

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

P. DUHEM

Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 4 (1887), p. 9-60

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1887_3_4__9_0

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

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

NUMDAM

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

ANNALES
SCIENTIFIQUES
DE
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.



SUR LES VAPEURS
ÉMISES PAR UN
MÉLANGE DE SUBSTANCES VOLATILES,
PAR P. DUHEM.

I. — Conditions d'équilibre.

Parmi les phénomènes dont l'étude fournit des renseignements sur les modifications que les corps éprouvent par la dissolution, la vaporisation d'un mélange de substances volatiles occupe une place importante. Cette vaporisation, cependant, n'a donné lieu jusqu'ici qu'à un petit nombre de travaux théoriques. M. Moutier est le seul, à notre connaissance, qui ait tenté d'appliquer les principes de la Thermodynamique à la vaporisation des mélanges de substances volatiles. Il a indiqué la relation qui existe entre la tension de la vapeur du mélange, la chaleur dégagée par le mélange, la composition de la dissolution et la composition, malheureusement inconnue en général, de la vapeur émise ⁽¹⁾. Mais M. Moutier a cru pouvoir déduire des propriétés des cycles non réversibles la proposition suivante ⁽²⁾ : *La tension de la vapeur*

(1) J. MOUTIER, *Cours de Physique*, t. II, p. 427. — *Journal de l'École Polytechnique*, LIV^e Cahier, p. 143; 1884.

(2) J. MOUTIER, *Cours de Physique*, t. II, p. 842.

émise par une dissolution est moindre que la tension de vapeur du liquide le plus volatil à la même température.

Cette loi avait été indiquée par quelques physiciens comme un résultat de l'observation; mais elle est contredite par les recherches de Regnault.

« En résumé, dit Regnault (1), mes expériences conduisent aux mêmes conclusions que celles de M. Magnus :

« Lorsque deux substances volatiles sont dissoutes l'une par l'autre, la vapeur complexe qu'elles émettent dans le vide possède, généralement, une tension moindre que celle qui appartient au liquide le plus volatil seul à la même température. Mais, pour un grand nombre de ces mélanges binaires et peut-être pour tous, il est possible de trouver des proportions pour lesquelles le mélange émettrait des vapeurs qui auraient une force élastique supérieure à celle de la substance la plus volatile, quoique moindre que la somme des forces élastiques des deux liquides mélangés. »

Ce désaccord entre l'expérience et la théorie nous engage à reprendre celle-ci, afin de constater si ce désaccord est apparent ou réel.

Considérons un mélange formé de deux substances volatiles, A et B. Soient m_A et m_B les poids de ces deux substances que renferme le mélange. A une température déterminée T, le mélange émet des vapeurs dont la force élastique a une valeur P. Ces vapeurs sont des vapeurs mixtes; elles renferment un poids μ_A de la vapeur du corps A et un poids μ_B de la vapeur du corps B.

Soit Ψ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P, à la température T, du mélange liquide. La quantité Ψ est une fonction homogène et du premier degré des variables m_A , m_B , en sorte que, si l'on pose

$$(1) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial m_A} = F_A, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial m_B} = F_B,$$

on aura

$$(2) \quad \Psi = m_A F_A + m_B F_B.$$

Soit Θ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P, à

(1) REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 729.

la température T , de la vapeur mixte. La quantité Θ est une fonction homogène et du premier degré des variables μ_A et μ_B , en sorte que, si l'on pose

$$(3) \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_A} = G_A, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_B} = G_B,$$

on aura

$$(4) \quad \Theta = \mu_A G_A + \mu_B G_B.$$

En vertu des égalités (2) et (4), le potentiel thermodynamique du système tout entier aura pour valeur

$$(5) \quad \Phi = \Psi + \Theta = m_A F_A + m_B F_B + \mu_A G_A + \mu_B G_B.$$

Supposons que le système soit en équilibre. Si on lui impose une modification virtuelle quelconque qui n'altère ni sa température T , ni la pression P qu'il supporte, cette modification ne fera pas varier le potentiel thermodynamique du système.

Supposons que, par suite d'une vaporisation infiniment petite, μ_A croisse de $d\mu_A$ et μ_B de $d\mu_B$, m_A décroîtra de $d\mu_A$ et m_B de $d\mu_B$. Si la pression et la température demeurent constantes, en vertu de la signification que les quantités F_A , F_B , G_A , G_B possèdent d'après les égalités (1) et (3), Φ augmentera de

$$d\Phi = (G_A - F_A) d\mu_A + (G_B - F_B) d\mu_B.$$

Si donc l'équilibre est établi, on aura

$$(G_A - F_A) d\mu_A + (G_B - F_B) d\mu_B = 0.$$

Mais les quantités $d\mu_A$, $d\mu_B$ sont arbitraires; cette égalité entraîne donc les deux suivantes

$$(6) \quad \begin{cases} F_A = G_A, \\ F_B = G_B. \end{cases}$$

F_A et F_B dépendent de la température T et de la pression P . Ce sont en outre des fonctions homogènes et du degré 0 de m_A et de m_B . Si donc on pose

$$(7) \quad s = \frac{m_A}{m_B},$$

F_A et F_B seront des fonctions des trois variables s , P et T , ce que nous mettrons en évidence en remplaçant le symbole F_A par $F_A(s, P, T)$ et le symbole F_B par $F_B(s, P, T)$.

G_A et G_B dépendent aussi de la température T et de la pression P . Ce sont en outre des fonctions homogènes et du degré 0 de μ_A et de μ_B . Si donc on pose

$$(8) \quad \sigma = \frac{\mu_A}{\mu_B},$$

G_A et G_B seront des fonctions des trois variables σ , P , T , ce que nous mettrons en évidence en remplaçant le symbole G_A par $G_A(\sigma, P, T)$ et le symbole G_B par $G_B(\sigma, P, T)$.

Les égalités (6) deviendront alors

$$(9) \quad \begin{cases} F_A(s, P, T) = G_A(\sigma, P, T), \\ F_B(s, P, T) = G_B(\sigma, P, T). \end{cases}$$

Si l'on se donne la température T et la composition s du mélange liquide, ces deux conditions d'équilibre détermineront la tension P des vapeurs mixtes émises par la dissolution et la composition σ de ces vapeurs.

Supposons que l'on puisse, au moins comme première approximation, appliquer aux vapeurs que nous étudions les lois relatives aux gaz parfaits. Il nous sera facile alors de donner l'expression de G_A et de G_B .

Soit p_A la pression qu'exercerait le poids μ_A de vapeur du corps A si ce poids occupait seul, à la température T , le volume V livré au mélange gazeux. Soit de même p_B la pression qu'exercerait le poids μ_B de vapeur du corps B si ce poids occupait seul le volume V à la température T . En vertu de la loi du mélange des gaz, on aura

$$(10) \quad P = p_A + p_B.$$

Soient

E l'équivalent mécanique de la chaleur;

U l'énergie interne du mélange formé par un poids μ_A de vapeur du corps A et par un poids μ_B de vapeur du corps B, ce mélange étant pris sous la pression P à la température T ;

S l'entropie de ce même mélange.

La quantité Θ est définie par l'égalité

$$(11) \quad \Theta = E(U - TS) + PV.$$

Soient U_A et S_A l'énergie interne et l'entropie de 1^{kg} de vapeur du corps A, sous la pression p_A , à la température T. Soient de même U_B et S_B l'énergie interne et l'entropie de 1^{kg} de vapeur du corps B, sous la pression p_B , à la température T. En vertu des propriétés des mélanges de gaz parfaits, on a (1)

$$(12) \quad U = \mu_A U_A + \mu_B U_B,$$

$$(13) \quad S = \mu_A S_A + \mu_B S_B.$$

Enfin, soient v_A le volume de 1^{kg} de vapeur du corps A, sous la pression p_A , à la température T, et v_B le volume de 1^{kg} de vapeur du corps B, sous la pression p_B , à la température T. Par définition, on a

$$(14) \quad V = \mu_A v_A + \mu_B v_B.$$

En vertu des égalités (10), (12), (13), (14), l'égalité (11) devient

$$(15) \quad \Theta = \mu_A [E(U_A - TS_A) + p_A v_A] + \mu_B [E(U_B - TS_B) + p_B v_B].$$

Soit $\Phi_A(p_A, T)$ le potentiel thermodynamique, sous la pression constante p_A , à la température T, de 1^{kg} de vapeur du corps A; soit $\Phi_B(p_B, T)$ le potentiel thermodynamique, sous la pression constante p_B , à la température T, de 1^{kg} du corps B. Par définition, on a

$$(16) \quad \begin{cases} \Phi_A(p_A, T) = E(U_A - TS_A) + p_A v_A, \\ \Phi_B(p_B, T) = E(U_B - TS_B) + p_B v_B. \end{cases}$$

En vertu de ces égalités (16), l'égalité (15) peut s'écrire

$$(17) \quad \Theta = \mu_A \Phi_A(p_A, T) + \mu_B \Phi_B(p_B, T).$$

Supposons maintenant que, la pression P étant maintenue constante, ainsi que la température T, on fasse croître μ_A de $d\mu_A$ et μ_B de $d\mu_B$; p_A croîtra de dp_A et p_B de dp_B ; Θ augmentera de

$$d\Theta = \Phi_A(p_A, T) d\mu_A + \Phi_B(p_B, T) d\mu_B \\ + \mu_A \frac{\partial}{\partial p_A} \Phi_A(p_A, T) dp_A + \mu_B \frac{\partial}{\partial p_B} \Phi_B(p_B, T) dp_B;$$

(1) P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 45.

mais on a, en vertu des propriétés fondamentales du potentiel thermodynamique (1),

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial p_A} \Phi_A(p_A, T) = v_A, \\ \frac{\partial}{\partial p_B} \Phi_B(p_B, T) = v_B, \end{cases}$$

en sorte que la quantité

$$\mu_A \frac{\partial}{\partial p_A} \Phi_A(p_A, T) + \mu_B \frac{\partial}{\partial p_B} \Phi_B(p_B, T)$$

peut s'écrire

$$\mu_A v_A dp_A + \mu_B v_B dp_B,$$

ou bien, en vertu de l'égalité (14),

$$V(dp_A + dp_B).$$

Mais, puisque P est supposé constant, l'égalité (10) donne

$$dp_A + dp_B = 0.$$

On a donc

$$\mu_A \frac{\partial}{\partial p_A} \Phi_A(p_A, T) dp_A + \mu_B \frac{\partial}{\partial p_B} \Phi_B(p_B, T) dp_B = 0$$

ou bien

$$d\Theta = \Phi_A(p_A, T) d\mu_A + \Phi_B(p_B, T) d\mu_B.$$

Si donc la pression P et la température T sont regardées comme des constantes, on a

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_A} = \Phi_A(p_A, T), \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_B} = \Phi_B(p_B, T). \end{cases}$$

Ces égalités, comparées aux égalités (3), nous donnent

$$(20) \quad \begin{cases} G_A(\sigma, P, T) = \Phi_A(p_A, T), \\ G_B(\sigma, P, T) = \Phi_B(p_B, T). \end{cases}$$

