle $u = u'$; nous retrouvons la méthode employée par MM. Cailletet et Mathias ⁽¹⁾.

3° Si, dans un volume invariable, on place des volumes variables de liquide et qu'on porte le tout à des températures croissantes en mesurant les pressions, on obtient, en traçant la courbe des pressions en fonction des températures, une courbe d'abord unique, d'un point de laquelle partent, en divergeant, différentes branches; le point de divergence indique la température critique, et sa recherche a permis à MM. Cailletet et Colardeau ⁽²⁾ de déterminer la température critique de l'eau.

La définition que nous avons donnée est donc assez générale pour embrasser toutes celles qui ont été données pour les liquides purs et, grâce à sa

⁽¹⁾ *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 549.

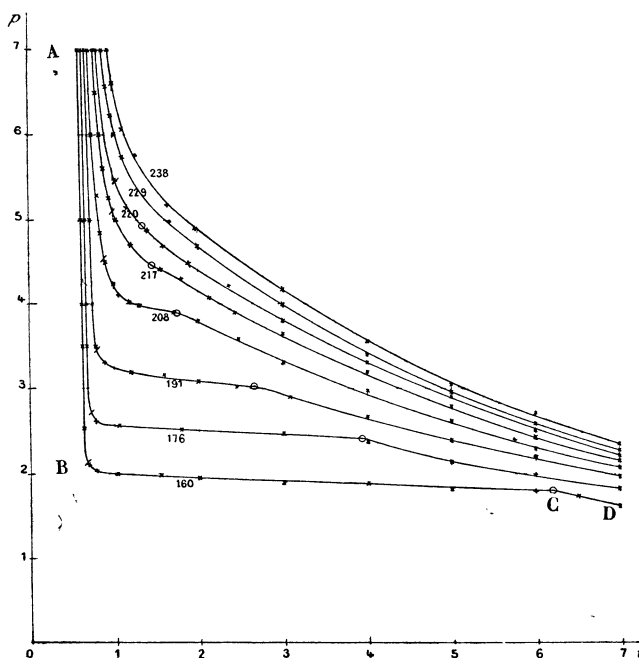
⁽²⁾ *Ibid.*, 2^e série, t. IX, p. 333.

généralité, nous allons montrer qu'elle peut être étendue aux dissolutions.

Je conserverai la représentation de Clapeyron et, étendant l'expression d'*isotherme* qui, jusqu'ici, n'a été adoptée qu'à un corps unique bien défini, je la donnerai à la courbe des volumes en fonction de la pression, pour une même température. Dans le cas de la phase unique, j'appellerai également *volume spécifique* u du liquide le volume du liquide mesuré sous la pression maxima de sa vapeur avant toute vaporisation, et *volume spécifique* u' le volume occupé par le système ⁽¹⁾, mesuré sous la pression de la vapeur, au moment où tout le dissolvant a été vaporisé. Ces deux dernières notations présentent une grande différence avec les acceptions sous lesquelles on les prend ordinairement, car ici, u et u' se rapportent à des corps essentiellement différents, attendu que, pendant la vaporisation, il arrive le plus souvent qu'une partie du sel se dépose et que la vapeur formée n'a plus la composition de la dissolution primitive.

En employant ces notations, nous voyons sur les courbes ci-jointes

Fig. 5.



⁽¹⁾ Ce système appartient à ce que M. Van der Waals (*Archives néerlandaises*, t. XXIV, p. 1) appelle des phases coexistantes.

(*fig. 5*), relatives à la dissolution éthérée à 5,095 pour 100 d'acide benzoïque, que les isothermes n'ont aucune partie rectiligne horizontale, mais que $(u' - u)$ est de plus en plus petit lorsque la température augmente. Il y a une température à laquelle $u' - u = 0$; je prends l'isotherme correspondante comme isotherme critique et elle me définit toutes les constantes critiques.

Les isothermes de la *fig. 5*, définies au point de vue expérimental, ont une signification bien nette. Dans la partie AB, on comprime un liquide mixte de composition constante, de *titre fixe*; c'est donc bien l'isotherme d'un mélange défini. A partir du point B qui est bien défini, sous tous les points de vue, la signification commence à manquer, car, à mesure qu'on s'éloigne de ce point dans la direction CD le titre varie d'une façon continue et différemment pour le liquide et pour la vapeur. M. Van der Waals a montré, en effet, que, quel que soit le volume dans lequel on le renferme et quelle que soit sa masse totale, un liquide de *titre donné*, à une température fixe, émet une vapeur d'un titre différent du sien, mais fixe avec le titre du liquide, c'est-à-dire que *le titre de la vapeur ne dépend que de la température et du titre du liquide générateur*.

Quand on augmente le volume offert à la vapeur, la température restant la même, le titre du liquide générateur change et, par suite, aussi celui de la vapeur. C'est pour cela que le point C n'a pas la même signification que le point B, les différents points C des différentes isothermes n'ayant pas d'ailleurs la même signification entre eux, puisqu'ils correspondent à des titres différents, d'ailleurs inconnus.

Malgré toutes ces réserves, la méthode employée pour la recherche des éléments critiques des mélanges est correcte parce que l'expérience montre que, sur la *fig. 5*, le point C se rapproche indéfiniment du point B correspondant à mesure que la température de l'isotherme tend vers la température critique. Sur l'isotherme critique le point C est confondu avec B et le titre reste constant et égal au titre primitif du liquide, lequel est connu (¹).

(¹) Hannay et Hogarth, les premiers, puis Ramsay ont montré que les solides dissous dans les liquides les suivent, sous forme de molécules gazeuses, au delà du point critique.

C'est ainsi que l'iodure de potassium, qui ne fond qu'au rouge, lorsqu'il est dissous dans l'alcool, passe à l'état de vapeur au point critique de ce dernier, à 240°.

Ces faits ont été confirmés et étudiés par M. Pictet (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 64; 1895) et par M. Villard (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 182; 1895). Ce dernier physicien constate que, en particulier pour la dissolution d'iode dans l'anhydride carbonique « à basse température, la vapeur saturée est beaucoup moins colorée que le liquide; la différence devient nulle au point critique ».

Les constantes critiques trouvées se rapportent bien au mélange étudié.

La courbe 5 (*fig.* 5) montre également que les isothermes des dissolutions ont une forme plus voisine des isothermes correspondant à l'état gazeux parfait que leurs dissolvants et cette analogie est absolument frappante au voisinage du point critique. Donc dans les dissolutions, avant la température critique, on a un système complexe dont la loi de variation se rapproche et tend vers celle de l'état gazeux, ce qui explique, peut-être, l'existence, au-dessus de la température critique, de l'entraînement des solides dans la forme fluidique.

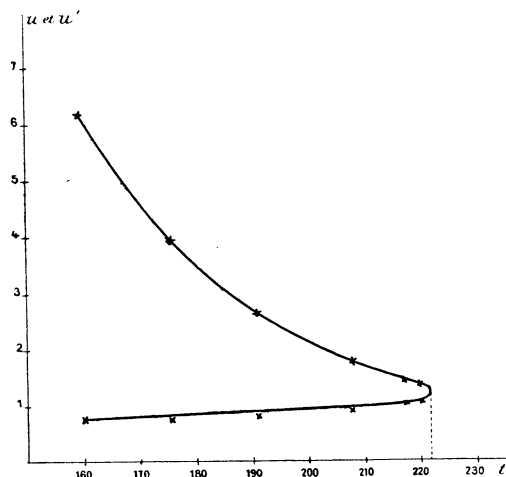
Valeurs des constantes critiques. — J'ai tracé précédemment, pour les besoins de mes définitions, une série d'isothermes dont voici les nombres à titre d'exemple.

Isothermes de la solution étherée d'acide benzoïque à 5,095 pour 100.

A 160° C.		A 176° C.		A 191° C.		A 208° C.		A 217° C.		A 220° C.		A 229° C.		A 238° C.	
P.	V.	P.	V.	P.	V.	P.	V.	P.	V.	P.	V.	P.	V.	P.	V.
70	6,0	70	6,3	70	6,6	70	7,15	70	7,7	70	7,9	70	8,7	70	9,4
50	6,1	50	6,6	50	7,1	60	7,5	65	8	60	9	65,8	9,1	66	10
35	6,25	35	6,9	35	7,8	52,8	8	60	8,4	54,9	$u=10,3$	62,4	9,65	61	11
25	6,4	27	$u=7,3$	34,5	$u=7,9$	48,6	8,3	56,1	9	51,5	11,6	60,1	10,2	57,5	12,7
21	$u=7$	26	7,8	33	9,1	44,85	$u=9$	52,5	9,6		$u'=13,6$	57,4	11,1	52	16,4
20,2	7,9	25,6	10,4	32	12	42,5	10	51	$u=10$	48,8	13,8	54	12,9	49	19,7
20,1	10,2	25,2	18	31,7	16	41	10,9	50,1	10,3	46,9	15,9	49,8	16,4	41,6	30
20	15,5	24,8	30	31	20	40,3	12,1	47	11,9	45	18,8	46,7	20	35,6	40
19,75	20	$u'=39,6$	30,2	30,2	24,8	40	13		$u'=14,5$	42,1	23,7	40,1	30	30,7	50
19,15	30	24,0	40	$u'=26,5$	39	39	17,3	44,3	15,4	38	30	34,1	40	27	60
18,9	40	21,5	50	29	31		$u'=17,4$	42,9	18,1	33	40	25,5	50	23,5	70
18,2	50	19,8	60	26,8	40	38	20	41	21,3	28,8	50	26	60		
18	60	18	70	24,1	50	36	24,9	39	24,6	25	60	23	70		
	$u'=62$			22	60	33,5	30	36,5	30	22,2					
17,4	65			19,9	70	29,9	40	32	40						
16,2	70					26,1	50	27,8	50						
						23	60	24,2	60						
						21,1	70	21,6	70						

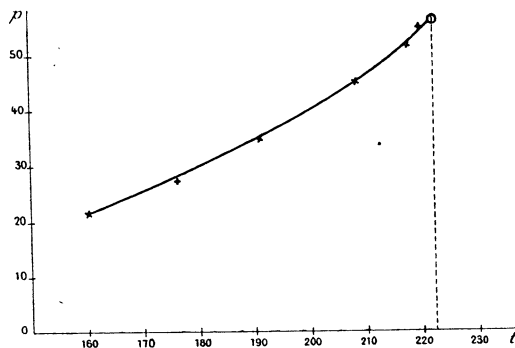
J'ai déterminé directement les valeurs de u en observant le moment où commence à apparaître une petite bulle de vapeur; ces valeurs sont indiquées sur les isothermes précédentes par un trait en travers de la courbe; mais les valeurs de u' ne peuvent être déterminées qu'en cherchant sur les isothermes le point de raccord des courbes correspondantes à l'état gazeux et à l'état mixte vapeur-liquide. Ces valeurs m'ont servi à construire une courbe (*fig. 6*) en les portant en ordonnées u et u' et en prenant

Fig. 6.



pour abscisses les températures correspondantes; sur la courbe ainsi obtenue on peut déterminer la température qui correspond à son sommet et qui n'est autre que la température critique : dans le cas actuel, dissolution

Fig. 7.



d'acide benzoïque à 5,095 pour 100, cette température est égale à $221^{\circ},9$ C.