En vertu de ces égalités (20), les conditions d'équilibre données par

(1) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, égalité (13), p. 11.

les égalités (9) deviennent

$$(21) \quad \begin{cases} F_A(s, P, T) = \Phi_A(p_A, T), \\ F_B(s, P, T) = \Phi_B(p_B, T). \end{cases}$$

Pour discuter ces conditions d'équilibre, nous négligerons l'influence que les variations de pression peuvent exercer sur les propriétés des liquides, en sorte que nous regarderons F_A et F_B comme des quantités indépendantes de la variable P . Les égalités (21) nous donneront alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_A}{\partial s} &= \frac{\partial \Phi_A}{\partial p_A} \frac{\partial p_A}{\partial s}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial s} &= \frac{\partial \Phi_B}{\partial p_B} \frac{\partial p_B}{\partial s}, \end{aligned}$$

ou bien, en tenant compte des égalités (18),

$$(22) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_A}{\partial s} = v_A \frac{\partial p_A}{\partial s}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial s} = v_B \frac{\partial p_B}{\partial s}. \end{cases}$$

Mais, les principes relatifs aux dissolutions ⁽¹⁾ nous apprennent que $\frac{\partial F_A}{\partial s}$ est positif et que $\frac{\partial F_B}{\partial s}$ est négatif. Nous avons donc

$$(23) \quad \begin{cases} \frac{\partial p_A}{\partial s} > 0, \\ \frac{\partial p_B}{\partial s} < 0. \end{cases}$$

Ainsi, au fur et à mesure que la proportion du corps A dans le mélange liquide va en croissant, la pression partielle qu'exerce la vapeur du corps A dans le mélange gazeux va en croissant, et la pression partielle qu'exerce la vapeur du corps B va en diminuant.

Il résulte de là que la pression partielle exercée dans le mélange de vapeurs qui surmonte à une certaine température le mélange de deux liquides par la vapeur d'un de ces liquides est toujours inférieure à la

(1) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, inégalités (34), p. 36.

tension de vapeur saturée de ce liquide pris, à la même température, à l'état de pureté. Par conséquent :

La tension de la vapeur mixte qui surmonte un mélange liquide à une certaine température est toujours inférieure à la somme des tensions de vapeur saturée que les deux liquides possèdent à cette température.

Tel est le théorème auquel conduit l'application régulière des principes de la Thermodynamique. Il est parfaitement conforme aux résultats des recherches de Magnus et de Regnault.

II. — Sur la loi trouvée par Regnault pour les mélanges d'éther et d'eau.

Regnault ayant mesuré la tension de vapeur saturée d'un mélange à volumes égaux d'éther et d'eau (1) trouva les résultats suivants :

Températures.	Forces élastiques		
	du mélange.	de l'eau pure.	de l'éther pur.
15,56	362,95	13,16	361,4
20,40	440,32	17,83	440,0
26,73	562,79	26,09	563,6
33,08	710,02	25,58 (?)	711,6
27,99	589,38	28,08	590,0
24,21	510,08	25,30	510,0

« On voit ici, ajoute Regnault, que le mélange, bien loin de donner une vapeur qui ait pour tension la somme des forces élastiques individuelles des substances isolées, présente à peu près celle de l'éther seul. Il est certain néanmoins que la vapeur n'est pas formée par l'éther seul, et que la vapeur d'eau s'y trouve mêlée. »

On peut donc dire que, lorsqu'on ajoute à de l'éther une certaine quantité d'eau, la somme des tensions de la vapeur émise par l'éther et de la vapeur émise par l'eau qui lui est mélangée demeure, tant que la quantité d'eau ajoutée ne surpasse pas une certaine limite, indépendante de la composition du mélange et égale à la tension de vapeur de l'éther pur.

(1) REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 724.

Cette propriété étant admise comme un fait d'expérience, voyons ce que la théorie permet d'en déduire relativement aux propriétés du mélange liquide.

Conservons les notations employées au paragraphe précédent, en attribuant l'indice A à l'eau et l'indice B à l'éther. Les conditions d'équilibre sont alors les égalités (21), que nous écrivons

$$\begin{aligned} F_A &= \Phi_A(p_A, T), \\ F_B &= \Phi_B(p_B, T). \end{aligned}$$

De ces égalités, nous déduisons

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_A}{\partial m_A} &= \frac{\partial \Phi_A}{\partial p_A} \frac{\partial p_A}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial F_A}{\partial m_B} &= \frac{\partial \Phi_A}{\partial p_A} \frac{\partial p_A}{\partial m_B}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial m_A} &= \frac{\partial \Phi_B}{\partial p_B} \frac{\partial p_B}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial m_B} &= \frac{\partial \Phi_B}{\partial p_B} \frac{\partial p_B}{\partial m_B}, \end{aligned}$$

ou bien, en tenant compte des égalités (18),

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial F_A}{\partial m_A} &= v_A \frac{\partial p_A}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial F_A}{\partial m_B} &= v_A \frac{\partial p_A}{\partial m_B}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial m_A} &= v_B \frac{\partial p_B}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial m_B} &= v_B \frac{\partial p_B}{\partial m_B}. \end{aligned} \right.$$

Désignons par ϖ_A le poids moléculaire de l'eau, par ϖ_B le poids moléculaire de l'éther, par R une constante qui est la même pour tous les gaz parfaits. Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac nous donneront

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} p_A v_A &= \frac{RT}{\varpi_A}, \\ p_B v_B &= \frac{RT}{\varpi_B}. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (24) deviendront alors

$$(26) \quad \begin{cases} \frac{\partial p_A}{\partial m_A} = \frac{\varpi_A p_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial p_A}{\partial m_B} = \frac{\varpi_A p_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_B}, \\ \frac{\partial p_B}{\partial m_A} = \frac{\varpi_B p_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial p_B}{\partial m_B} = \frac{\varpi_B p_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_B}. \end{cases}$$

Les résultats obtenus par Regnault s'expriment par les deux égalités

$$(27) \quad \begin{cases} \frac{\partial p_A}{\partial m_A} + \frac{\partial p_B}{\partial m_A} = 0, \\ \frac{\partial p_A}{\partial m_B} + \frac{\partial p_B}{\partial m_B} = 0. \end{cases}$$

En vertu des égalités (26), les égalités (27) peuvent s'écrire

$$(28) \quad \begin{cases} \varpi_A p_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B p_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} = 0, \\ \varpi_A p_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B p_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} = 0. \end{cases}$$

Mais, d'autre part, comme F_A et F_B sont les dérivées partielles d'une fonction homogène et du premier degré de m_A et de m_B , on a

$$(29) \quad \begin{cases} m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} = 0, \\ m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} = 0. \end{cases}$$

La comparaison des égalités (28) et (29) donne immédiatement

$$(30) \quad \frac{\varpi_A p_A}{\varpi_B p_B} = \frac{m_A}{m_B}.$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Soient μ_A le poids de vapeur d'eau et μ_B le poids de vapeur d'éther

que renferme le système. On a évidemment

$$\mu_A = \frac{V}{v_A},$$

$$\mu_B = \frac{V}{v_B},$$

ou bien, en vertu des égalités (25),

$$\mu_A = \frac{V \varpi_A p_A}{RT},$$

$$\mu_B = \frac{V \varpi_B p_B}{RT}.$$

L'égalité (30) peut donc s'écrire

$$\frac{\mu_A}{\mu_B} = \frac{m_A}{m_B},$$

égalité qui peut s'énoncer de la manière suivante :

Si les vapeurs émises par un mélange liquide suivent la loi découverte par Regnault, la composition de la vapeur mixte qui surmonte le mélange liquide est identique à la composition de ce mélange.

Telle est l'importante proposition à laquelle conduit l'application des principes de la Thermodynamique à la loi découverte par Regnault. L'observation de Regnault fournit d'ailleurs à elle seule un grand nombre de renseignements sur l'état des liquides mélangés. Nous allons voir, en effet, qu'elle permet de déterminer complètement les quantités $\frac{\partial F_A}{\partial s}$ et $\frac{\partial F_B}{\partial s}$.

Revenons à l'égalité (30). On peut l'écrire

$$\log \varpi_A - \log \varpi_B + \log p_A - \log p_B = \log m_A - \log m_B.$$

De là, on déduit

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial m_A} \log p_A - \frac{\partial}{\partial m_A} \log p_B = \frac{1}{m_A}, \\ \frac{\partial}{\partial m_B} \log p_A - \frac{\partial}{\partial m_B} \log p_B = -\frac{1}{m_B}. \end{cases}$$

Mais les égalités (26) peuvent s'écrire

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial m_A} \log p_A &= \frac{\varpi_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial}{\partial m_B} \log p_A &= \frac{\varpi_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_B}, \\ \frac{\partial}{\partial m_A} \log p_B &= \frac{\varpi_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial}{\partial m_B} \log p_B &= \frac{\varpi_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_B}.\end{aligned}$$

Moyennant ces égalités, les égalités (31) deviennent

$$\begin{aligned}\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} &= \frac{RT}{m_A}, \\ \varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} &= -\frac{RT}{m_B}.\end{aligned}$$

Ces égalités, jointes aux égalités (29)

$$\begin{aligned}m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} &= 0, \\ m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} &= 0,\end{aligned}$$

donnent

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial F_A}{\partial m_A} &= \frac{m_B RT}{m_A (m_A \varpi_B + m_B \varpi_A)}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial m_A} = \frac{\partial F_A}{\partial m_B} &= -\frac{RT}{m_A \varpi_B + m_B \varpi_A}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial m_B} &= \frac{m_A RT}{m_B (m_A \varpi_B + m_B \varpi_A)}. \end{aligned} \right.$$

Par ces égalités (32), les quatre dérivées partielles $\frac{\partial F_A}{\partial m_A}$, $\frac{\partial F_A}{\partial m_B}$, $\frac{\partial F_B}{\partial m_A}$, $\frac{\partial F_B}{\partial m_B}$ se trouvent complètement déterminées lorsque l'on connaît seulement la température et la composition du mélange liquide. Dans certaines applications, il peut être plus commode de faire usage des dérivées $\frac{\partial F_A}{\partial s}$ et $\frac{\partial F_B}{\partial s}$. Leur valeur se déduit aisément des formules pré-

cédentes. En effet, on a, d'après l'égalité (7),

$$s = \frac{m_A}{m_B},$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial F_A}{\partial s} = \frac{\frac{\partial F_A}{\partial m_A}}{\frac{\partial s}{\partial m_A}} = \frac{1}{m_B} \frac{\partial F_A}{\partial m_A},$$

$$\frac{\partial F_B}{\partial s} = \frac{\frac{\partial F_B}{\partial m_A}}{\frac{\partial s}{\partial m_A}} = \frac{1}{m_B} \frac{\partial F_B}{\partial m_A}.$$

Les égalités (32) nous donnent alors

$$(33) \quad \begin{cases} \frac{\partial F_A}{\partial s} = \frac{RT}{s(\varpi_A + s\varpi_B)}, \\ \frac{\partial F_B}{\partial s} = -\frac{RT}{\varpi_A + s\varpi_B}. \end{cases}$$

La seconde de ces deux égalités (33) s'intègre aisément. Soit Ψ_B le potentiel thermodynamique sous pression constante de 1^{kg} d'éther à la température T. La valeur de F_B pour $s = 0$ est évidemment Ψ_B . On a donc

$$(34) \quad F_B - \Psi_B = \frac{RT}{\varpi_B} \log \left(\frac{\varpi_A + s\varpi_B}{\varpi_A} \right).$$

La première des deux égalités (33) ne peut s'intégrer de même, car on ne sait rien sur la valeur de F_A pour $s = 0$.