Pour avoir la pression critique nous traçons une autre courbe (*fig. 7*) en

prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les pressions correspondantes auxquelles commence la vaporisation du liquide; l'ordonnée correspondant à la température critique θ est la pression critique π . Cette courbe donne en outre les différentes valeurs des tensions maxima, c'est-à-dire des pressions au-dessous desquelles il ne faudra pas descendre dans l'étude des compressibilités.

Les autres dissolutions ont des isothermes absolument semblables à celles que je viens d'indiquer et je me dispense, pour cette raison, de les représenter; je ne fais qu'en extraire les résultats qui nous intéressent et qui sont les constantes critiques.

Constantes critiques des dissolutions.

Dissolution.		α .	θ .	π .
Éther.....		0	189,9 ^o	36,8 ^{atm}
Éther et {	acide benzoïque à 22,691 pour 100...	0,2625	189,9 + 71,1	36,8 + 35
	» 5,0957 » ...	0,0611	189,9 + 32,0	36,8 + 20,2
	» 2,548 » ...	0,0307	189,9 + 21,7	36,8 + 14,4
Éther et {	bornéol à 36,718 » ...	0,3580	189,9 + 88,5	36,8 + 43,7
	» 9,4553 » ...	0,0912	189,9 + 38,3	36,8 + 23,8
	» 5,3208 » ...	0,0127	189,9 + 13,4	36,8 + 9,0
Alcool.....		0	235,1	63,7
Alcool et {	résoreïne à 9,595 pour 100...	0,08153	235,1 + 31,6	63,7 + 20,7
	» 2,075 » ...	0,01741	235,1 + 14,9	63,7 + 10,2
	» 1,145 » ...	0,00959	235,1 + 10,3	63,7 + 6,7

Dans ce Tableau, j'ai introduit, outre la composition centésimale des dissolutions, leur composition moléculaire α , c'est-à-dire le rapport qui existe entre le nombre de molécules du corps solide dissous et le nombre total de molécules qui existent dans la dissolution; mais, dans ce calcul, comme par la suite, j'admets qu'un corps qu'on dissout se dissocie et, par conséquent, que si l'on dissout un poids p d'un corps dont le poids moléculaire est m , le nombre des molécules de ce corps à l'état de dissolution n'est pas $\frac{p}{m}$, mais bien $2\frac{p}{m}$. Si la solution est à p pour 100, contre un poids p de solide, il y a $(100 - p)$ de liquide et $\frac{100 - p}{m_1}$ molécules; si m_1 est le poids moléculaire du liquide, le nombre total de molécules existant dans la dissolution est

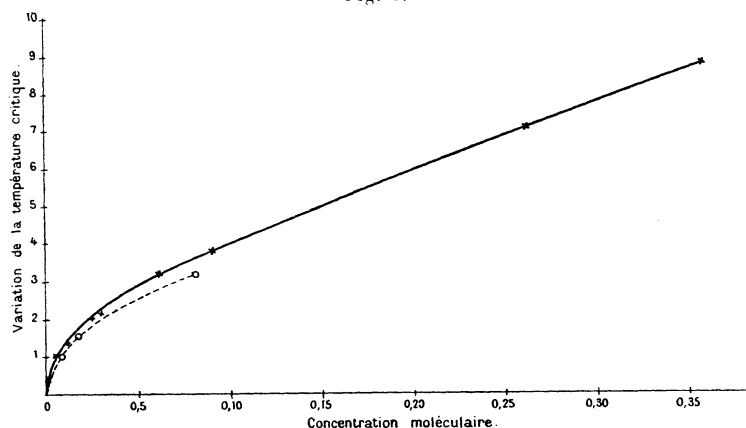
$$2\frac{p}{m} + \frac{100 - p}{m_1}$$

et la concentration moléculaire α a alors pour valeur

$$(4) \quad \frac{2 \frac{p}{m}}{2 \frac{p}{m} + \frac{100-p}{m_1}}.$$

Pour réunir ces résultats et voir s'ils donnent quelques indications générales, je porte (*fig. 8*) en abscisses les concentrations moléculaires et en or-

Fig. 8.



données les températures critiques des dissolutions; or, tous les points ainsi obtenus et relatifs aux dissolutions étherées se trouvent sur une même courbe. Les points correspondant aux dissolutions alcooliques sont, conformément à ce qui se passe pour les dissolutions étherées, sur une même courbe; mais, si les trois points de ces dissolutions ne sont pas suffisants pour déterminer cette courbe, ils n'en montrent pas moins que la courbe inconnue ne saurait se confondre avec celle des dissolutions étherées.

Ces courbes ne se confondent pas avec des droites passant par l'origine, contrairement à l'opinion de Strauss ⁽¹⁾ et de Pawlewski ⁽²⁾ qui avaient admis que la température critique T_c d'un mélange formé des poids q' et q'' de deux corps, dont les températures critiques sont $T_{c'}$ et $T_{c''}$, est donnée simplement par la loi des mélanges

$$T_c = \frac{g T_{c'} + g'' T_{c''}}{g + g''}.$$

⁽¹⁾ *Journal de Physique*, t. X, p. 420.

⁽²⁾ *Chem. Ber.*, t. XXIII, p. 55; 1890.

Du reste la loi de Pawlewski n'a été étudiée que sur des solutions assez concentrées, par exemple les expériences de Schmidt ⁽¹⁾ sont faites sur des mélanges ayant au moins 10 pour 100 de l'un des corps, et même, dans ces conditions, elle ne s'est jamais parfaitement vérifiée, comme l'ont parfaitement montré Galitzine ⁽²⁾ et surtout Kuenen ⁽³⁾. Il est à remarquer en outre que la loi de Pawlewski ne saurait expliquer le fait, cité précédemment, constaté par Hannay, et d'après lequel de l'alcool et de l'éther simplement exposés à l'air durant un temps très court, pendant lequel ils absorbent bien peu d'eau, ont une température critique qui diffère de trois à quatre degrés de celle qu'ils avaient avant l'exposition. Cette loi n'explique pas non plus les expériences de M. Pictet ⁽⁴⁾, qui a constaté que de très faibles quantités de sel modifient beaucoup la température du point critique et la modifient proportionnellement beaucoup plus que de grandes quantités de sel; la variation du point critique pour des traces d'impuretés est très grande, c'est-à-dire que la tangente à l'origine à une courbe construite, comme la courbe de la *fig.* 8, en prenant pour abscisses les concentrations et en ordonnées les élévations de la température critique, doit être presque verticale. Tous ces faits sont, au contraire, en parfait accord avec mes expériences et sont indiqués sur la courbe précédemment citée.

Avant d'abandonner les résultats précédents, remarquons que les points relatifs aux dissolutions éthérées sont sur une même courbe, quoiqu'il s'agisse de dissolutions d'acide benzoïque et de bornéol; or, ces corps étant très différents, il semble résulter des expériences précédentes que la variation éprouvée par la température critique d'un liquide lorsqu'on y fait dissoudre un solide est indépendante de la nature de ce solide, mais dépend uniquement du nombre de molécules dissoutes par rapport au nombre des molécules du liquide.

Les points relatifs aux dissolutions alcoolisées sont situés sur une courbe voisine de la précédente, mais nettement distincte; toutefois, le nombre des dissolvants employés est trop faible pour que nous puissions énoncer à cet égard une loi quelconque.

Un fait analogue se produit avec les pressions critiques : les pressions critiques des différentes solutions éthérées rapportées à la composition moléculaire de ces dissolutions (*fig.* 9) sont sur une même courbe. Les solu-

⁽¹⁾ *Beiblatter*, p. 412; 1892.

⁽²⁾ *Wiedemann's Annalen*, t. XLI, p. 620.

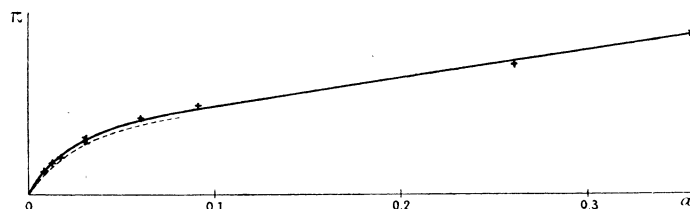
⁽³⁾ *Zeit. physik. Chem.*, t. XI, p. 43.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, t. CXV, p. 64; 1895.

tions alcooliques sont comme pour les températures critiques sur une courbe voisine.

Puisque, à la page 25, nous avons indiqué les valeurs de u et de u' , re-

Fig. 9.

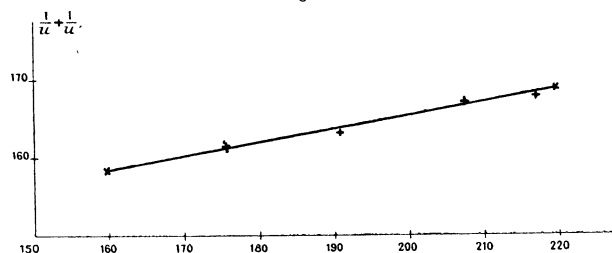


latives à la solution à 5 pour 100 d'acide benzoïque dans l'éther, nous pouvons calculer, sans que cela nécessite aucune recherche supplémentaire, l'expression $\frac{1}{u} + \frac{1}{u'}$. J'ai trouvé

$t.$	Valeurs de $\frac{1}{u} + \frac{1}{u'}$ obtenues		Différences.
	directement.	par l'équation.	
160.....	$\frac{1}{7} + \frac{1}{62} = 0,159$	1590	0
176.....	$\frac{1}{7,3} + \frac{1}{39,6} = 162$	1619	- 1
191.....	$\frac{1}{7,9} + \frac{1}{26,5} = 164$	1647	+ 7
208.....	$\frac{1}{9} + \frac{1}{17,4} = 168$	1678	- 2
217.....	$\frac{1}{10} + \frac{1}{14,5} = 169$	1694	+ 4
220.....	$\frac{1}{10,3} + \frac{1}{13,6} = 170$	1700	0

Les valeurs ainsi calculées varient linéairement avec la température, comme on peut le voir sur la courbe suivante

Fig. 10.



ainsi qu'en comparant sur le Tableau précédent les valeurs trouvées à

celles données à l'équation linéaire

$$\frac{1}{u} + \frac{1}{u'} = 0,170 + 0,0001833(221,9 - t).$$

Les nombres précédents sont ceux donnés directement par l'expérience, de sorte que les quantités u et u' ne sont pas les volumes spécifiques et $\frac{1}{u}$ ainsi que $\frac{1}{u'}$ ne sont pas les densités; pour avoir ces quantités il faut multiplier les valeurs précédentes par le poids du liquide employé, ce qui donne

$$\frac{d + d'}{2} = 0,267 - 0,000287(221,9 - t).$$

Pour la dissolution d'acide benzoïque à 2,548 pour 100, on trouve également que le diamètre de la courbe des densités est rectiligne et représenté par

$$\frac{d + d'}{2} = 0,264 + 0,000281(211,6 - t).$$

Pour l'éther j'ai trouvé, d'après mes expériences,

$$\frac{d + d'}{2} = 0,261 + 0,000962(189,9 - t).$$

Donc les dissolutions ont des courbes de densité à *diamètre rectiligne* comme les corps réguliers, mais pour les solutions concentrées l'inclinaison du diamètre est inverse de celle correspondant à un corps unique; les solutions étendues, au contraire, ont un diamètre ayant une inclinaison de même sens que le dissolvant.