Nous ferons usage plus tard de ces égalités. Pour le moment, une autre propriété des mélanges d'éther et d'eau va solliciter notre attention.

Lorsqu'on ajoute à de l'éther des quantités d'eau croissantes, le mélange ne demeure pas constamment homogène. A partir d'une certaine dilution, le mélange se partage en deux couches : une couche supérieure plus riche en éther, une couche inférieure renfermant plus d'eau. Lorsqu'on ajoute de l'eau au système, la couche supérieure diminue de volume, la couche inférieure devient plus considérable;



mais, comme l'a montré M. Duclaux ⁽¹⁾, la composition de chacune de ces deux couches demeure invariable; elle ne dépend que de la température. Si l'on ajoute une quantité d'eau assez grande, la couche supérieure finit par disparaître. A partir de ce moment, le mélange reste homogène lorsqu'on fait croître sa richesse en eau.

Ces phénomènes, découverts par l'expérience, sont conformes aux indications de la théorie ⁽²⁾.

Conservons les notations employées pour le mélange liquide étudié dans ce qui précède, et appliquons-les à la couche supérieure, à celle qui est surtout riche en éther. Supposons que la couche inférieure renferme de même un poids m'_A d'eau et un poids m'_B d'éther. Son potentiel thermodynamique sous la pression P à la température T aura pour valeur

$$m'_A F'_A(s', P, T) + m'_B F'_B(s', P, T),$$

s' étant défini par l'égalité

$$s' = \frac{m'_A}{m'_B}.$$

Les conditions d'équilibre entre les deux couches sont les suivantes :

$$(35) \quad \begin{cases} F_A(s, P, T) = F'_A(s', P, T), \\ F_B(s, P, T) = F'_B(s', P, T). \end{cases}$$

Lorsque la pression P et la température T sont données, ces deux égalités déterminent complètement les compositions s et s' des deux couches.

Les deux couches ayant l'une la composition s , l'autre la composition s' , qui assurent leur équilibre à la température T, émettent à cette température une vapeur mixte qui a, pour l'une comme pour l'autre, la même tension P et la même composition σ .

En effet, la composition et la tension des vapeurs émises par la première couche sont déterminées par les égalités (9)

$$\begin{aligned} F_A(s, P, T) &= G_A(\sigma, P, T), \\ F_B(s, P, T) &= G_B(\sigma, P, T). \end{aligned}$$

⁽¹⁾ DUCLAUX, *Sur les équilibres moléculaires dans les mélanges liquides* (*Journal de Physique pure et appliquée*, 1^{re} série, t. V, p. 13; 1876).

⁽²⁾ *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 129.

De même, la composition et la tension des vapeurs émises par la seconde couche sont déterminées par les égalités

$$\begin{aligned} F'_A(s', P, T) &= G_A(\sigma, P, T), \\ F'_B(s', P, T) &= G_B(\sigma, P, T). \end{aligned}$$

Les compositions s et s' vérifiant les égalités (35), les deux systèmes d'égalités que nous venons d'écrire sont vérifiés par les mêmes valeurs de σ et de P .

Cette proposition étant démontrée, supposons qu'à de l'éther, pur tout d'abord, nous ajoutions des quantités d'eau graduellement croissantes et suivons les phénomènes qui vont se produire.

Le rapport s part de 0 et va tout d'abord en croissant. Le mélange liquide émet une vapeur mixte dont la tension totale est la tension de la vapeur saturée d'éther pur, et dont la composition est identique à la composition du mélange liquide.

Admettons que la loi de Regnault continue à être suivie jusqu'au moment où s atteint la valeur pour laquelle les égalités (35) sont vérifiées. A ce moment, la seconde couche se sépare. Comme cette seconde couche émet la même vapeur mixte que la première, elle ne trouble en rien le phénomène de la vaporisation. La vapeur mixte a donc la tension et la composition qui conviennent à la couche supérieure. Comme d'ailleurs la composition de celle-ci ne varie pas lorsqu'on ajoute de l'eau, la vapeur continue à avoir la tension de la vapeur saturée de l'éther pur et la composition de la couche supérieure.

Il en sera ainsi jusqu'au moment où la couche supérieure tout entière aura disparu. A ce moment la vapeur aura la composition s de la couche supérieure, tandis que le mélange liquide aura la composition s' de la couche inférieure. La vapeur et le liquide n'ayant plus la même composition, on doit en conclure que la loi de Regnault cesse à ce moment d'être suivie. Lorsqu'on continue à ajouter de l'eau, la tension totale de la vapeur émise par le mélange varie. Elle tend naturellement vers la tension de la vapeur d'eau saturée lorsque la quantité d'eau ajoutée croît au delà de toute limite.

Dans toute cette analyse, nous avons supposé que l'éther et l'eau qui forment chacune des deux couches étaient simplement mélangés. Il serait facile de montrer que les principales conclusions de ces rai-

sonnements demeurent exactes si l'on suppose l'éther capable de contracter avec l'eau des combinaisons quelconques. Nous laisserons de côté cette généralisation qui, sans présenter aucune difficulté, allongerait beaucoup notre travail. Nous aurons du reste à traiter plus loin des phénomènes du même genre où interviennent des combinaisons chimiques.

III. — Chaleur dégagée dans le mélange de deux liquides volatils.

M. G. Kirchhoff (1) a montré comment la chaleur dégagée par la dilution d'une dissolution saline était liée aux variations que subit la tension de vapeur de l'eau que renferme cette dissolution. Nous allons montrer que des formules entièrement semblables à la formule de M. Kirchhoff règlent les phénomènes thermiques qui accompagnent le mélange de deux liquides volatils.

Supposons qu'à un mélange renfermant des poids m_A , m_B des deux liquides A et B, on ajoute une quantité dm_B du liquide B. Une quantité de chaleur $\lambda_B dm_B$ est dégagée. Calculons la quantité λ_B .

Dans ce but, considérons un système formé par un mélange homogène contenant un poids m_A du liquide A et un poids m_B du liquide B, et en outre par un poids M_B du liquide B pur. Ce système, porté à la température T et soumis à la pression P, a une énergie interne Y et un volume W. Supposons qu'un poids dm_B du liquide B passe du vase qui renferme ce liquide pur à l'intérieur du mélange; Y variera de dY et W de dW . On aura alors

$$(36) \quad \lambda_B dm_B = - (dY + AP dW).$$

Soit Φ le potentiel thermodynamique de ce système sous la pression constante P à la température T; soit Σ son entropie. On a

$$(37) \quad \Phi = E(Y - T\Sigma) + PW.$$

Ce potentiel est une fonction de P, de T et des poids m_A , m_B , M_B . On a

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -E\Sigma + E \left(\frac{\partial Y}{\partial T} - T \frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right) + P \frac{\partial W}{\partial T}.$$

(1) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmtheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, t. CIII; 1858. — Kirchhoff's gesammelte Abhandlungen, p. 454).

Mais, si l'on remarque que

$$-\left(\frac{\partial Y}{\partial T} + AP \frac{\partial W}{\partial T}\right) dT$$

représente la quantité de chaleur dégagée par le système, on verra sans peine que

$$T \frac{\partial \Sigma}{\partial T} = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} + AP \frac{\partial W}{\partial T}\right),$$

et par conséquent que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -E \Sigma.$$

L'égalité (37) peut alors s'écrire

$$Y + APW = A \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right),$$

et l'égalité (38) devient

$$(38 \text{ bis}) \quad \lambda_B dm_B = -A d\left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right),$$

le symbole d désignant la variation que subit l'expression sur laquelle il porte lorsque le poids dm_B du liquide B passe du sein de M_B au sein du mélange.

Si l'on conserve les notations du paragraphe précédent, on a

$$\Phi = M_B \Psi_B + m_A F_A + m_B F_B$$

et l'on trouve bien aisément que

$$d\left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = \left[\left(F_B - T \frac{\partial F_B}{\partial T}\right) - \left(\Psi_B - T \frac{\partial \Psi_B}{\partial T}\right)\right] dm_B.$$

On a donc

$$(39) \quad \lambda_B = A \left[\left(\Psi_B - T \frac{\partial \Psi_B}{\partial T}\right) - \left(F_B - T \frac{\partial F_B}{\partial T}\right)\right].$$

Si l'on observe que Ψ_B est la valeur de F_B pour $s = 0$, cette égalité peut encore s'écrire

$$(40) \quad \lambda_B = -A \int_0^s \left(\frac{\partial F_B}{\partial T} - T \frac{\partial^2 F_B}{\partial s \partial T}\right) ds;$$

mais, en vertu de l'une des égalités (22), on a

$$\frac{\partial F_B}{\partial s} = v_B \frac{\partial p_B}{\partial s}.$$

D'ailleurs les lois de Mariotte et de Gay-Lussac donnent [égalités (25)]

$$p_B v_B = \frac{RT}{\varpi_B}.$$

On a donc

$$\frac{\partial F_B}{\partial s} - T \frac{\partial^2 F_B}{\partial s \partial T} = \frac{RT}{\varpi_B} \left[\frac{\partial \log p_B}{\partial s} - \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial \log p_B}{\partial s} \right) \right] = - \frac{RT^2}{\varpi_B} \frac{\partial^2 \log p_B}{\partial s \partial T}.$$

L'égalité (40) devient alors

$$\lambda_B = \frac{ART^2}{\varpi_B} \int_0^s \frac{\partial^2 \log p_B}{\partial s \partial T} ds.$$

Cette expression s'intègre immédiatement. Si nous désignons par P_B la valeur de p_B pour $s = 0$, c'est-à-dire la tension de vapeur saturée du liquide B pris à l'état de pureté, nous avons

$$(41) \quad \lambda_B = \frac{ART^2}{\varpi_B} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_B}{P_B} \right).$$

De même, si l'on désigne par $\lambda_A dm_A$ la quantité de chaleur dégagée par l'addition au mélange d'un poids dm_A du liquide A, on a

$$(41 \text{ bis}) \quad \lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right)$$

Ces formules (41) et (41 bis) ont identiquement la même forme que la formule donnée par M. Kirchhoff pour les solutions aqueuses d'un corps non volatil.

Mais une remarque se présente à propos de l'établissement de ces équations. Prenons, par exemple, l'équation (41 bis). Pour l'établir, il faut faire croître s de sa valeur actuelle jusqu'à l'infini et supposer qu'en même temps F_A et $\frac{\partial F_A}{\partial T}$ varient d'une manière continue de leur valeur actuelle jusqu'à Ψ_A et $\frac{\partial \Psi_A}{\partial T}$. Cela a certainement lieu si le mélange demeure homogène tant que l'on ajoute du liquide A. Mais si,

au moment où le liquide a une certaine composition σ , le liquide se partage en deux couches, l'une de composition σ , l'autre de composition σ' , la démonstration ne sera plus valable. Dans ce cas, comme l'une des égalités (35) nous donne

$$F_A(\sigma) = F'_A(\sigma'),$$

nous aurons l'identité

$$F_A(s) - \Psi_A = F_A(s) - F_A(\sigma) + F'_A(\sigma') - \Psi_A;$$

d'où

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial T} [F_A(s) - \Psi_A] \\ &= \frac{\partial}{\partial T} [F_A(s) - F_A(\sigma)] + \frac{\partial}{\partial T} [F_A(\sigma') - \Psi_A] + \left[\frac{\partial F'_A(\sigma')}{\partial \sigma'} \frac{d\sigma'}{dT} - \frac{\partial F_A(\sigma)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT} \right]. \end{aligned}$$

Si nous posons

$$L_A = AT \left[\frac{\partial F_A(\sigma)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{\partial F'_A(\sigma')}{\partial \sigma'} \frac{d\sigma'}{dT} \right],$$

quantité dont nous trouverons plus loin [égalité (49)] la signification, nous aurons

$$\begin{aligned} \lambda_A = A \left\{ \left[F_A(\sigma) - T \frac{\partial}{\partial T} F_A(\sigma) \right] - \left[F_A(s) - T \frac{\partial}{\partial T} F_A(s) \right] \right\} \\ + A \left\{ \left[\Psi_A - T \frac{\partial \Psi_A}{\partial T} \right] - \left[F'_A(\sigma') - T \frac{\partial}{\partial T} F'_A(\sigma') \right] \right\} - L_A \end{aligned}$$

ou bien

$$\lambda_A = A \int_s^\sigma \left(\frac{\partial F_A}{\partial s} - T \frac{\partial^2 F_A}{\partial s \partial T} \right) ds + A \int_{\sigma'}^\infty \left(\frac{\partial F'_A}{\partial s'} - T \frac{\partial^2 F'_A}{\partial s' \partial T} \right) ds' - L_A.$$

Soit \mathcal{Q}_A la tension partielle de la vapeur du liquide A émise par un mélange ayant la constitution du mélange supérieur et une composition constante σ ; soit de même \mathcal{Q}'_A la tension de vapeur du liquide A émise par un mélange ayant la constitution du mélange inférieur et une composition constante σ' . On aura

$$\begin{aligned} \int_s^\sigma \left(\frac{\partial F_A}{\partial s} - T \frac{\partial^2 F_A}{\partial s \partial T} \right) ds &= - \frac{RT^2}{\mathcal{Q}_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{\mathcal{Q}_A}{P_A} \right), \\ \int_{\sigma'}^\infty \left(\frac{\partial F'_A}{\partial s'} - T \frac{\partial^2 F'_A}{\partial s' \partial T} \right) ds' &= - \frac{RT^2}{\mathcal{Q}'_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{P_A}{\mathcal{Q}'_A} \right). \end{aligned}$$

Mais les deux couches émettent à toute température des vapeurs ayant même tension et même composition. On a donc

$$\mathcal{Q}_A = \mathcal{Q}'_A$$

et

$$\frac{\partial \mathcal{Q}_A}{\partial T} - \frac{\partial \mathcal{Q}'_A}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mathcal{Q}_A}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{\partial \mathcal{Q}'_A}{\partial \sigma'} \frac{d\sigma'}{dT} \right) = 0.$$

On en déduit

$$\lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right) + \frac{ART^2}{\varpi_A} \left(\frac{\partial \log \mathcal{Q}_A}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{\partial \log \mathcal{Q}'_A}{\partial \sigma'} \frac{d\sigma'}{dT} \right) - L_A.$$

Or on a

$$\frac{RT}{\varpi_A} \left(\frac{\partial \log \mathcal{Q}_A}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{\partial \log \mathcal{Q}'_A}{\partial \sigma'} \frac{d\sigma'}{dT} \right) - \frac{\partial F_A(\sigma)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{\partial F'_A(\sigma')}{\partial \sigma'} \frac{d\sigma'}{dT} = \frac{L_A}{AT}.$$

On a donc finalement

$$(42) \quad \lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right);$$

c'est-à-dire encore la formule de M. Kirchhoff.

Appliquons les résultats que nous venons d'obtenir à l'étude des phénomènes thermiques qui accompagnent le mélange de l'eau et de l'éther.

Si nous adoptons pour F_B l'expression donnée par l'égalité (34), l'égalité (39) nous donnera de suite

$$\lambda_B = 0.$$

Donc, lorsqu'on ajoute de l'éther à un mélange d'éther et d'eau qui suit la loi de Regnault, aucune quantité de chaleur n'est dégagée ni absorbée.

Il faut en conclure, d'après l'égalité (41), que l'on a

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p_B}{P_B} \right) = 0.$$

Il est facile de vérifier que cette égalité est bien une conséquence des égalités établies au § II.

En effet, les égalités (25) donnent

$$p_A = \frac{RT}{v_A \varpi_A},$$

$$p_B = \frac{RT}{v_B \varpi_B}.$$

D'ailleurs, on a évidemment

$$\frac{1}{v_A} = \frac{\mu_A}{V},$$

$$\frac{1}{v_B} = \frac{\mu_B}{V}.$$

On a donc

$$\frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{1}{1 + \frac{\varpi_B \mu_A}{\varpi_A \mu_B}}.$$

Mais, d'après la loi de Regnault, la tension $p_A + p_B$ de la vapeur mixte est constamment égale à la tension P_B de la vapeur d'éther pur; d'autre part, la composition de la vapeur mixte est identique à celle du mélange liquide, en sorte que l'on a

$$\frac{\mu_A}{\mu_B} = \frac{m_A}{m_B} = s.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$\frac{p_B}{P_B} = \frac{\varpi_A}{\varpi_A + s \varpi_B}.$$

On voit donc bien que le rapport $\frac{p_B}{P_B}$ est indépendant de la température. On verrait de même que l'on a

$$(43) \quad \frac{p_A}{P_B} = \frac{s \varpi_B}{\varpi_A + s \varpi_B}.$$

Or l'addition au mélange d'éther et d'eau d'une quantité d'eau dm_A dégage une quantité de chaleur $\lambda_A dm_A$, λ_A étant déterminé par l'égalité (42)

$$\lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right).$$

Si l'on remplace p_A par sa valeur déduite de l'égalité (43), cette formule devient

$$\lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{s\varpi_B}{\varpi_A + s\varpi_B} \frac{P_B}{P_A} \right)$$

ou, plus simplement,

$$(44) \quad \lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{P_B}{P_A} \right).$$

La chaleur mise en jeu lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'eau à un mélange d'éther et d'eau qui suit la loi de Regnault est indépendante de la composition de ce mélange. On peut la calculer au moyen des tensions de vapeur saturée de l'éther pur et de l'eau pure.

La tension de vapeur saturée de l'éther est supérieure à la tension de vapeur saturée de l'eau à la même température. Le rapport de la première tension à la seconde décroît lorsque la température croît. La quantité λ_A est donc négative et, par conséquent, *l'addition d'eau à un mélange d'éther et d'eau absorbe de la chaleur.*

Tous les énoncés que nous venons d'indiquer ne sont exacts que si le mélange suit la loi de Regnault et si l'eau ou l'éther ajoutés au mélange y demeurent unis. Ils cessent donc d'être exacts aussitôt qu'une couche plus riche en eau a commencé à se séparer. Voyons quels sont les phénomènes qui se produisent à partir de ce moment.

A la température T, la couche supérieure, la plus riche en éther, a une composition $s = \frac{m_A}{m_B}$, la couche inférieure une composition $s' = \frac{m'_A}{m'_B}$. Ces compositions sont déterminées par les égalités (35)

$$F_A(s, P, T) = F'_A(s', P, T),$$

$$F_B(s, P, T) = F'_B(s', P, T).$$

Supposons que nous ajoutons au mélange un poids d'éther dM_B . La première couche va augmenter, la seconde va diminuer; mais leurs compositions demeureront constantes. La quantité d'eau que renferme la seconde couche diminue de dm_A , la quantité d'éther qu'elle renferme diminue de dm_B . La quantité d'eau que renferme la première augmente de dm_A . La quantité d'éther qu'elle renferme augmente de $dm_B + dM_B$.

On doit avoir

$$\frac{dm_A}{dm_B + dM_B} = s,$$

$$\frac{dm_A}{dm_B} = s',$$

ce qui donne

$$(45) \quad \begin{cases} dm_A = \frac{ss'}{s' - s} dM_B, \\ dm_B = \frac{s}{s' - s} dM_B. \end{cases}$$

Supposons de même que nous ajoutons au mélange un poids d'eau dM_A . La couche inférieure va augmenter, la couche supérieure va diminuer; la composition de chacune d'elles demeurera invariable. Soit dm'_A le poids d'eau qui passe de la couche supérieure à la couche inférieure; soit dm'_B le poids d'éther qui passe de même de la couche supérieure à la couche inférieure. La quantité d'eau que renferme la couche supérieure diminue de $dm'_A - dM_A$; la quantité d'éther qu'elle renferme diminue de dm'_B . On doit donc avoir

$$\frac{dm'_A - dM_A}{dm'_B} = s,$$

$$\frac{dm'_A}{dm'_B} = s',$$

ce qui donne

$$(46) \quad \begin{cases} dm'_A = \frac{s'}{s' - s} dM_A, \\ dm'_B = \frac{1}{s' - s} dM_A. \end{cases}$$

Ces formules étant établies, calculons la quantité $L_A dm'_A$ de chaleur que dégage le passage d'un poids d'eau dm'_A de la couche supérieure à la couche inférieure.