Les nombres précédents montrent que l'inclinaison du diamètre est reliée à peu près linéairement à la concentration des solutions; en admettant cette proportionnalité on est conduit à penser qu'une solution étherée d'acide benzoïque à 3,9 pour 100 a une courbe des densités à diamètre horizontal.

Si les résultats qui viennent d'être trouvés sont d'ordre général, comme il y a tout lieu de le croire, en considérant les mélanges de deux corps solubles en toutes proportions l'un dans l'autre, il existe un mélange pour lequel le coefficient angulaire du diamètre rectiligne a une valeur positive maxima et deux pour lesquels il est nul, puisque, lorsque le titre du mélange varie de 0 à 1, le coefficient angulaire du mélange passe d'une valeur

négative à une autre valeur négative. Des expériences sur ce point devraient être faites.

I. — *Influence de la pression.*

Le Tableau suivant contient les volumes d'une même masse d'éther, d'une dissolution d'acide benzoïque dans l'éther, d'eau et d'une dissolution aqueuse de KI, mesurés pour chaque liquide à la même température mais sous des pressions différentes.

Volumes.									
Éther à				Solution d'acide benzoïque à 5 pour 100 et à 212°, 1 C.		Eau à 20° C.		Solution aqueuse de KI à 30 pour 10 et à 20° C.	
188°, 4 C.		139°, 5 C.							
atm		atm		atm		atm	1,00000	atm	1,00000
45...	2,05512	20...	1,37786	50...	1,88747	50...	99766	50...	99797
50...	1,98987	50...	1,35143	100...	1,68540	100...	99537	100...	99598
100...	1,70660	100...	1,31409	150...	1,56234	150...	99314	150...	99405
150...	1,58790	150...	1,28309	200...	1,47470	200...	99096	200...	99216
200...	1,51356	200...	1,25687	250...	1,40727	250...	98881	250...	99030
250...	1,46030	250...	1,23437						

Il résulte de ces nombres, qu'en soumettant ces dissolutions et ces liquides à des pressions croissantes les volumes décroissent; *pour un même excès de pression la diminution de volume est d'autant plus faible que la pression est plus élevée ou que la température est plus basse.*

Mais nous ne pouvons nous contenter de cet énoncé qualitatif, il faut enserrer ces résultats dans une loi mathématique.

Une formule

$$(5) \quad p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{k}{v^2}$$

a bien été donnée par M. Van der Waals (1) pour représenter les volumes d'un fluide en fonction de sa pression et de sa température; mais, comme le dit très bien M. Sarrau dans la préface même de la traduction française de la *Continuité*, l'équation de M. Van der Waals « n'est qu'une première approximation ». Or, pour représenter les expériences actuelles, j'ai besoin de formules s'adaptant exactement aux variations des volumes, puisque ces formules auront pour but de me permettre de calculer les compressibilités

(1) VAN DER WAALS, *Continuité des états gazeux et liquides*, traduction Dommer.

qui sont des coefficients de variation. Je ne saurais donc me contenter d'une formule donnant les volumes au $\frac{1}{100}$, ce qui n'est même pas le cas de la formule (5) de M. Van der Waals, dont l'approximation est bien moindre.

La formule de M. Van der Waals a subi de la part de Clausius différents essais d'adaptation : il y a donc lieu de se demander si les formes proposées par Clausius ne seraient pas acceptables. Pour élucider ce point je prends la formule de Clausius

$$(6) \quad \left[p + \frac{aT^\mu}{(v + \beta)^2} \right] (v - \alpha) = RT,$$

qui est une des formes les plus générales ⁽¹⁾ obéissant au théorème des états correspondants et je vais l'essayer en employant une même masse de fluide liquide à des pressions et à des températures différentes, mais telles que le volume ait toujours une même valeur v_1 ; alors

$$\frac{1}{(v_1 + \beta)^2} = k$$

et

$$\frac{1}{v_1 - \alpha} = \lambda,$$

k et λ étant deux constantes, et l'équation (6) prend la forme

$$(p + kaT^\mu) \frac{1}{\lambda} = RT,$$

d'où

$$T^\mu = \frac{RT\lambda - p}{ka},$$

et pour un certain état de la masse fluide

$$\begin{aligned} \mu \log T_1 &= \log(R\lambda T_1 - p_1) - \log ka, \\ \mu \log T_2 &= \log(R\lambda T_2 - p_2) - \log ka, \\ \mu \log T_3 &= \log(R\lambda T_3 - p_3) - \log ka, \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_2 - p_2}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_2}\right)}, \\ \mu &= \frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_3 - p_3}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_3}\right)}, \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Comme l'a montré M. Mathias dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. V, 1891.

ou

$$\frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_2 - p_2}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_2}\right)} = \frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_3 - p_3}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_3}\right)}.$$

Cette équation n'est vérifiée que dans deux cas : 1° si p est proportionnel à T , ce qui exige $\mu = 1$; 2° si $R\lambda = \infty$, car alors p est négligeable vis-à-vis de $R\lambda T$. Comme je n'ai pas encore exposé tous mes résultats, je me contenterai d'emprunter à M. Amagat ⁽¹⁾ plusieurs de ses nombres, par exemple les valeurs des états pour lesquels le volume d'une masse d'éther, qui égale 1 à 0°, prend la valeur 1,08. Ces états sont

$$\begin{array}{ll} T_1 = 60 + 273 = 333^\circ \text{ C.} & \text{et } p_1 = 100,4^{\text{atm}}, \\ T_2 = 138 + 273 = 411 & p_2 = 638,8, \\ T_3 = 198 + 273 = 471 & p_3 = 1034,8, \end{array}$$

et nous voyons que p n'est pas proportionnel à T . D'autre part, on ne saurait accepter $R\lambda = \infty$, car l'équation (6) ne signifierait plus rien.

Donc, l'équation (6) ne représente pas le phénomène.

Il en est de même pour l'équation plus complexe

$$(7) \quad p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{AT^n - BT}{(v + \beta)^2},$$

donnée également par Clausius. En effet, d'après la convention faite précédemment de considérer toujours le même volume d'une même masse de substance,

$$\begin{aligned} p &= R\lambda T - (A_1 T^n - B_1 T), \\ (R\lambda + B_1)T - p &= A_1 T^n, \end{aligned}$$

équation qui nous conduirait aux mêmes résultats que la précédente et, par conséquent, tout aussi inacceptable. Du reste, l'équation complexe (7) ne présente aucun intérêt, attendu qu'elle n'obéit pas au théorème des états correspondants dans sa forme simple. Et aucune des formules précédentes ne peut représenter les volumes d'une masse de fluide lorsqu'on fait varier à la fois la température et la pression.

Mais nous devons tout d'abord, comme nous l'avons mis en tête de ce paragraphe, nous occuper de l'action de la pression seule, la température

(1) AMAGAT, *loc. cit.*

restant constante; dans ce cas la formule (6) pourrait peut-être convenir; seulement cette équation est du troisième degré en v : elle est difficile à manier et, comme elle n'a pas la généralité que lui supposait Clausius, on peut très bien la remplacer par une autre plus simple, pourvu qu'elle se plie au phénomène. L'équation que nous cherchons peut être *empirique*, c'est-à-dire n'avoir aucune prétention théorique, car elle a uniquement pour but de rectifier les valeurs des volumes, de façon à pouvoir mieux calculer les coefficients de compressibilité qui sont des coefficients de variation.

J'ai trouvé que la formule la plus parfaite pour représenter les volumes, à une même température, en fonction de la pression, était

$$(8) \quad V = -\frac{1}{M} k \log(p - A) + Bp + C,$$

dans laquelle M est le module des logarithmes vulgaires A , B , C et K des constantes; elle s'applique même au voisinage du point critique pour des variations de pression de 200^{atm}, comme on peut le voir sur les Tableaux suivants :

Éther.

$$\theta = 189^{\circ},9 \text{ C.}, \quad \pi = 36^{\text{atm}},8.$$

Première méthode.

Volumes à 20° d'une certaine masse d'éther.

p .	Expérience.	Formule.
^{atm} 1	1,00000	1,00000
20	99649	99641
50	99090	99093
100	98221	98226
150	97426	97418
200	96668	96665
250	95965	95965

$$A = -2181,6,$$

$$B = 3594,$$

$$C = 102404700,$$

$$K = 12019400.$$

Deuxième méthode.

Volumes d'une masse d'éther dont le volume est 1 à 0° sous la pression atmosphérique.

A 139°, 5. Tension max. = 16 ^{atm} , 12.			A 152°, 3. Tension max. = 20 ^{atm} , 38.			A 158°, 1. Tension max. = 22 ^{atm} , 45.		
<i>p.</i>	Exp.	Formule.	<i>p.</i>	Exp.	Formule.	<i>p.</i>	Exp.	Formule.
20 ^{atm}	1,37791	1,37786	25 ^{atm}	1,45730	1,45726	25 ^{atm}	1,50762	1,50762
50	1,35148	1,35143	50	1,42751	1,42734	50	1,47200	1,47184
100	1,31415	1,31409	100	1,37808	1,37815	75	1,44128	1,44128
150	1,28304	1,28309	150	1,13902	1,33902	100	1,41469	1,41474
200	1,25689	1,25687	200	1,30693	1,30688	150	1,37055	1,37055
250	1,23441	1,23438	250	1,27985	1,27989	200	1,33499	1,33493
						250	1,30544	1,30544
A = — 230,714,			A = — 157,35,			A = — 126,24;		
B = 1525,93,			B = 1434,54,			B = 1446,23;		
C = 28903550,			C = 28115900,			C = 27966000;		
K = 2743405,			K = 2608401,			K = 2575473.		

A 171°, 3. Tension max. = 27 ^{atm} , 63.			A 181°, 6. Tension max. = 32 ^{atm} , 53.			A 188°, 4. Tension max. = 36 ^{atm} , 18.		
<i>p.</i>	Exp.	Formule.	<i>p.</i>	Exp.	Formule.	<i>p.</i>	Exp.	Formule.
30 ^{atm}	1,64951	1,64951	40 ^{atm}	1,81168	1,81168	45 ^{atm}	2,05512	2,05512
50	1,60130	1,60114	50	1,76375	1,76362	50	1,99000	1,98988
80	1,14485	1,54485	70	1,69053	1,69053	60	1,89765	1,89776
100	1,51215	1,51209	90	1,63578	1,63582	70	1,83267	1,83252
130	1,47272	1,47288	100	1,61313	1,61295	80	1,78210	1,78210
160	1,44019	1,44019	130	1,55635	1,55635	90	1,74112	1,74109
200	1,40370	1,40390	160	1,51218	1,51212	100	1,70652	1,70660
250	1,36694	1,36694	200	1,46537	1,46546	120	1,65070	1,65083
			250	1,42000	1,42000	150	1,58790	1,58790
						180	1,54033	1,54000
						200	1,51348	1,51346
						250	1,46030	1,46030
A = — 55,56,			A = — 3,463,			A = + 29,632;		
B = 1413,17,			B = 1401,65,			B = 1397,87;		
C = 27415800,			C = 27069100,			C = 26885900;		
K = 2464060,			K = 2388280,			K = 2341366.		

Dissolution d'acide benzoïque dans l'éther à 5,095 pour 100.

$$\theta = 221^{\circ}, 9 \text{C.}, \quad \pi = 57^{\text{atm}}, 0.$$

Volumes d'une masse de dissolution qui, à 0° et à la pression atmosphérique,
a un volume égal à 1.

A $150^{\circ}, 4$. Tension maxima = $17^{\text{atm}}, 264$.			A $168^{\circ}, 0$. Tension maxima = $23^{\text{atm}}, 61$.		
<i>p.</i>	Expérience.	Formule.	<i>p.</i>	Expérience.	Formule.
25^{atm}	1,35230	1,35230	30^{atm}	1,43564	1,43564
50	1,33609	1,33598	50	1,41741	1,41753
75	1,32056	1,32056	75	1,39636	1,39636
100	1,30582	1,30598	100	1,37673	1,37665
150	1,27904	1,27904	150	1,34099	1,34099
200	1,25465	1,25471	200	1,30970	1,30954
250	1,23261	1,23261	250	1,28154	1,28154

$$\begin{aligned} A &= -494,84, \\ B &= 1582,12, \\ C &= 40485717, \\ K &= 4317912, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= -339,88; \\ B &= 1504,64; \\ C &= 38028600; \\ K &= 4010930. \end{aligned}$$

A $185^{\circ}, 5$. Tension max. = $31^{\text{atm}}, 58$.			A $200^{\circ}, 8$. Tension max. = $39^{\text{atm}}, 61$.			A $212^{\circ}, 1$. Tension max. = $47^{\text{atm}}, 5$.		
<i>p.</i>	Exp.	Formule.	<i>p.</i>	Exp.	Formule.	<i>p.</i>	Exp.	Formule.
40^{atm}	1,53981	1,53981	50^{atm}	1,67618	1,67618	50^{atm}	1,88747	1,88747
60	1,51249	1,51263	60	1,65251	1,65257	60	1,83620	1,83590
80	1,48767	1,48767	80	1,61019	1,61002	70	1,79113	1,79130
100	1,46469	1,46462	100	1,57253	1,57253	80	1,75204	1,75204
125	1,43800	1,43814	125	1,53140	1,53128	90	1,71708	1,71700
150	1,41386	1,41386	150	1,49498	1,49498	100	1,68553	1,68540
200	1,37065	1,37082	200	1,43372	1,43356	125	1,67770	1,61787
250	1,33371	1,33371	250	1,38312	1,38312	150	1,56234	1,56234
						175	1,51553	1,51534
						200	1,47479	1,47470
						250	1,40727	1,40727

$$\begin{aligned} A &= -201,9, \\ B &= 1462,8, \\ C &= 36138590, \\ K &= 3789535, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= -90,276, \\ B &= 1496,6, \\ C &= 34705760, \\ K &= 3644880, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= -11,345; \\ B &= 1412,8; \\ C &= 33245790; \\ K &= 3508240. \end{aligned}$$

Alcool.

$$\theta = 235^{\circ}, 1 \text{ C.} \quad \text{et} \quad \pi = 63^{\text{atm}}, 7.$$

Volume d'une masse d'alcool qui, à 0°C. et à la pression atmosphérique,
a un volume égal à 1.

A $150^{\circ}, 7.$ Tension max. = $12^{\text{atm}}, 23.$			A $168^{\circ}, 7.$ Tension max. = $17^{\text{atm}}, 71.$			A $182^{\circ}, 9.$ Tension max. = $23^{\text{atm}}, 94.$		
$p.$	Expér.	Formule.	$p.$	Expér.	Formule.	$p.$	Expér.	Formule.
20^{atm}	1,25332	1,25332	25^{atm}	1,31383	1,31383	30^{atm}	1,37657	1,37657
50	1,24030	1,24045	50	1,29966	1,29955	50	1,36144	1,36134
100	1,22152	1,22152	100	1,27474	1,27474	100	1,32898	1,32898
150	1,20546	1,20521	150	1,25385	1,25393	150	1,30299	1,30282
200	1,19107	1,19107	200	1,23626	1,23626	200	1,28122	1,28122
250	1,17875	1,17875	250	1,22114	1,22114	250	1,26312	1,26312
A = — 397,85, B = 1698,34, C = 28135880, K = 2590947,			A = — 294,35, B = 1733,85, C = 27335450, K = 2469610,			A = — 205,2; B = 1686,4; C = 26163840; K = 2279804.		

A $205^{\circ}, 6.$ Tension max. = $37^{\text{atm}}, 8.$			A $216^{\circ}, 1.$ Tension max. = $46^{\text{atm}}, 01.$			A $227^{\circ}, 2.$ Tension max. = $55^{\text{atm}}, 94.$		
$p.$	Expér.	Formule.	$p.$	Expér.	Formule.	$p.$	Expér.	Formule.
50^{atm}	1,51895	1,51895	50^{atm}	1,64936	1,64936	70^{atm}	1,80283	1,80283
70	1,49312	1,49299	75	1,59853	1,59842	80	1,76497	1,76486
100	1,46057	1,46057	100	1,55948	1,55948	90	1,73370	1,73380
150	1,41834	1,41848	125	1,52814	1,52822	100	1,70762	1,70762
200	1,38628	1,38628	150	1,50220	1,50232	125	1,65631	1,65614
250	1,36074	1,36074	175	1,48038	1,48038	150	1,61719	1,61738
			200	1,46161	1,46147	175	1,58658	1,58658
			250	1,43039	1,43039	200	1,56138	1,56123
						250	1,52148	1,52148
A = — 82,597, B = 1704,1, C = 25324060, K = 2091070,			A = — 28,465, B = 1672,4, C = 25103900, K = 1992807,			A = + 27,60; B = 1558,1; C = 24914580; K = 1886845.		

Dissolution de résorcine dans l'alcool à 2,075 pour 100.

$$\theta = 250^{\circ}, 0 \text{ C.}, \quad \pi = 73^{\text{atm}}, 9.$$

Volume d'une masse de dissolution qui, mesurée à 0° et à 1^{atm} , a un volume égal à 1.

A 187°, 7. Tension max. = 22 ^{atm} , 85.			A 201°, 3. Tension max. = 30 ^{atm} , 08.			A 216°, 8. Tension max. = 40 ^{atm} , 49.		
<i>p.</i>	Expér.	Formule.	<i>p.</i>	Expér.	Formule.	<i>p.</i>	Expér.	Formule.
30 ^{atm}	1,36153	1,36153	40 ^{atm}	1,42403	1,42403	50 ^{atm}	1,52590	1,52590
50	1,34742	1,34730	70	1,39968	1,39952	75	1,49546	1,49546
100	1,31889	1,31889	100	1,37811	1,37811	100	1,46960	1,46944
150	1,29481	1,29495	150	1,34793	1,34780	150	1,42694	1,42694
200	1,27450	1,27450	200	1,32263	1,32263	200	1,39332	1,39345
250	1,25687	1,25687	250	1,30141	1,30141	250	1,36624	1,36624
A = — 287,6,			A = — 200,83,			A = — 109,25;		
B = 1668,5,			B = 1664,7,			B = 1677,8;		
C = 28881410,			C = 27956540,			C = 27217310;		
K = 2660950,			K = 2513240,			K = 2374960.		

A 227°, 5. Tension max. = 49 ^{atm} , 19.			A 236°, 2. Tension max. = 57 ^{atm} .			A 242°, 3. Tension max. = 63 ^{atm} , 38.		
<i>p.</i>	Expér.	Formule.	<i>p.</i>	Expér.	Formule.	<i>p.</i>	Expér.	Formule.
60 ^{atm}	1,62580	1,62580	65 ^{atm}	1,74172	1,74172	70 ^{atm}	1,87678	1,87678
80	1,59057	1,59069	80	1,69927	1,69915	80	1,82893	1,82862
100	1,56115	1,56115	100	1,65394	1,65394	90	1,78976	1,78988
125	1,52979	1,52994	125	1,90955	1,60947	100	1,75757	1,75757
150	1,50351	1,50351	150	1,57367	1,57384	125	1,69488	1,69480
200	1,46091	1,46077	175	1,54438	1,54438	150	1,64816	1,64804
250	1,42743	1,42743	200	1,51878	1,51894	175	1,61107	1,61107
			250	1,47879	1,47879	200	1,58099	1,58074
						250	1,53327	1,53327
A = — 48,75,			A = — 0,79,			A = + 31,80;		
B = 1680,1,			B = 1655,4,			B = 1656,6;		
C = 26843180,			C = 26493640,			C = 26456080;		
K = 2278910,			K = 2193740,			K = 2142380.		

L'équation (8) n'est pas linéaire en p ; donc, à une certaine température, il y a lieu de distinguer deux coefficients de compressibilité : le coefficient moyen et le coefficient vrai.

1° J'ai déjà dit, au début de ce Mémoire, que je prends pour coefficient moyen de compressibilité c entre deux pressions p et p_1 la variation de volume d'une masse de liquide qui, à 0° et à la pression atmosphérique, a

Fac. de T. — XI.

B.6

l'unité de volume, rapportée à la variation de pression,

$$c = - \frac{V - V_1}{p - p_1};$$

mais, comme

$$V = - \frac{1}{M} k \log(p - A) + Bp + C$$

$$V_1 = - \frac{1}{M} k \log(p_1 - A) + Bp_1 + C,$$

$$(9) \quad c = - \frac{V - V_1}{p - p_1} = \frac{k}{M} \frac{\log(p - A) - \log(p_1 - A)}{p - p_1} - B.$$

En particulier, nous étudierons plus tard, pour les dissolutions aqueuses, ce coefficient entre la pression atmosphérique et telle autre pression plus élevée, par exemple 300^{atm}, car pour ces dissolutions, qui sont très éloignées de leur point critique, il y a proportionnalité entre les coefficients moyens de l'eau et des dissolutions, quelles que soient les pressions entre lesquelles ces coefficients sont pris. Ce fait résulte des nombres suivants donnés à titre d'exemple et qui sont relatifs à l'eau et à la solution à 30 pour 100 d'iodure de potassium.

Eau à 20°C.

Solution de KI à 30 pour 100.

t = 20°C.