Si nous remarquons, d'une part, que le potentiel thermodynamique du système formé par les deux couches a pour valeur

$$\Phi = m_A F_A + m_B F_B + m'_A F'_A + m'_B F'_B,$$

d'autre part, que, d'après l'égalité (38 bis), la quantité de chaleur dé-

gagée a pour valeur

$$-A d\left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right),$$

nous verrons sans peine que l'on a

$$(47) \quad L_A = A \left[(F_A - F'_A) - T \frac{\partial (F_A - F'_A)}{\partial T} \right].$$

Mais, en vertu de la première des égalités (35), on a

$$F_A - F'_A = 0,$$

ce qui réduit l'égalité (47) à

$$(48) \quad L_A = AT \frac{\partial (F'_A - F_A)}{\partial T}.$$

D'autre part, désignons par $\left(s + \frac{ds}{dT} dT\right)$ la composition de la couche supérieure à la température $(T + dT)$ et par $\left(s' + \frac{ds'}{dT} dT\right)$ la composition de la couche inférieure à la même température. Les égalités

$$F_A(s, P, T) = F'_A(s, P, T),$$

$$F_A\left(s + \frac{ds}{dT} dT, P, T + dT\right) = F'_A\left(s' + \frac{ds'}{dT} dT, P, T + dT\right)$$

nous donnent

$$\frac{\partial F_A}{\partial s} \frac{ds}{dT} + \frac{\partial F_A}{\partial T} = \frac{\partial F'_A}{\partial s'} \frac{ds'}{dT} + \frac{\partial F'_A}{\partial T}$$

ou bien

$$\frac{\partial (F'_A - F_A)}{\partial T} = \frac{\partial F_A}{\partial s} \frac{ds}{dT} - \frac{\partial F'_A}{\partial s'} \frac{ds'}{dT}.$$

La formule (48) devient alors

$$(49) \quad L_A = AT \left(\frac{\partial F_A}{\partial s} \frac{ds}{dT} - \frac{\partial F'_A}{\partial s'} \frac{ds'}{dT} \right).$$

De même, le passage d'une quantité d'éther dm'_B de la couche supérieure à la couche inférieure dégage une quantité de chaleur $L_B dm'_B$, telle que

$$(50) \quad L_B = AT \left(\frac{\partial F_B}{\partial s} \frac{ds}{dT} - \frac{\partial F'_B}{\partial s'} \frac{ds'}{dT} \right).$$

Supposons maintenant que, dans la couche supérieure, nous versions une quantité dM_H d'éther. Le volume de chacune des deux couches est modifié. La couche inférieure cède à la couche supérieure un poids dm_A d'eau et un poids dm_B d'éther donnés par les égalités (45). Une quantité de chaleur $\mathcal{L}_B dM_B$ est dégagée. Calculons \mathcal{L}_B .

Il est facile de voir que l'on a

$$\mathcal{L}_B dM_B = \lambda_B dM_B - L_A dm_A - L_B dm_B.$$

Nous savons que λ_B est égal à 0. Les quantités dm_A et dm_B sont données par les égalités (45), la quantité L_A par l'égalité (49), la quantité L_B par l'égalité (50). Si l'on substitue ces valeurs dans l'égalité précédente, on trouve

$$\mathcal{L}_B = \frac{s}{s' - s} AT \left[\left(\frac{\partial F'_B}{\partial s'} + s' \frac{\partial F'_A}{\partial s'} \right) \frac{ds'}{dT} - \left(\frac{\partial F_B}{\partial s} + s' \frac{\partial F_A}{\partial s} \right) \frac{ds}{dT} \right].$$

Mais F'_A et F'_B étant les dérivées partielles par rapport à m'_A et m'_B d'une fonction homogène et du premier degré de ces variables, on a

$$m'_A \frac{\partial F'_A}{\partial m'_A} + m'_B \frac{\partial F'_B}{\partial m'_A} = 0,$$

ce qui peut aussi s'écrire

$$s' \frac{\partial F'_A}{\partial s'} + s \frac{\partial F'_B}{\partial s'} = 0,$$

ce qui réduit l'expression de \mathcal{L}_B à

$$\mathcal{L}_B = - \frac{ATs}{s' - s} \left(\frac{\partial F_B}{\partial s} + s' \frac{\partial F_A}{\partial s} \right) \frac{ds}{dT}.$$

Les quantités $\frac{\partial F_A}{\partial s}$, $\frac{\partial F_B}{\partial s}$ sont données par les égalités (33). Si nous les remplaçons par leur valeur dans l'égalité précédente, nous trouvons

$$\mathcal{L}_B = \frac{ART^2 s}{(s' - s)(\varpi_A + s\varpi_B)} \left(1 - \frac{s'}{s} \right) \frac{ds}{dT}$$

ou, en simplifiant,

$$(51) \quad \mathcal{L}_B = - \frac{ART^2}{\varpi_A + s\varpi_B} \frac{ds}{dT}.$$

Ainsi, pour pouvoir calculer la quantité de chaleur dégagée par l'addition d'un certain poids d'éther à un mélange d'éther et d'eau où la séparation des deux couches s'est produite, il suffit de savoir comment la composition de la couche supérieure varie avec la température.

Supposons que, dans la couche supérieure, nous versions un poids d'eau dM_A . La couche supérieure va céder à la couche inférieure un poids d'eau dm'_A et un poids d'éther dm'_B . L'opération dégagera une quantité de chaleur $\mathcal{L}_A dM_A$. Il est facile de voir que l'on a

$$(52) \quad \mathcal{L}_A dM_A = \lambda_A dM_A + L_A dm'_A + L_B dm'_B.$$

Les quantités dm'_A et dm'_B sont données par les égalités (46); la quantité L_A est donnée par l'égalité (49); la quantité L_B est donnée par l'égalité (50). Moyennant ces égalités, on peut écrire

$$L_A dm_A + L_B dm_B = \frac{AT}{s' - s} \left[\left(s' \frac{\partial F_A}{\partial s} + \frac{\partial F_B}{\partial s} \right) \frac{ds}{dT} - \left(s' \frac{\partial F'_A}{\partial s'} + \frac{\partial F'_B}{\partial s'} \right) \frac{ds'}{dT} \right] dM_A.$$

Mais nous avons vu que l'on avait

$$s' \frac{\partial F'_A}{\partial s'} + \frac{\partial F'_B}{\partial s'} = 0;$$

d'autre part, $\frac{\partial F_A}{\partial s}$ et $\frac{\partial F_B}{\partial s}$ sont donnés par les égalités (33). On a donc

$$L_A dm_A + L_B dm_B = \frac{ART^2}{(\varpi_A + s\varpi_B)(s' - s)} \left(\frac{s'}{s} - 1 \right) \frac{ds}{dT} dM_A$$

ou, en simplifiant,

$$L_A dm_A + L_B dm_B = \frac{ART^2}{s(\varpi_A + s\varpi_B)} \frac{ds}{dT} dM_A.$$

Si l'on reporte cette expression dans l'égalité (52) et si l'on remplace en même temps λ_A par sa valeur tirée de l'égalité (44), on trouve

$$(53) \quad L_A = ART^2 \left[\frac{1}{s(\varpi_A + s\varpi_B)} \frac{ds}{dT} + \frac{1}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{P_B}{P_A} \right) \right].$$

On peut donc, connaissant les tensions de vapeur saturée de l'éther pur et de l'eau pure à toute température et la composition de la couche supé-

rière aussi à toute température, calculer la chaleur dégagée par l'addition d'un certain poids d'eau à un mélange d'éther et d'eau formé de deux couches.

On voit, par les propositions énoncées dans ce qui précède, combien de renseignements la loi découverte par Regnault fournit sur les mélanges d'éther et d'eau; on doit seulement regretter que l'absence de données expérimentales ne permette pas de confronter l'observation avec la théorie.

IV. — Extension de la loi de Regnault aux phénomènes de dissociation.

L'étude de la dissociation présente des faits analogues à ceux qui ont été observés par Regnault dans l'étude de la vaporisation des mélanges d'éther et d'eau. Le premier fait de ce genre a été signalé par MM. Moitessier et Engel (1) au cours de leurs travaux sur la dissociation de l'hydrate de chloral.

À 60°, l'hydrate de chloral se dissocie en eau et chloral anhydre; il émet des vapeurs qui sont un mélange de ces deux corps. Lorsque l'hydrate de chloral liquide est exempt de tout mélange, ces vapeurs ont une tension de 146^{mm}. À la même température le chloral anhydre a une tension de vapeur de 212^{mm}.

Cela posé, voici en quoi consiste l'observation de MM. Moitessier et Engel, telle qu'ils la rapportent eux-mêmes :

« Nous avons introduit, disent-ils, de la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate. Pour cela, nous avons opéré à la température de 60°, comme il a été dit plus haut. Dans notre expérience, la tension du chloral anhydre était de 200^{mm}. Dans ces conditions, l'hydrate de chloral ne se décompose plus ni ne se volatilise. *Le niveau du mercure ne change pas, quelle que soit la quantité d'hydrate introduite.* »

MM. Moitessier et Engel ont indiqué quelques autres expériences de vérification qu'ils ont interprétées comme la précédente, en admettant

(1) MOITESSIER et ENGEL, *Sur les lois de la dissociation* (Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 861; 1879).

que, dans la vapeur du chloral anhydre à une tension suffisante, l'hydrate de chloral ne pouvait ni se vaporiser, ni se dissocier.

M. Isambert a retrouvé des faits du même genre dans l'étude de la dissociation du cyanhydrate d'ammoniaque ⁽¹⁾ et les a examinés avec le plus grand soin. Voici les résultats principaux de ces recherches :

Le cyanhydrate d'ammoniaque, placé dans une enceinte vide, émet des vapeurs que l'on est conduit à envisager comme un mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac. En présence d'un excès de gaz ammoniac, la tension de ces vapeurs varie conformément aux lois qui ont été découvertes par M. Naumann et par M. Hortsman, et dont les idées introduites en Thermodynamique par M. Gibbs fournissent si aisément la démonstration.

Lorsqu'on met du cyanhydrate d'ammoniaque en présence d'un excès d'acide cyanhydrique gazeux, la dissociation du sel peut faire prendre à la tension de ce dernier gaz une valeur assez grande pour que ce gaz se condense en partie. Le liquide ainsi formé peut naturellement dissoudre du gaz ammoniac et du cyanhydrate d'ammoniaque. Les choses étant dans cet état, on observe que la pression totale exercée par le mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac est indépendante de la quantité plus ou moins grande d'acide cyanhydrique et de cyanhydrate formés, pourvu qu'il y ait assez de matière pour saturer l'espace; de plus, cette pression totale est, dans tous les cas, exactement égale à la tension de vapeur saturée de l'acide cyanhydrique pur.

Voici, par exemple, quelques nombres cités par M. Isambert :

Températures.	Tensions		
	de AzH ³ CAz seul.	de HC Az seul.	du mélange AzH ³ CAz + HC Az.
	mm	mm	mm
7,4.....	176,7	365,7	365,7
9,2.....	196,0	408,5	410,0
9,4.....	204,9	394,7	394,7
10,2.....	214	426,6	428,2
11,4.....	235,5	443,2	443,2
15,7.....	300,5	525,5	526,1

⁽¹⁾ ISAMBERT, *Sur le bisulfhydrate et le cyanhydrate d'ammoniaque* (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 958; 1882). — *Sur le cyanhydrate d'ammoniaque* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXVIII, p. 332; 1883).