<i>p.</i>	Volumes V.				Volumes V.			$\frac{\Delta}{\Delta'}$
	Exp.	Formule (8).	$\Delta = 1 - V.$		Exp.	Formule (8).	$\Delta' = 1 - V.$	
1	100000*	100000	117		100000*	100000	102	1,1470*
25	99882	99883	234		99897	99898	203	1,1526
50	99765	99766	349		99795	99797	303	1,1518
75	99650	99651	463		99694	99697	402	1,1517
100	99537*	99537	575		99598*	99598	500	1,1500*
125	99425	99425	686		99501	99500	595	1,1529
150	99314	99314	795		99403	99405	690	1,1522
175	99204	99205	904		99308	99310	784	1,1530
200	99096*	99096	1119		99216*	99216	970	1,1536*
250	98881	98881	1331		99029	99030	1154	1,1534
300	98669*	98669			98846*	98846		
A = — 175,23,					A = — 175,76;			
B = — 3,82105,					B = — 3,28088;			
C = 100986,57,					C = 100903,83;			
K = 437,54,					K = 400,707.			

J'ai donc, lorsqu'il s'agissait des dissolutions aqueuses, fait les comparaisons entre les coefficients moyens de compressibilité pris entre 1 et 300^{atm}, comme j'aurai occasion de le redire dans le Chapitre suivant.

2° J'ai également dit que j'appelais *coefficient de compressibilité vraie* γ à une certaine pression p la limite vers laquelle tend la valeur du coefficient moyen entre deux pressions p et p_1 lorsque p_1 tend vers p ou, en d'autres termes, il est la dérivée, changée de signe, de V par rapport à p ,

$$(10) \quad \gamma = - \frac{dV}{dp} = \frac{k}{p - A} - B;$$

c'est ce coefficient seul que nous considérons pour les liquides à des températures élevées, car les coefficients moyens sont absolument insuffisants.

La formule (10) permet de calculer ce coefficient et sa variation avec p , puisque nous connaissons les constantes K , A et B . Je donnerai, dans un moment, à propos de l'influence de la température sur la compressibilité vraie, les valeurs ainsi calculées.

Ces valeurs sont particulièrement intéressantes parce que pour les dissolutions que j'ai considérées il se trouve que les volumes égaux, mesurés à 0° C. et sous la pression atmosphérique, contiennent le même nombre de molécules, ce qui fait que ces coefficients ont une signification au point de vue moléculaire.

II. — *Influence de la température.*

Sur les Tableaux des pages 37, 38, 39, 40 et 41 sont inscrites les valeurs des coefficients qui doivent être introduits dans la formule (8) pour représenter les volumes aux différentes températures. Ces coefficients varient avec la température suivant une loi complexe que nous ne chercherons pas, car notre but est plutôt la connaissance d'une loi relative aux variations des coefficients de compressibilité qu'une loi donnant les volumes d'une même masse de fluide. Le coefficient de compressibilité qui rend le mieux compte de la compressibilité d'un fluide est le coefficient vrai; nous chercherons donc la loi de variation du coefficient vrai en fonction de la pression et de la température. Nous avons déjà trouvé que ce coefficient était lié à la pression par la formule

$$\gamma = \frac{K}{p - A} - B.$$

Or, nous ne saurions garder cette formule déduite d'une équation employée uniquement pour rectifier des résultats. J'ai cherché une relation plus rationnelle, tenant compte d'idées générales, par exemple du théorème des états correspondants, et dans laquelle les coefficients seraient, en partie, des constantes critiques. Je me suis arrêté, comme représentant le mieux les résultats, à la formule

$$(12) \quad \gamma = \frac{a - b \frac{P}{\pi}}{\frac{\theta - t}{273 + t} + d \frac{P - \pi}{\pi}},$$

dans laquelle a , b , d sont des constantes caractéristiques de la substance étudiée, π la pression critique, θ la température critique.

Cette formule représente parfaitement les résultats expérimentaux rectifiés par la formule (10), dans un intervalle de 50 à 60° C. et pour une variation de pression de 250^{atm}, comme on peut le voir sur le Tableau suivant :

Valeurs en $\frac{1}{10000000}$ des coefficients de compressibilité à p^{atm} .

Éther.

$p.$	A 20° C.		A 139°, 5 C.		A 152°, 3 C.		A 158°, 1 C.	
	Expér.	Form. (11).	Expér.	Form. (12).	Expér.	Form. (12).	Expér.	Form. (12).
50	1792	1792	8247	8184	11145	11112	13167	13152
100	1677	1674	6769	6743	8701	8689	9937	9930
150	1561	1561	5680	5679	7052	7052	7877	7878
200	1451	1452	4843	4861	5863	5872	6448	6454
250	1349	1349	4181	4223	4969	4982	5399	5410

$p.$	A 171°, 3 C.		A 181°, 6 C.		A 188°, 4 C.	
	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).
50	21930	21923	43270	43266	113557	113557
100	14427	14424	21682	21681	31875	31876
150	10574	10574	14161	14161	18054	18054
200	8228	8231	10336	10337	12345	12346
250	6651	6655	8021	8022	9227	9227

$$a = 108,063, \quad b = 2,33356, \quad d = 0,0166882.$$

Dissolution d'acide benzoïque dans l'éther : 5,095 pour 100.

<i>p.</i>	A 150°, 4 C.		A 168°, 0 C.		A 185°, 5 C.	
	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).
50	6343	6316	8783	8751	13581	13545
100	5676	5664	7613	7600	11089	11075
150	5114	5114	6683	6683	9306	9306
200	4632	4643	5925	5936	7966	7976
250	4215	4235	5295	5315	6923	6940

<i>p.</i>	A 200°, 8 C.		A 212°, 1 C.	
	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).
50	24487	24442	55770	55751
100	17659	17640	30095	30089
150	13673	13672	20331	20331
200	10060	11073	15187	15191
250	9215	9239	12011	12017

$$a = 108,063, \quad b = 2,33356, \quad d = 0,0166882.$$

Alcool.

<i>p.</i>	A 150°, 7 C.		A 168°, 7 C.		A 182°, 9 C.	
	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).	Expérience.	Formule (12).
50	4087	4050	5438	5419	7247	7205
100	3506	3490	4528	4520	5783	5768
150	3031	3030	3824	3824	4732	4732
200	2635	2646	3262	3269	3940	3950
250	2301	2320	2803	2816	3322	3339

<i>p.</i>	A 205°, 6 C.		A 216°, 1 C.		<i>p.</i>	A 227°, 2 C.	
	Expér.	Form. (12).	Expér.	Form. (12).		Expér.	Form. (12).
50	14066	14022	23725	23682	70	42472	42471
100	9748	9732	13840	13829	100	24227	24089
150	7286	7286	9494	9494	150	13694	13694
200	5695	5705	7050	7056	200	9270	9278
250	4583	4599	5484	5493	250	6836	6836

$$a = 81,8237, \quad b = 4,43452, \quad d = 0,0268188.$$

Solution alcoolique de résorcine : 2,075 pour 100.

<i>p.</i>	A 187°, 7 C.		A 201°, 3 C.		A 216°, 8 C.		A 227°, 5 C.	
	Expér.	Form. (12).	Expér.	Form. (12).	Expér.	Form. (12).	Expér.	Form. (12).
50	6213	6195	8355	8323	13230	13202	21397	21388
100	5196	5190	6689	6678	9668	9659	13640	13633
150	4412	4412	5499	5499	7481	7481	9786	9784
200	3788	3794	4605	4612	6002	6006	7481	7483
250	3281	3289	3910	3921	4932	4941	5948	5953

A 236°, 2 C.			A 242°, 3 C.		
p .	Expérience.	Formule (12).	p .	Expérience.	Formule (12).
70	29334	29323	70	54431	54306
100	20110	20100	100	29758	29694
150	12893	12886	150	16469	16434
200	9270	9264	200	11081	11057
250	7092	7087	250	8162	8145

$$a = 81,8237, \quad b = 4,43452, \quad d = 0,0268188.$$

Donc, dans un intervalle restreint de température, cette formule pourra être employée, réservant la formule (11) pour des cas plus généraux correspondant à des intervalles de température plus étendus.

Il est à remarquer, sur le Tableau précédent, que j'ai introduit, dans la formule (12), pour représenter la compressibilité de la solution éthérée d'acide benzoïque, les coefficients relatifs à l'éther, et pour représenter la compressibilité de la solution alcoolique de résorcine les coefficients de l'alcool; j'ai pu en faire autant pour les sept autres solutions mises en expérience : il y a donc là un fait général. L'équation (12) avec ses mêmes coefficients peut servir à représenter la compressibilité d'un liquide et de ses dissolutions; mais cet énoncé peut encore être donné sous une forme plus simple. En effet, si dans l'équation (12) nous faisons

$$p = \varepsilon \pi, \\ T = m \Theta,$$

il vient

$$\gamma = \frac{a - b\varepsilon}{\frac{1-m}{m} + d(\varepsilon - 1)},$$

qui est indépendante des constantes critiques et qui montre que, si les coefficients a , b , d sont les mêmes pour deux corps différents, ces deux corps ont les mêmes coefficients de compressibilité vraie, à des pressions et à des températures correspondantes; en d'autres termes, le théorème des états correspondants leur est applicable.

D'après ce que nous avons dit précédemment, puisqu'un liquide et les dissolutions faites dans ce liquide ont les mêmes coefficients a , b , d , nous devons conclure qu'*un liquide et les dissolutions faites avec ce liquide ont des compressibilités qui obéissent au théorème des états correspondants* et, plus généralement, ont des volumes régis par le théorème des

états correspondants. Si nous avons montré précédemment que la formule de M. Van der Waals ne représente pas les volumes d'une même masse liquide en fonction de p et t , je crois que ce résultat en faveur de la loi de correspondance, due aux remarquables travaux du même physicien, rachète largement cette critique.

Des nombres donnés au même Tableau il résulte que l'alcool et l'éther ayant des coefficients différents n'obéissent pas au théorème des états correspondants. Ce fait était déjà connu et c'est précisément en raison de cette divergence que j'ai, comme je l'ai dit au début de ce travail, choisi ces deux corps de façon à avoir les deux types des liquides les plus différents : l'éther représentant les liquides qu'on appelle *réguliers* et l'alcool, au contraire, étant le spécimen des *irréguliers*.

Des résultats précédents il découle également qu'un liquide ou une dissolution étant donné, ses compressibilités vraies, à une certaine pression, sont d'autant plus faibles que la température est plus basse. Ce fait avait été observé depuis longtemps sur l'éther par Grassi ⁽¹⁾ qui trouvait, au voisinage de la température ordinaire, les compressibilités liées à la température par la formule

$$C_t = C_0(1 + 0,0148t).$$

Depuis, MM. Pagliani et Palazzo ⁽²⁾ ont reconnu le même fait pour l'alcool au voisinage de la température ordinaire

$$C_t = C_0(1 + 0,003177t + 0,000055t^2),$$

et cependant l'alcool est un des corps irréguliers.

L'eau seule, au voisinage de sa température de solidification, présente une exception à cette loi. MM. Pagliani et Vicentini ⁽³⁾ ont, en effet, trouvé que la compressibilité de l'eau décroît depuis 0° jusqu'à 63° C., puis que, à partir de cette température, la compressibilité augmente avec la température comme pour tous les autres liquides. La diminution régulière de la compressibilité de l'eau aux températures voisines de celle du maximum de densité a fait également le sujet d'études suivies de la part de MM. Röntgen et Schneider ⁽⁴⁾ et de M. Amagat ⁽⁵⁾. Voici, mesurées par

⁽¹⁾ GRASSI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXI, p. 437.

⁽²⁾ PAGLIANI et PALAZZO, *Journ. de Phys.*, t. IV, p. 371; 1885.

⁽³⁾ PAGLIANI et VICENTINI, *Journ. de Phys.*, t. IV, p. 371; 1885.

⁽⁴⁾ ROENTGEN et SCHNEIDER, *Ann. der Physik und Chemie*, t. XXXIII; 1888.

⁽⁵⁾ AMAGAT, *loc. cit.*

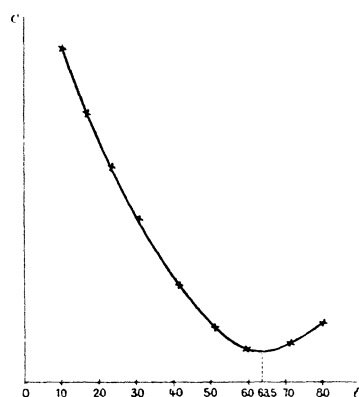
la première méthode que j'ai indiquée, les valeurs des compressibilités moyennes de l'eau entre 1 et 300^{atm} à différentes températures :

Compressibilités de l'eau.

Température <i>t.</i>	Compressibilité moyenne <i>C.</i>
10	0,00004690
20	4437
30	4238
40	4076
50	3954
60	3876
70	3888
80	3947

En résumant ces données sur une courbe (*fig. 11*) on voit très nettement qu'il y a un minimum de compressibilité, que ce minimum correspond à

Fig. 11.



63°,5 C. et qu'au-dessus de cette température les compressibilités croissent avec la température. L'eau présente une anomalie particulière que ne possède pas l'alcool qui cependant est un corps irrégulier comme l'eau.

Mais l'irrégularité de l'eau influe sur les solutions qui sont faites avec ce dissolvant et les solutions étendues ont, au voisinage de 20°, des compressibilités qui décroissent quand la température augmente ; les solutions de chlorure d'ammonium se comportent ainsi même lorsqu'elles sont saturées ; d'autres solutions, au contraire, ont pour une certaine concentration une compressibilité invariable dans une certaine étendue de température et pour des concentrations plus grandes une compressibilité qui croît avec

la température et d'autant plus que la concentration est plus grande; cette particularité est offerte, par exemple, par la dissolution de chlorure de sodium qui, pour une concentration de 16,8 pour 100, a une même compressibilité à 10°, 20 et 40°C.; la solution saturée de chlorure de sodium, au contraire, a une compressibilité plus grande à 40° qu'à 20°, comme le montrent les nombres suivants :

Compressibilités moyennes en $\frac{1}{100000000}$ des solutions de NaCl entre 1 et 300^{atm}.

	Solution à 0 pour 100.	Solution à 11 pour 100.	Solution à 17 pour 100.	Solution à 26,22 pour 100.
Valeurs de C. { A 20°	4437	3552	3165	2669
{ A 40°	4076	3433	3167	2867

Il est inutile de répéter que pour une température supérieure à celles considérées précédemment l'irrégularité présentée par les dissolutions aqueuses disparaît et que, comme pour les autres solutions, les compressibilités croissent avec la température.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES DISSOLUTIONS SUR LEUR COMPRESSIBILITÉ.

Le Chapitre précédent peut être résumé en disant que le théorème des états correspondants s'applique à un liquide et aux dissolutions qu'on peut faire avec ce liquide.

Si nous comparons les compressibilités de dissolutions de même concentration moléculaire faites dans un même liquide à des températures et à des pressions correspondantes, nous trouvons la loi simple d'égalité.

Nous pouvons d'autre part, et cette étude seule présente maintenant de l'intérêt, vouloir faire cette comparaison à une température et à une pression fixes. Cette température et cette pression peuvent être quelconques, car il n'y a pas un système de température et de pression plus avantageux qu'un autre et donnant des résultats plus simples. Les compressibilités sont alors des fonctions complexes des constantes critiques, de la température et de la pression employée; mais, les constantes critiques pouvant elles-mêmes être reliées à d'autres invariants, il s'agit, dans le cas actuel, de chercher la loi qui donne les compressibilités en fonction des constantes physiques ordinaires.

Nous supposons d'abord que l'on dissout dans un même liquide, l'eau, des quantités variables de sel et nous chercherons, à une même tempéra-

ture, la loi qui relie les compressibilités des liquides ainsi obtenus à la concentration.

Puis, faisant avec un certain liquide des dissolutions de même concentration, de sels différents, nous chercherons comment varient les compressibilités.

Enfin, nous ferons varier la nature du liquide dissolvant en employant le même sel.

I. — *Influence du degré de concentration.*

Au début de ce Mémoire, en faisant l'historique des recherches relatives à la compressibilité des solutions, nous avons énuméré les travaux qui ont conduit leurs auteurs à admettre que la compressibilité des solutions est plus faible que celle de l'eau et d'autant plus faible que la richesse saline est plus grande.

Voici certains nombres qui corroborent cette façon de voir; ils sont relatifs aux dissolutions de chlorure de sodium et je les ai obtenus par la première méthode indiquée au début de ce travail.

Compressibilités moyennes, entre 1 et 300^{atm}, des solutions de chlorure de sodium.

$t = 20^{\circ}\text{C.}$

Teneur pour 100.	Compressibilité moyenne C.
0	0,00004437*
2	4257
5	4003
8	3767
11	3552*
14	3348
17	3165*
20	2991
23	2828
26,22	2669*

Ces nombres m'ont servi à tracer la courbe de la *fig. 12*.

Les nombres et la courbe montrent une parfaite *continuité entre la compressibilité et la concentration* des dissolutions employées; ils montrent également, comme on le savait déjà, que la compressibilité est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée. Mais nous ne pouvons rester sur cet énoncé, nous devons chercher la loi quantitative de cette variation.

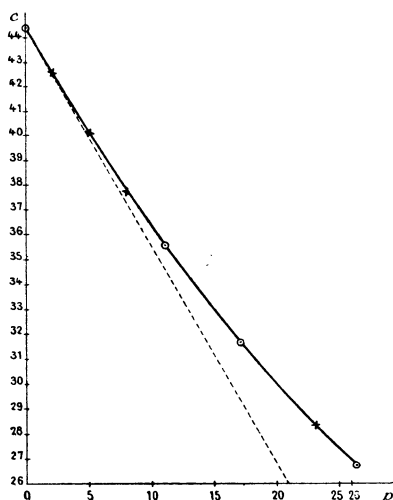
A cet effet, considérons une dissolution de concentration α et de coeffi-

cient de compressibilité moléculaire μ ; si nous changeons très peu la concentration, nous obtenons une nouvelle dissolution dont la compressibilité est très voisine de la précédente, et la variation $d\mu$ de la compressibilité rapportée à la variation da de la concentration doit être une fonction de la concentration

$$\frac{d\mu}{da} = f_1(a).$$

Mais, si nous prenons des dissolutions de même concentration, faites avec le même sel dans deux liquides différents, pour une même variation da de la

Fig. 12.



concentration, la variation de la compressibilité ne sera pas la même et le rapport $\frac{d\mu}{da}$ dépend évidemment d'une quantité caractérisant le liquide de concentration a ; or, quelle autre quantité que la compressibilité μ de la solution de concentration a caractérise mieux cette solution au point de vue de sa compressibilité et semble s'imposer plus dans le cas actuel? J'admets donc que $f_1(a)$ dépend de μ et, me plaçant dans le cas le plus simple, j'admets que cette fonction est proportionnelle à μ , donc

$$f_1(a) = \mu f(a)$$

et

$$(13) \quad \frac{d\mu}{da} = \mu f(a),$$

qu'on peut écrire

$$\frac{d\mu}{\mu} = f(a) da,$$

et, en intégrant,

$$\log \mu = F(a) + c.$$

Si, dans cette équation, nous faisons $a = 0$,

$$\log \mu_0 = F(0) + c;$$

en retranchant,

$$\log \mu - \log \mu_0 = F(a) - F(0).$$

Nous savons que

$$\log \mu - \log \mu_0,$$

s'annule pour $a = 0$; nous admettrons que cette quantité est proportionnelle à a

$$\frac{\log \mu - \log \mu_0}{a} = k \varphi(a).$$

D'autre part, j'ai trouvé, en comparant les résultats de cette formule, dans laquelle $\varphi(a)$ est inconnue, aux données expérimentales, que le rapport de la densité du liquide à la densité de la solution, évidemment fonction de a , représentant $\varphi(a)$; donc

$$(14) \quad \frac{\log \mu - \log \mu_0}{a} \frac{d'}{d} = k,$$

et dans le cas de l'eau, comme $d = 1$,

$$(14 \text{ bis}) \quad \frac{\log \mu - \log \mu_0}{a} d' = k.$$

Mais, dans cette équation, μ ne peut être la compressibilité telle qu'on l'entend ordinairement ni même ce que j'ai défini sous le nom de *compressibilité moyenne*, pas plus que a n'est la composition centésimale du liquide.

Je crois, en effet, qu'on n'a pas encore trouvé de formule simple reliant les compressibilités en fonction de la concentration, parce qu'on a toujours considéré les compressibilités comme une variation rapportée à l'unité de volume; on a toujours pris le même volume des différents liquides en expérience, alors qu'il fallait considérer une masse contenant le même nombre de molécules; cette façon d'envisager un liquide est, je crois, beaucoup plus rationnelle. Dans toutes les études de Physique et de Chimie le mot *molécule* revient à chaque instant : il est donc étonnant qu'on n'en ait pas tenu compte dans l'étude des compressibilités où, au contraire, cette notion semblait s'imposer à cause de la simplicité qu'elle y apporte :

la compressibilité d'un corps n'est plus, avec cette façon de voir, que la diminution des espaces intermoléculaires et, pour trouver une loi quelconque entre ces variations, la première de toutes les choses est d'en considérer le même nombre ou de prendre des volumes qui contiennent le même nombre de molécules.