MM. Moitessier et Engel avaient interprété les faits qu'ils avaient observés dans l'étude de l'hydrate de chloral, en admettant que l'hydrate de chloral devenait incapable de se vaporiser ou de se dissocier en présence d'un excès de chloral anhydre. M. Isambert s'est demandé si les résultats qu'il avait obtenus étaient susceptibles d'une semblable interprétation. Fallait-il admettre que le cyanhydrate d'ammoniaque devenait incapable de se vaporiser ou de se dissocier en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, et que les vapeurs dont il avait mesuré la tension étaient exclusivement des vapeurs d'acide cyanhydrique? Par l'action de l'acide chlorhydrique sur ces vapeurs d'une part, par leur analyse d'autre part, M. Isambert a montré que ces vapeurs étaient formées par un mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac. Le phénomène en question est donc entièrement semblable au phénomène que présente la vaporisation d'un mélange d'éther et d'eau. On peut lui appliquer des considérations théoriques analogues.

Nous adopterons les notations suivantes :

Le volume du mélange gazeux sera représenté par V , sa pression totale par P ; cette pression P sera la somme de la pression p_A qu'exercerait le poids μ_A d'acide cyanhydrique que renferme le mélange gazeux s'il occupait seul le volume V , et de la pression p_B qu'exercerait le poids μ_B de gaz ammoniac que renferme le mélange gazeux s'il occupait seul le volume V .

Soit $\Phi_A(p_A, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante p_A , à la température T , de 1^{kg} d'acide cyanhydrique gazeux. Soit $\Phi_B(p_B, T)$ le potentiel thermodynamique, sous la pression p_B , à la température T , de 1^{kg} de gaz ammoniac. Le potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , à la température T , a pour valeur

$$\mu_A \Phi_A(p_A, T) + \mu_B \Phi_B(p_B, T),$$

et, d'après le raisonnement exposé au § I, ses dérivées partielles, par rapport à μ_A et μ_B , sont $\Phi_A(p_A, T)$ et $\Phi_B(p_B, T)$.

Le mélange liquide renferme un poids m_A d'acide cyanhydrique liquide, un poids m_B de gaz ammoniac en dissolution, un poids m_C de cyanhydrate d'ammoniaque en dissolution. Soit Ψ le potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , à la température T , de ce mé-

lange liquide, et posons

$$(54) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial m_A} = F_A, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial m_B} = F_B, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial m_C} = F_C;$$

nous aurons

$$\Psi = m_A F_A + m_B F_B + m_C F_C.$$

Supposons enfin que le système renferme un poids q de cyanhydrate d'ammoniaque solide, et désignons par Θ le potentiel thermodynamique, sous la pression constante P , à la température T , de 1^{kg} de cyanhydrate d'ammoniaque solide. Le potentiel thermodynamique du système, sous la pression constante P , à la température T , aura pour valeur

$$(55) \quad \Phi = m_A F_A + m_B F_B + m_C F_C + \mu_A \Phi_A(p_A, T) + \mu_B \Phi_B(p_B, T) + q\Theta.$$

On obtient les conditions d'équilibre en exprimant que toute modification virtuelle qui laisse constantes la température et la pression laisse aussi constante la quantité Φ .

Si l'on choisit comme modification virtuelle la vaporisation d'une quantité infiniment petite d'acide cyanhydrique ou d'ammoniaque en dissolution, on obtient les conditions

$$(56) \quad \begin{cases} F_A = \Phi_A(p_A, T), \\ F_B = \Phi_B(p_B, T). \end{cases}$$

Si l'on suppose qu'une quantité infiniment petite de cyanhydrate d'ammoniaque dissous se transforme en acide cyanhydrique liquide et en gaz ammoniac dissous, on obtient, en désignant par ϖ_A le poids moléculaire de l'acide cyanhydrique et par ϖ_B le poids moléculaire de l'ammoniaque, la condition suivante :

$$(57) \quad \varpi_A F_A + \varpi_B F_B = (\varpi_A + \varpi_B) F_C.$$

Si l'on suppose qu'une quantité infiniment petite de cyanhydrate d'ammoniaque dissous se décompose en gaz ammoniac et acide cyanhydrique gazeux, on trouve la condition

$$(58) \quad \varpi_A \Phi_A(p_A, T) + \varpi_B \Phi_B(p_B, T) = (\varpi_A + \varpi_B) F_C,$$

condition qui est réalisée si les conditions (56) et (67) le sont.

Si le système ne renferme pas de cyanhydrate d'ammoniaque solide,

on ne peut lui imposer aucune modification virtuelle distincte des précédentes; on ne peut donc obtenir d'autre condition d'équilibre que les précédentes. Mais, si le système renferme du cyanhydrate d'ammoniaque solide, de nouvelles modifications virtuelles fourniront de nouvelles conditions d'équilibre.

En supposant qu'un poids infiniment petit de cyanhydrate d'ammoniaque se dissolvent, on obtiendra la condition

$$(59) \quad \Theta = F_C.$$

En supposant qu'une quantité infiniment petite de cyanhydrate d'ammoniaque solide se décompose en acide cyanhydrique liquide et gaz ammoniac dissous, on obtiendra la condition

$$(60) \quad \varpi_A F_A + \varpi_B F_B = (\varpi_A + \varpi_B) \Theta.$$

Enfin, en supposant qu'une quantité infiniment petite de cyanhydrate d'ammoniaque solide se décompose en acide cyanhydrique gazeux et gaz ammoniac, on obtiendra la condition

$$(61) \quad \varpi_A \Phi_A(p_A, T) + \varpi_B \Phi_B(p_B, T) = (\varpi_A + \varpi_B) \Theta.$$

Les égalités (60) et (61) sont des conséquences des égalités (56), (57) et (59); celles-ci représentent les seules conditions d'équilibre distinctes.

Le poids total \mathfrak{N}_A d'acide cyanhydrique libre ou combiné que renferme le système est constant; il en est de même du poids total \mathfrak{N}_B d'ammoniaque libre ou combinée. En exprimant ces conditions, nous complétons le système des six relations

$$(62) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_A = \Phi_A(p_A, T), \\ F_B = \Phi_B(p_B, T), \\ \varpi_A F_A + \varpi_B F_B = (\varpi_A + \varpi_B) F_C, \\ \Theta = F_C, \\ m_A + \mu_A + \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} (m_C + q) = \mathfrak{N}_A, \\ m_B + \mu_B + \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} (m_C + q) = \mathfrak{N}_B, \end{array} \right.$$

par lesquelles sont déterminées les valeurs que prennent, dans l'état d'équilibre, les six inconnues m_A , m_B , m_C , μ_A , μ_B , q .

Lorsque le système ne renferme pas de cyanhydrate d'ammoniaque solide, le nombre des inconnues se réduit à cinq, puisque $q = 0$, et l'on a, pour les déterminer, les cinq relations

$$(63) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_A = \Phi_A(p_A, T), \\ F_B = \Phi_B(p_B, T), \\ \varpi_A F_A + \varpi_B F_B = (\varpi_A + \varpi_B) F_C, \\ m_A + \mu_A + \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} m_C = \mathfrak{N}_A, \\ m_B + \mu_B + \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} m_C = \mathfrak{N}_B. \end{array} \right.$$

C'est dans ce dernier cas que nous allons tout d'abord nous placer.

Nous allons chercher comment varient p_A et p_B lorsqu'on passe d'un système défini par certaines valeurs de \mathfrak{N}_A et \mathfrak{N}_B à un autre système défini par d'autres valeurs des mêmes quantités.

Soit v_A le volume spécifique de l'acide cyanhydrique gazeux sous la pression p_A à la température T ; soit v_B le volume spécifique du gaz ammoniac, sous la pression p_B , à la température T . Les deux premières équations (63) nous donnent les relations

$$(64) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial F_A}{\partial m_A} = v_A \frac{\partial p_A}{\partial m_A}, & \frac{\partial F_B}{\partial m_A} = v_B \frac{\partial p_B}{\partial m_A}, \\ \frac{\partial F_A}{\partial m_B} = v_A \frac{\partial p_A}{\partial m_B}, & \frac{\partial F_B}{\partial m_B} = v_B \frac{\partial p_B}{\partial m_B}, \\ \frac{\partial F_A}{\partial m_C} = v_A \frac{\partial p_A}{\partial m_C}, & \frac{\partial F_B}{\partial m_C} = v_B \frac{\partial p_B}{\partial m_C}. \end{array} \right.$$

Mais, en désignant par R une constante qui est la même pour tous les gaz, on a

$$(65) \quad p_A v_A = \frac{RT}{\varpi_A}, \quad p_B v_B = \frac{RT}{\varpi_B}.$$

Les égalités (64) peuvent donc aussi s'écrire

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{p_A} \frac{\partial p_A}{\partial m_A} = \frac{\varpi_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_A}, & \frac{1}{p_B} \frac{\partial p_B}{\partial m_A} = \frac{\varpi_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_A}, \\ \frac{1}{p_A} \frac{\partial p_A}{\partial m_B} = \frac{\varpi_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_B}, & \frac{1}{p_B} \frac{\partial p_B}{\partial m_B} = \frac{\varpi_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_B}, \\ \frac{1}{p_A} \frac{\partial p_A}{\partial m_C} = \frac{\varpi_A}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_C}, & \frac{1}{p_B} \frac{\partial p_B}{\partial m_C} = \frac{\varpi_B}{RT} \frac{\partial F_B}{\partial m_C}. \end{array} \right.$$

Passons d'un système dans lequel les paramètres ϖ_A, ϖ_B ont les valeurs ϖ_A, ϖ_B , à un autre système dans lequel ces paramètres aient pour valeur $\varpi_A + d\varpi_A, \varpi_B + d\varpi_B$. Dans ce nouveau système, m_A, m_B, m_C ont des valeurs $m_A + dm_A, m_B + dm_B, m_C + dm_C$. La pression p_A devient $p_A + dp_A$; la pression p_B devient $p_B + dp_B$. On a

$$\begin{aligned} dp_A &= \frac{\partial p_A}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial p_A}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial p_A}{\partial m_C} dm_C, \\ dp_B &= \frac{\partial p_B}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial p_B}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial p_B}{\partial m_C} dm_C \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (66),

$$(67) \quad \begin{cases} dp_A = \frac{\varpi_A p_A}{RT} \left(\frac{\partial F_A}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} dm_C \right), \\ dp_B = \frac{\varpi_B p_B}{RT} \left(\frac{\partial F_B}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_B}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_B}{\partial m_C} dm_C \right). \end{cases}$$

D'après l'observation de M. Isambert, la pression totale ne varie pas. On a donc

$$(68) \quad dp_A + dp_B = 0$$

ou bien, d'après les égalités (67),

$$(69) \quad \begin{cases} \frac{\varpi_A p_A}{RT} \left(\frac{\partial F_A}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} dm_C \right) \\ + \frac{\varpi_B p_B}{RT} \left(\frac{\partial F_B}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_B}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_B}{\partial m_C} dm_C \right) = 0. \end{cases}$$