Il est évident que le nouveau coefficient de compressibilité correspondant à la variation de volumes contenant le même nombre de molécules, et que j'appellerai *coefficient de compressibilité moléculaire* μ , n'est pas une quantité expérimentale alors que le coefficient de compressibilité moyenne c que nous avons défini précédemment l'est; mais on peut passer de l'un à l'autre par un calcul très simple. Si nous considérons, par exemple, un poids égal à 100 d'eau, elles contiennent $\frac{100}{18} = 5^{\text{mol}}, 555$. Si nous considérons également un poids 100 de solution à p pour 100 d'un sel dont le poids moléculaire est m , cette solution contient $\frac{p}{m}$ molécules de sel à l'état solide; mais si nous supposons (') que la dissolution d'un sel dissocie ses molécules, il y aura

$$2 \frac{p}{m} \text{ molécules de sel}$$

et

$$\frac{100 - p}{18} \text{ molécules d'eau,}$$

soit en tout

$$2 \frac{p}{m} + \frac{100 - p}{18} \text{ molécules;}$$

or, ces molécules sont contenues dans 100^{gr} de solution; dans 100^{cc} il y en aura

$$\left(2 \frac{p}{m} + \frac{100 - p}{18} \right) d,$$

d étant la densité de la solution saline à p pour 100. La quantité c correspond, par exemple, à 100^{cc} que nous prenons momentanément pour unité

(¹) Ce n'est pas arbitrairement que j'ai supposé que la molécule se divisait en deux lors de la dissolution. Avec cette hypothèse, les formules représentatives sont excessivement simples: j'ai pu représenter, comme nous le verrons dans un instant, la compressibilité en fonction de la concentration au moyen d'un seul paramètre, alors que, sans cette hypothèse, les formules représentatives sont très compliquées.

Je n'ai pas la prétention de considérer ce fait comme un argument en faveur de la théorie des ions. Ce fait s'interpréterait tout aussi simplement en admettant que la molécule d'eau liquide est double.

de volume, mais comme la variation de volume est proportionnelle au volume, μ est égal à c multiplié par la valeur du volume de solution qui contient $5^{\text{mol}}, 555$, c'est-à-dire par

$$\frac{\frac{100}{18}}{\left(2 \frac{p}{m} + \frac{100-p}{18}\right) d};$$

donc

$$\mu = \frac{\frac{100}{18} c}{\left(2 \frac{p}{m} + \frac{100-p}{18}\right) d}$$

ou

$$(15) \quad \mu = \frac{100 m \cdot c}{[(36-m)p + 100m] d}.$$

Pour fixer la quantité a , ce que j'ai appelé la *concentration*, je me laisserai encore guider par des considérations moléculaires : je la définirai à peu près comme l'a déjà fait M. Charpy ⁽¹⁾ dans une étude sur la dissolution où l'introduction d'une quantité analogue a apporté de grandes simplifications. J'appelle *concentration a* le rapport entre le nombre de molécules de sel existant dans la solution au nombre total de molécules (sel et dissolvant). Or, si nous considérons, par exemple, 100^{gr} de solution à p pour 100, nous aurons

$$2 \frac{p}{m} \text{ molécules de sel,}$$

$$\frac{100-p}{18} \text{ molécules d'eau;}$$

donc

$$a = \frac{2 \frac{p}{m}}{2 \frac{p}{m} + \frac{100-p}{18}},$$

$$a = \frac{36 p}{100 m - p(m-36)}.$$

⁽¹⁾ CHARPY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, p. 5; 1893.

Je définis la concentration de la même façon que M. Charpy, seulement je suppose que le sel en se dissolvant se dissocie alors que cet auteur ne fait pas cette hypothèse; il en résulte que, quoique nos définitions soient les mêmes, nos valeurs de concentration sont un peu différentes.

Il ne nous reste plus qu'à calculer pour certains sels les quantités μ et α , à les introduire dans la forme (14) et voir si elles la vérifient.

J'ai étudié les solutions, à différents titres, de 18 sels. Ces sels avaient été choisis parce qu'ils ne présentaient pas d'affinité avec l'eau et ne formaient pas avec ce liquide d'hydrate. Parmi les 18 solutions j'en retiens certaines aussi différentes que possibles, formées par des chlorures, des azotates, des sulfates, des carbonates et j'en donne, dans les Tableaux suivants, toutes les constantes ainsi que les résultats des calculs numériques.

Dissolutions de KI.

$$m = 165,6.$$

Teneur pour 100.	α .	d .	c .	μ .	$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{\alpha} d = k$.
p .			0,0000.	0,0000.	
0	0	1	4437	4437	
5	0,01131	1,038	4344	4355	0,7386
10	0,02358	1,078	4247	4275	0,7394
15	0,03694	1,120	4146	4195	0,7391
20	0,05154	1,166	4047	4115	0,7390
25	0,06757	1,218	3956	4038	0,7378
30	0,08523	1,271	3849	3958	0,7398
40	0,12658	1,396	3646	3802	0,7399
50	0,17857	1,546	3432	3647	0,7373
60,159	0,24715	1,737	3202	3483	0,7387
				Moyenne...	0,7388

Dissolutions de AzO^3Na .

$$m = 85.$$

0	0	1	4437	4437	
5	0,02180	1,0332	4187	4173	1,2617
10	0,04494	1,0676	3918	3924	1,2660
20	0,09574	1,1418	3510	3475	1,2653
30	0,15363	1,2239	3118	3081	1,2621
40	0,22018	1,3155	2759	2726	1,2643
50,07	0,29810	1,4187	2430	2407	1,2635
				Moyenne...	1,2638

Dissolutions de KCl.

$$m = 74,5.$$

0	0	1	4437	4437	
5	0,02480	1,0325	4149	4125	1,3182
10	0,05095	1,0658	3876	3835	1,3252
15	0,07857	1,1004	3624	3570	1,3222
20	0,10774	1,1361	3390	3328	1,3170
23,97	0,13220	1,1654	3208	3142	1,3207
				Moyenne...	1,3206

Teneur pour 100.			<i>c.</i>	$\mu.$	$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{a} d = k.$
<i>p.</i>	<i>a.</i>	<i>d.</i>	0,0000.	0,0000.	

Dissolutions de SO_4Am^2 .
$$m = 132.$$

0	0	1	4437	4437	
10	0,02941	1,0575	3958	4036	1,4773
20	0,06383	1,1149	3479	3652	1,4766
30	0,10465	1,1724	3006	3279	1,4711
40,112	0,15445	1,2290	2522	2897	1,4726
				Moyenne...	1,4744

Dissolutions de NaCl.

$$m = 58,4.$$

0	0	1	4437	4437	
2	0,01242	1,0145	4258	4229	1,7005
5	0,03142	1,0362	4003	3939	1,7057
8	0,05087	1,0585	3767	3672	1,7099
11	0,07079	1,0810	3552	3431	1,7048
14	0,09120	1,1038	3348	3205	1,7093
17	0,11210	1,1270	3165	3004	1,7024
20	0,13353	1,1511	2991	2815	1,7037
23	0,15550	1,1758	2828	2638	1,7070
26,22	0,17970	1,2029	2669	2467	1,7063
				Moyenne...	1,7055

Dissolutions de CO_3Na^2 .
$$m = 106.$$

0	0	1	4437	4437	
5	0,01756	1,0525	3777	3712	4,6463
9	0,03249	1,0950	3328	3232	4,6387
14,028	0,03251	1,1498	2842	2724	4,6391
				Moyenne...	4,6413

Les valeurs de k , dans les exemples que nous avons sous les yeux, pour les solutions d'un même sel, sont constantes à $\frac{1}{300}$ et, dans certains cas, à $\frac{1}{700}$. Il en est de même pour les douze autres solutions étudiées; donc la formule (14) représente parfaitement les résultats.

II. — Influence de la nature du corps dissous.

Nous venons de voir que la formule (14) représente parfaitement la variation de la compressibilité des solutions avec leur concentration, à condition que la constante k soit différente d'un sel à un autre; il nous faut chercher si la constante k n'est pas liée à une autre constante, ce qui simplifierait encore la loi trouvée.

Mais on peut dire, *a priori*, qu'il ne peut exister de relation entre k et une autre constante, pour une bonne raison; c'est qu'il n'y a pas d'invariant caractérisant les solutions d'un corps dans un liquide. La teneur pour 100 ne caractérise pas une solution, car elle peut être la même pour toute une série de solutions faites avec des sels différents dissous, soit dans un même liquide, soit dans des liquides différents. La densité, l'indice de réfraction ne caractérisent pas non plus les solutions d'un certain sel, car elles varient avec la concentration de cette solution. Cela paraîtra étonnant, on s'est beaucoup occupé des dissolutions, mais sans avoir cherché au préalable un invariant auquel on pût rapporter les résultats, ce qui cependant est fondamental et je rappellerai simplement que les progrès en Physique ont toujours été liés à l'usage judicieux de constantes, ou invariants. L'idée de l'invariant *force*, due à Galilée, a permis la découverte de toute la pesanteur; l'introduction en Alchimie de l'invariant *masse* a créé la Chimie moderne. « L'histoire de la Science nous montre le développement des grandes idées scientifiques toujours lié à la découverte et à la mise en œuvre de tels invariants : ce sont les pierres milliaires de la voie qu'ont parcourue les connaissances humaines (1). »

Je me suis donc, avant tout, préoccupé d'avoir un invariant caractérisant les solutions.

Invariant des dissolutions. — Il y a bien une quantité qui caractérise une solution de titre déterminé, c'est la contraction qui accompagne la dissolution du sel, c'est-à-dire le changement de volume subi par le liquide et le sel, lorsque, après les avoir considérés séparément ou dissous l'un dans l'autre, c'est une variation « d'énergie de volume » dont nous pouvons calculer la valeur. Si nous appelons p la teneur pour 100 d'une solution, D la densité du sel à l'état solide, δ la densité du dissolvant, d la densité de la solution, le volume d'un poids p de sel à l'état solide est $\frac{p}{D}$, le volume de $(100 - p)^{\text{gr}}$ de dissolvant est $\frac{100 - p}{\delta}$; donc, avant la dissolution, les matériaux nécessaires à former 100^{gr} de dissolution avaient le volume

$$\frac{p}{D} + \frac{100 - p}{\delta};$$

(1) OSTWALD, *Revue générale des Sciences*, p. 954; 1895.

après dissolution, le volume est $\frac{100}{d}$ et la variation de volume résultant de la dissolution

$$\frac{p}{D} + \frac{100 - p}{\delta} - \frac{100}{d},$$

ou encore

$$p \left[\frac{1}{D} - \frac{1}{\delta} + \frac{100}{p} \frac{d - \delta}{d\delta} \right];$$

or, la quantité entre crochets est indépendante du poids de sel dissous, car $\frac{100}{p}$, étant le rapport du poids de la dissolution au poids de sel dissous, n'est autre que l'inverse de la teneur pour 100 et est indépendant du poids de sel considéré; donc la valeur de ce crochet, qui, à la fois, est relative à la contraction accompagnant la dissolution d'un sel et est indépendante du poids du sel dissous, caractérise, avec toute la généralité voulue, la contraction due à la dissolution d'un sel pour former une solution à p pour 100; je la représente par s et l'appelle la *contraction de dissolution*

$$s = \frac{1}{D} - \frac{1}{\delta} + \frac{100}{p} \frac{d - \delta}{d\delta}.$$