D'autre part, les quantités F_A, F_B, F_C sont des fonctions homogènes et du degré 0 des variables m_A, m_B, m_C . On a donc, en vertu du théorème d'Euler sur les fonctions homogènes, les égalités suivantes

$$(70) \quad \begin{cases} m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + m_C \frac{\partial F_A}{\partial m_C} = 0, \\ m_A \frac{\partial F_B}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} + m_C \frac{\partial F_B}{\partial m_C} = 0, \\ m_A \frac{\partial F_C}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_C}{\partial m_B} + m_C \frac{\partial F_C}{\partial m_C} = 0, \end{cases}$$

ce qui, en vertu de la définition des fonctions F_A, F_B, F_C , donnée par

les égalités (54), peut s'écrire

$$(71) \quad \begin{cases} m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} + m_C \frac{\partial F_C}{\partial m_A} = 0, \\ m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} + m_C \frac{\partial F_C}{\partial m_B} = 0, \\ m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} + m_C \frac{\partial F_C}{\partial m_C} = 0, \end{cases}$$

Multiplions les deux membres de la première égalité (71) par dm_A , les deux membres de la deuxième par dm_B , les deux membres de la troisième par dm_C et ajoutons membre à membre les résultats obtenus. Nous aurons

$$(72) \quad \begin{cases} m_A \left(\frac{\partial F_A}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} dm_C \right) \\ + m_B \left(\frac{\partial F_B}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_B}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_B}{\partial m_C} dm_C \right) \\ + m_C \left(\frac{\partial F_C}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_C}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_C}{\partial m_C} dm_C \right) = 0. \end{cases}$$

Mais les quantités $m_A + dm_A$, $m_B + dm_B$, $m_C + dm_C$ doivent, comme les quantités m_A , m_B , m_C , vérifier la troisième égalité (63); on a donc

$$(73) \quad \begin{cases} \varpi_A \left(\frac{\partial F_A}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} dm_C \right) \\ + \varpi_B \left(\frac{\partial F_B}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_B}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_B}{\partial m_C} dm_C \right) \\ - (\varpi_A + \varpi_B) \left(\frac{\partial F_C}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_C}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_C}{\partial m_C} dm_C \right) = 0. \end{cases}$$

Si l'on tient compte de cette égalité (73), l'égalité (72) devient

$$(74) \quad \begin{cases} \left(m_A + \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} m_C \right) \left(\frac{\partial F_A}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} dm_C \right) \\ + \left(m_B + \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} m_C \right) \left(\frac{\partial F_B}{\partial m_A} dm_A + \frac{\partial F_B}{\partial m_B} dm_B + \frac{\partial F_B}{\partial m_C} dm_C \right) = 0. \end{cases}$$

La comparaison de cette égalité (74) à l'égalité (59) donne la relation

$$(76) \quad \frac{\varpi_A p_A}{\varpi_B p_B} = \frac{m_A + \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} m_C}{m_B + \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} m_C}.$$

Remarquons maintenant que l'on a

$$\mu_A = \frac{V}{c_A}, \quad \mu_B = \frac{V}{c_B},$$

égalités qui, en vertu des égalités (65), peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} \mu_A &= \frac{V}{RT} \varpi_A p_A, \\ \mu_B &= \frac{V}{RT} \varpi_B p_B \end{aligned}$$

et nous verrons sans peine que l'égalité (75) peut s'écrire

$$(76) \quad \frac{\mu_A}{\mu_B} = \frac{m_A + \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} m_C}{m_B + \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} m_C}$$

et s'énoncer de la manière suivante :

Le rapport du poids d'acide cyanhydrique au poids de gaz ammoniac dans le mélange gazeux est égal au rapport qui existe entre le poids d'acide cyanhydrique, libre ou combiné, que renferme le mélange liquide, et le poids d'ammoniaque, libre ou combinée, que renferme le même mélange.

On retrouve ainsi la même propriété que pour les mélanges liquides exempts de réactions chimiques et soumis à la loi de Regnault.

Nous avons supposé jusqu'ici que le poids du cyanhydrate d'ammoniaque présent dans le système était assez faible pour pouvoir se dissoudre en entier dans l'acide cyanhydrique liquide. Si nous augmentons la quantité de sel que renferme le système, il arrivera un moment où l'acide cyanhydrique liquide sera saturé et où le cyanhydrate d'ammoniaque se séparera à l'état solide. A partir de ce moment, l'état d'équilibre du système sera déterminé par les équations (62). A une température donnée, la dissolution aura une composition invariable. Les pressions p_A , p_B auront alors des valeurs invariables si la température ne change pas. Quelles seront ces valeurs?

Entre ces valeurs, nous aurons une première relation donnée par l'expérience de M. Isambert ; c'est la relation

$$(77) \quad p_A + p_B = P,$$

P étant la tension de vapeur saturée de l'acide cyanhydrique seul. Mais, de plus, entre p_A et p_B , nous pouvons établir une autre relation qui doit avoir lieu lors même que la précédente n'existerait pas.

En effet, parmi les équations (62), nous trouvons les suivantes :

$$\begin{aligned} F_A &= \Phi_A(p_A, T), \\ F_B &= \Phi_B(p_B, T), \\ \varpi_A F_A + \varpi_B F_B &= (\varpi_A + \varpi_B) F_C, \\ F_C &= \Theta. \end{aligned}$$

Nous en déduisons aisément l'égalité

$$(78) \quad \varpi_A \Phi_A(p_A, T) + \varpi_B \Phi_B(p_B, T) = (\varpi_A + \varpi_B) \Theta.$$

Le cyanhydrate d'ammoniaque étant formé par une combinaison à volumes égaux d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, il est aisé de prouver (1) que la relation précédente (78) peut se mettre sous la forme

$$(79) \quad p_A p_B = f(T),$$

$f(T)$ étant une fonction de la température seule.

Il est aisé de trouver la signification de cette fonction. Supposons que le cyanhydrate d'ammoniaque solide se dissocie dans le vide. Sa tension atteindra, à la température T , une certaine valeur Π . Les deux pressions p_A et p_B seront alors égales entre elles et égales à $\frac{\Pi}{2}$. Nous aurons donc

$$f(T) = \frac{\Pi^2}{4}.$$

Pour adopter les relations de M. Isambert, nous poserons

$$\begin{aligned} p_B &= x, \\ p_A &= f + x. \end{aligned}$$

L'égalité (79) deviendra alors

$$(80) \quad x(f + x) = \frac{\Pi^2}{4}.$$

(1) P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 77 et suiv.

L'expérience confirme-t-elle cette égalité?

« ... En poussant l'expérience plus loin, dit M. Isambert ⁽¹⁾, j'ai analysé le gaz contenu dans un de mes tubes barométriques, en le faisant passer par aspiration dans un tube gradué.

» La tension de l'acide cyanhydrique, soit seul, soit en présence du cyanhydrate d'ammoniaque, étant de 414^{mm}, j'ai trouvé 59^{mm} pour la tension de vapeur du cyanhydrate et 355^{mm} pour l'acide cyanhydrique en excès. Le cyanhydrate, dans le vide, avait une tension maximum de 235^{mm}. La formule

$$x(f+x) = \frac{P^2}{4}$$

donnerait $x = 35^{\text{mm}}$; l'expérience donne $x = 29^{\text{mm}}, 5$.

» Ainsi, la loi qui résulte de mes expériences sur le sulfhydrate d'ammoniaque s'applique encore d'une manière très approchée, si l'on tient compte des difficultés et des incertitudes des mesures, même dans le cas où le phénomène semble représenté par la loi de MM. Engel et Moitessier. »

M. Isambert a observé des faits du même genre sur le sulfhydrate de diéthylamine ⁽²⁾. Ici une particularité se présente, sur laquelle il est nécessaire d'appeler l'attention :

« J'ai préparé, dit M. Isambert, le sulfhydrate de diéthylamine par la combinaison directe, dans des tubes barométriques, de l'acide et de la base; la combinaison donne immédiatement, même en présence d'un excès de diéthylamine, le sulfhydrate blanc cristallisé. La tension maximum de vapeur de ce composé est de 150^{mm} vers 10° et va en croissant à la manière ordinaire avec la température. Dans les mêmes conditions, la diéthylamine possède seulement une tension de 120^{mm}, et le sulfhydrate solide, en présence d'un excès de diéthylamine, donne la même tension de 120^{mm}. Cette égalité a persisté invariablement à toutes les températures entre 6° et 22°, quelles que fussent les quantités relatives de sulfhydrate solide et de base liquide. La loi est donc la

⁽¹⁾ ISAMBERT, *Sur le cyanhydrate d'ammoniaque* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXVIII, p. 332; 1883).

⁽²⁾ ISAMBERT, *Sur les tensions de vapeur des sulfhydrates d'éthylamine et de diéthylamine* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 708).

même que pour le cyanhydrate d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique. »

Si l'on désigne par p_A la tension partielle de la vapeur de diéthylamine; par p_B la tension partielle de l'acide sulfhydrique; par $\Phi_A(p_A, T)$ le potentiel de 1^{kg} de vapeur de diéthylamine, sous la pression p_A , à la température T ; par $\Phi_B(p_B, T)$ le potentiel de 1^{kg} d'acide sulfhydrique, sous la pression p_B , à la température T ; par Θ le potentiel de 1^{kg} de sulfhydrate de diéthylamine solide; par ϖ_A le poids moléculaire de la diéthylamine; par ϖ_B le poids moléculaire de l'acide sulfhydrique; si l'on remarque enfin que le sulfhydrate de diéthylamine est formé par l'union d'une molécule d'acide sulfhydrique et de deux molécules de diéthylamine, on aura la condition d'équilibre

$$(2\varpi_A + \varpi_B)\Theta = 2\varpi_A\Phi_A(p_A, T) + \varpi_B\Phi_B(p_B, T),$$

qui peut aussi s'écrire

$$p_A^2 p_B = f(T).$$

Le produit $p_A^2 p_B$ étant constant à une température donnée, la tension $(p_A + p_B)$ du mélange gazeux atteint, à une température donnée, sa valeur minima, lorsqu'on a

$$p_A = 2p_B.$$

C'est ce qui a précisément lieu lorsque le sulfhydrate se dissocie dans le vide. Donc, dans quelques conditions qu'on place le sulfhydrate solide, le mélange gazeux ne peut avoir une tension inférieure à celle qu'il possède dans le cas particulier où le sulfhydrate se dissocie dans le vide. Cette conclusion étant en contradiction avec les résultats expérimentaux obtenus par M. Isambert, il faut en conclure que les expériences présentent quelque complication restée inaperçue. Nous nous contentons de signaler l'existence de cette complication, sans chercher à en déterminer la nature.

V. — Étude thermique des phénomènes précédents.

Nous allons maintenant étudier la chaleur dégagée dans le mélange de l'acide cyanhydrique avec l'ammoniaque, comme nous avons étudié la chaleur dégagée par l'effet du mélange de l'éther avec l'eau. Nous

commencerons par laisser de côté cette particularité que présente la tension de vapeur du mélange d'être égale à la tension de vapeur de l'acide cyanhydrique pur, afin d'obtenir des formules entièrement générales. Nous verrons ensuite ce que deviennent ces formules dans le cas particulier qui est présenté par le mélange d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque.