Toutefois la quantité s varie avec la concentration; cette variation est faible pour certains sels, assez considérable pour d'autres, mais c'est un fait général, comme le montre le Tableau suivant :

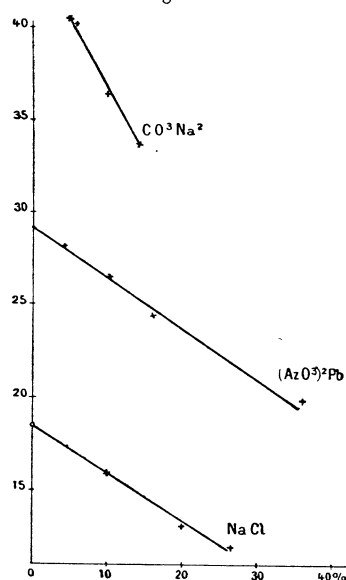
Sels.	Teneur pour 100 p .	s calculé à 20° C.	Formule.	σ à 20° C.
Na Cl	{ 10	+0,159	»	+0,185
	{ 20	0,1325	»	
	{ 26	0,120	»	
CO ³ Na ²	{ 5	+0,403	»	+0,450
	{ 10	0,361	»	
	{ 14	0,334	»	
(Az O ³) ² Pb	{ 4	+0,0280	»	+0,029
	{ 10	0,0263	»	
	{ 16	0,0244	»	
	{ 36	0,0198	»	
SO ⁴ Am ²	{ 10	+0,1120	0,1120	+0,1432
	{ 20	0,0835	0,0835	
	{ 30	0,0583	0,0577	
	{ 40	0,0343	0,0347	

donc, la contraction ne saurait être un invariant caractérisant les solutions d'un certain sel, puisque cette quantité varie avec la concentration.

Mais nous devons remarquer que la contraction, lorsque le titre de la

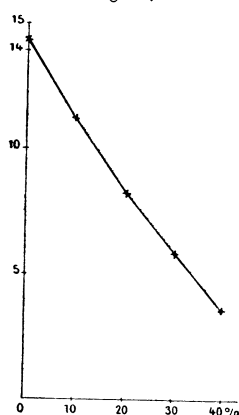
liqueur diminue de plus en plus, tend vers une valeur finie. En effet, si je trace des courbes au moyen des données du Tableau précédent, en portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les contractions, nous avons, dans le cas des dissolutions de chlorure de sodium, de carbonate de sodium

Fig. 13.



et d'azotate de plomb, des courbes figuratives presque linéaires (*fig. 13*), dont on connaît des points très proches de l'axe des ordonnées; en se lais-

Fig. 14.



sant guider par la continuité, on peut déterminer la valeur vers laquelle tend la contraction, lorsque le titre de la solution diminue.

Dans le cas des solutions de sulfate d'ammonium, la courbe se relève trop rapidement (*fig. 14*) pour qu'il soit encore permis de se contenter de tracer une courbe, mais on peut représenter les résultats par une formule parabolique et extrapoler; la formule

$$c = -mp + np^2 + s$$

convient parfaitement avec les coefficients

$$m = 3,26313,$$

$$n = 3,26313,$$

$$s = 1,43254,$$

ce qui donne, pour valeur de l'ordonnée à l'origine, 0,1432.

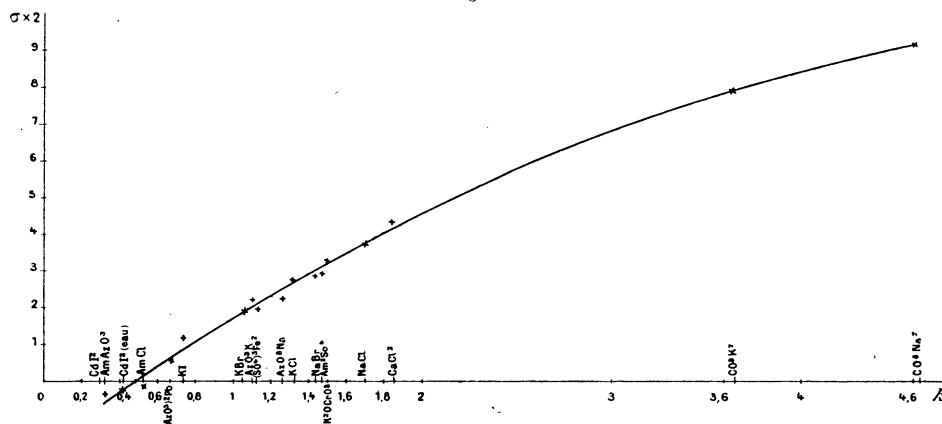
Nous obtenons ainsi, pour les contractions en liqueur étendue, des nombres, différents de 0, variables suivant le sel dissous, qui caractérisent les solutions considérées indépendamment de leur concentration qui sont, à ce point de vue, des invariants. Comme je vais avoir à désigner, plusieurs fois de suite, cette contraction en liqueur étendue, je lui donnerai, pour simplifier le langage, un nom spécial, je l'appellerai la *contraction moléculaire initiale*, et je la représenterai par la lettre σ .

J'ai calculé les contractions moléculaires initiales des dix-huit groupes de solutions dont j'ai étudié les compressibilités et j'ai réuni dans le Tableau suivant ces nombres et les valeurs correspondantes de la constante k de la formule (14).

Sels dissous.	P.M.	Solubilité.	k .	σ .
Dissolvant : eau.				
AzO ³ Am.....	80,0	60	0,322	—0,016
CdI ²	364,7	50	0,416	—0,012
AmCl.....	53,4	26	0,522	—0,009
(AzO ³) ² Pb.....	330,4	36	0,668	+0,029
KI.....	165,6	40	0,738	+0,058
KBr.....	118,9	50	1,064	0,095
AzO ³ K.....	101,1	21	1,112	0,112
(Fe) ² (SO ⁴) ³	399,8	60	1,107	0,100
AzO ³ Na.....	85	50	1,263	0,110
KCl.....	74,5	25	1,322	0,135
NaBr.....	102,8	50	1,449	0,141
SO ⁴ Am ²	132	50	1,474	0,143
CrO ⁴ K ²	194,2	40	1,502	0,163
NaCl.....	58,4	26	1,701	0,185
CuCl ²	134,1	40	1,849	0,215
CO ³ K ²	138,2	50	3,662	0,392
CO ³ Na ²	106	14	4,638	+0,450
Dissolvant : alcool.				
CdI ²	364,7	21	0,30	—0,029

Ces nombres montrent que la contraction moléculaire initiale et la constante k varient dans le même sens (¹); on peut même montrer que l'une de ces quantités est reliée à l'autre par une loi de continuité en traçant, comme

Fig. 15.



nous le faisons sur la *fig.* 15, une courbe dont les abscisses sont les valeurs de k et les ordonnées les contractions moléculaires initiales.

Tous les points se placent sensiblement sur une même courbe; les irrégularités, qui d'ailleurs sont très faibles, sont imputables aux erreurs d'expérience qui malheureusement sont inévitables et qui, quoique d'un ordre qui

(¹) Il résulte d'un travail de M. Forch (*Annalen der Physik und Chemie*, n° 5, p. 117; 1895) qu'entre 0° et 40° ce sont les limites entre lesquelles ont été faites les expériences, les solutions aqueuses se dilatent d'autant plus qu'elles sont plus concentrées, ce qui fait que la contraction moléculaire initiale d'un sel est plus faible à 40° qu'à 20°. Or, nous avons vu précédemment qu'à 40° la compressibilité des solutions aqueuses varie moins rapidement avec la concentration qu'elle ne le fait à 20°, de sorte que la constante k de l'équation (14) a une valeur plus faible à 40° qu'à 20°.

D'autre part, à une température voisine de la température critique d'un dissolvant, la dilatation du dissolvant est plus grande que la dilatation d'une solution; ce qui fait que la contraction moléculaire initiale est d'autant plus grande que la température est plus élevée et que cette quantité peut atteindre de grandes valeurs en harmonie avec les variations de compressibilité qui sont très grandes, comme on peut le voir sur les nombres suivants :

Compressibilité en $\frac{1}{10000000}$ des solutions alcooliques de résorcine
à 230° C. et à 100^{atm}.

A 0° pour 100.	A 1,145 pour 100.	A 2,075 pour 100.	A 9,595 pour 100.
29 448	17 672	15 040	9 581

donc les constantes k et σ varient toujours dans le même sens.

semble au premier abord négligeable, peuvent fausser, d'une façon assez notable, les valeurs de σ .

La courbe de la *fig.* 14 peut être représentée également par une formule empirique; j'ai trouvé que l'expression la plus simple, se pliant aux résultats actuels, était

$$(16) \quad \sigma = \lambda(k - 0,48) - \nu(k - 0,48)^2$$

avec

$$\begin{aligned} \lambda &= 1,7067, \\ \nu &= 0,15024. \end{aligned}$$

Donc, étant donné un certain sel, si l'on connaît sa densité à l'état solide et les densités de ses solutions, ce qui est le cas d'à peu près tous les sels au voisinage de la température ordinaire, on pourra calculer d'abord sa contraction moléculaire initiale, puis la constante k [formule (16)], la valeur de μ [formule (14)] et la valeur c [formule (15)] de sa compressibilité moyenne, ce qui lie la compressibilité aux constantes connues ordinairement.

III. — *Influence de la nature du dissolvant.*

Nous n'avons pu étudier, à cause de la faible solubilité des sels dans l'alcool, qu'un seul groupe de solutions; ces solutions étaient faites avec l'iode de cadmium. Or, dans le dernier Tableau, les résultats relatifs à ces solutions sont englobés et représentés en même temps que les résultats se rapportant aux solutions aqueuses : donc les équations que nous avons adoptées tiennent compte de la nature du dissolvant et nous n'avons rien à y ajouter. Cependant, de nouvelles expériences sont nécessaires pour établir d'une façon irréfutable la généralité du résultat obtenu et son indépendance de la nature du dissolvant.

Conclusions.

La différence entre la température critique d'une dissolution et celle de son dissolvant ne dépend que du nombre de molécules du corps solide dissous et non de sa nature chimique.

Un liquide et les solutions faites avec ce liquide comme dissolvant obéissent au théorème des états correspondants, et les compressibilités vraies ⁽¹⁾

(1) Voir pour les définitions à la page 7.

à la température t et à la pression p sont données par

$$\gamma = \frac{a - b \frac{p}{\pi}}{\frac{\theta - t}{273 + t} + d \frac{p - \pi}{\pi}}.$$

L'eau et ses dissolutions présentent une anomalie au voisinage de la température ordinaire.

A une certaine température, les compressibilités des solutions sont représentées par l'équation

$$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{a} \frac{d'}{d} = k,$$

dans laquelle

μ_0 et d sont la compressibilité et la densité du dissolvant;

μ et d' la *compressibilité moléculaire* et la densité de la dissolution;

a la concentration moléculaire;

k une constante, liée à la *contraction moléculaire initiale* σ par l'équation

$$\sigma = 1,7067(k - 0,48) - 0,15024(k - 0,48)^2.$$