Étudions tout d'abord le cas où le poids de cyanhydrate d'ammoniaque que renferme le système est assez faible pour être en entier dissous et commençons par répondre à la question suivante : Comment se modifie la composition du liquide lorsqu'on y ajoute un poids infiniment petit de l'un des trois corps : acide cyanhydrique, ammoniaque, cyanhydrate d'ammoniaque, qui entrent dans sa composition?

Ajoutons au système un poids dM_A d'acide cyanhydrique; l'équilibre qui existait au sein du mélange liquide est rompu. Une dissociation infiniment petite se produit. Les poids m_A , m_B , m_C croissent de dm_A , dm_B , dm_C . D'ailleurs les poids $m_A + dm_A$, $m_B + dm_B$, $m_C + dm_C$ doivent, comme les poids m_A , m_B , m_C , vérifier l'équation (57),

$$\varpi_A F_A + \varpi_B F_B - (\varpi_A + \varpi_B) F_C = 0.$$

On doit donc avoir

$$(81) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] dm_A \\ & + \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_B} \right] dm_B \\ & + \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \right] dm_C = 0. \end{aligned} \right.$$

D'ailleurs les lois des combinaisons chimiques donnent

$$(82) \quad \frac{dm_A - dM_A}{\varpi_A} = \frac{dm_B}{\varpi_B} = -\frac{dm_C}{\varpi_A + \varpi_B}.$$

Si l'on pose, pour abrégér,

$$(83) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta &= \varpi_A \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] \\ &+ \varpi_B \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_B} \right] \\ &- (\varpi_A + \varpi_B) \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \right], \end{aligned} \right.$$

on aura

$$(84) \quad \begin{cases} dm_A = dM_A - \frac{\varpi_A}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] dM_A, \\ dm_B = -\frac{\varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] dM_A, \\ dm_C = \frac{\varpi_A + \varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] dM_A. \end{cases}$$

Ajoutons de même au mélange liquide un poids dM_B d'ammoniaque. Pour trouver dm_A , dm_B , dm_C , nous aurons à faire usage de l'égalité (81), et, au lieu des égalités (82), des égalités

$$(85) \quad \frac{dM_B - dm_B}{\varpi_B} = -\frac{dm_A}{\varpi_A} = \frac{dm_C}{\varpi_A + \varpi_B},$$

ce qui nous donnera

$$(86) \quad \begin{cases} dm_A = -\frac{\varpi_A}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_B} \right] dM_B, \\ dm_B = dM_B - \frac{\varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_B} \right] dM_B, \\ dm_C = \frac{\varpi_A + \varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_B} \right] dM_B. \end{cases}$$

Enfin ajoutons au mélange liquide un poids dM_C de cyanhydrate d'ammoniaque. Nous aurons

$$(87) \quad \frac{dm_A}{\varpi_A} = \frac{dm_B}{\varpi_B} = \frac{dM_C - dm_C}{\varpi_A + \varpi_B},$$

ce qui nous donnera

$$(88) \quad \begin{cases} dm_A = -\frac{\varpi_A}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \right] dM_C, \\ dm_B = -\frac{\varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \right] dM_C, \\ dm_C = dM_C + \frac{\varpi_A + \varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \right] dM_C. \end{cases}$$

Le premier problème étant résolu, abordons maintenant celui-ci : Le liquide renfermant un poids m_A d'acide cyanhydrique, un poids m_B d'ammoniaque et un poids m_C de cyanhydrate d'ammoniaque, à la

température T , un poids dm_c de cyanhydrate d'ammoniaque prend naissance dans ce liquide. Ce phénomène est accompagné du dégagement d'une quantité de chaleur $L dm_c$. Quelle est la valeur de L ?

Si Φ désigne le potentiel thermodynamique du système, nous savons que l'on a

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

d désignant la variation que subit la quantité entre parenthèses par l'effet de la modification que nous étudions.

On a ici

$$\Phi = m_A F_A + m_B F_B + m_C F_C,$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} d\Phi &= F_A dm_A + F_B dm_B + F_C dm_C, \\ d\left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) &= T \left(\frac{\partial F_A}{\partial T} dm_A + \frac{\partial F_B}{\partial T} dm_B + \frac{\partial F_C}{\partial T} dm_C \right). \end{aligned}$$

D'ailleurs, la composition centésimale du liquide n'ayant pas varié, on a

$$\begin{aligned} dm_A &= -\frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} dm_C, \\ dm_B &= -\frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} dm_C. \end{aligned}$$

On a donc, tout calcul fait,

$$L = -\frac{A}{\varpi_A + \varpi_B} \left\{ (\varpi_A + \varpi_B) F_C - \varpi_A F_A - \varpi_B F_B - T \left[(\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial T} - \varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial T} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial T} \right] \right\}$$

Mais le liquide étant supposé tout d'abord en équilibre, on a, en vertu de l'égalité (57),

$$(\varpi_A + \varpi_B) F_C - \varpi_A F_A - \varpi_B F_B = 0.$$

On a donc

$$(89) \quad L = \frac{AT}{\varpi_A + \varpi_B} \left[(\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial T} - \varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial T} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial T} \right].$$

Cette expression de L peut être mise sous une autre forme qui, bien que moins simple en apparence, nous sera cependant plus utile. Soient m_A , m_B , m_C les poids d'acide cyanhydrique, d'ammoniaque, de cyanhydrate d'ammoniaque que renferme le liquide, à la tempéra-

ture T , au moment où l'équilibre est établi, de telle sorte qu'aucune dissociation ni combinaison n'ait lieu dans l'intérieur du liquide. Si l'on chauffe ce liquide à la température $T + dT$, il ne sera plus en équilibre. Une réaction infiniment petite se produira et les poids m_A , m_B , m_C prendront les nouvelles valeurs $m_A + \frac{dm_A}{dT} dT$, $m_B + \frac{dm_B}{dT} dT$, $m_C + \frac{dm_C}{dT} dT$. Ces nouvelles valeurs doivent, comme les premières, vérifier l'égalité (57)

$$\varpi_A F_A + \varpi_B F_B - (\varpi_A + \varpi_B) F_C = 0.$$

On a donc

$$\begin{aligned} & (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial T} - \varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial T} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial T} \\ & - \varpi_A \left(\frac{\partial F_A}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right) \\ & - \varpi_B \left(\frac{\partial F_B}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial F_B}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial F_B}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right) \\ & + (\varpi_A + \varpi_B) \left(\frac{\partial F_C}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial F_C}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right) = 0. \end{aligned}$$

Mais on a

$$\begin{aligned} \frac{dm_A}{dT} &= - \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{dm_C}{dT}, \\ \frac{dm_B}{dT} &= - \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{dm_C}{dT}. \end{aligned}$$

Si l'on remplace $\frac{dm_A}{dT}$ et $\frac{dm_B}{dT}$ par ces valeurs et si l'on se souvient de la définition de la quantité Δ , donnée par l'égalité (83), on voit sans peine que l'égalité précédente devient

$$(90) \quad (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial T} - \varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial T} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial T} = - \frac{\Delta}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{dm_C}{dT}.$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (89) devient

$$(91) \quad L = - AT \frac{\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT}.$$

Voici un troisième problème dont nous allons maintenant chercher

la solution. Au sein d'un liquide qui renferme des poids m_A , m_B , m_C d'acide cyanhydrique, d'ammoniaque, de cyanhydrate d'ammoniaque, on laisse tomber un poids infiniment petit de l'un des corps composants. Ce corps commence par s'y mélanger; puis, la composition du liquide n'étant plus celle qui correspond à l'équilibre, une réaction élémentaire se produit au sein du liquide. Cherchons la quantité de chaleur dégagée par le phénomène du mélange, avant que la réaction ait commencé à se produire.

Supposons en premier lieu que le poids ajouté au mélange liquide soit un poids dM_A d'acide cyanhydrique pur et liquide. Soit $\lambda_A dM_A$ la quantité de chaleur dégagée. Envisageons un système renfermant d'une part un poids \varkappa_A d'acide cyanhydrique liquide à l'état de pureté, d'autre part un mélange renfermant un poids m_A d'acide cyanhydrique, un poids m_B d'ammoniaque, un poids m_C de cyanhydrate d'ammoniaque. Si l'on désigne par Ψ_A le potentiel thermodynamique de \varkappa_A d'acide cyanhydrique pur, le potentiel du système sera

$$\Phi = \varkappa_A \Psi_A + m_A F_A + m_B F_B + m_C F_C$$

et nous aurons

$$\lambda_A dM_A = -A d\left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right),$$

d désignant la variation que subit la quantité entre parenthèses lorsque le poids dM_A d'acide cyanhydrique passe du sein de \varkappa_A au sein du mélange liquide. Comme on a

$$d\Phi = (F_A - \Psi_A) dM_A,$$

on a évidemment

$$(92) \quad \lambda_A = -A \left[(F_A - \Psi_A) - T \frac{\partial (F_A - \Psi_A)}{\partial T} \right].$$

Supposons que, m_A étant maintenu constant, on fasse varier m_B et m_C . F_A serait une fonction de m_B et de m_C . Pour $m_B = 0$, $m_C = 0$, cette fonction se réduit à Ψ_A . Cela posé, envisageons la fonction de m_B , m_C ,

$$(93) \quad \mathcal{F} = (F_A - \Psi_A) - T \frac{\partial (F_A - \Psi_A)}{\partial T}.$$

On a

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_B} = \frac{\partial F_A}{\partial m_B} - T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F_A}{\partial m_B},$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_C} = \frac{\partial F_A}{\partial m_C} - T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F_A}{\partial m_C},$$

ce qui peut s'écrire, en vertu des égalités (66),

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_B} = \frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p_A}{\partial m_B} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p_A}{\partial m_B} \right),$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_C} = \frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p_A}{\partial m_C} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p_A}{\partial m_C} \right)$$

ou bien, en simplifiant,

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_B} = - \frac{\partial}{\partial m_B} \left(\frac{RT^2}{\varpi_A} \frac{\partial \log p_A}{\partial T} \right),$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_C} = - \frac{\partial}{\partial m_C} \left(\frac{RT^2}{\varpi_A} \frac{\partial \log p_A}{\partial T} \right).$$

Les deux fonctions \mathcal{F} et $-\frac{RT^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log p_A$, ayant les mêmes dérivées partielles par rapport à m_B et m_C , ne diffèrent que par une quantité indépendante de m_B et de m_C ; or, pour $m_B = 0$ et $m_C = 0$, \mathcal{F} s'annule, tandis que la seconde fonction devient $-\frac{RT^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log P_A$, P_A étant la tension de vapeur saturée de l'acide cyanhydrique pur. On a donc

$$\mathcal{F} = - \frac{RT^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right)$$

ou, en se reportant aux égalités (91) et (92),

$$(94) \quad \lambda_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right).$$

De même, le mélange d'un poids dM_B d'ammoniaque liquide (en supposant, ce qui ne serait pas réalisé dans le cas particulier que nous avons choisi pour exemple, que l'ammoniaque liquide puisse exister sous des pressions voisines de celle qui s'exerce sur le système) déga-

gerait une quantité de chaleur $\lambda_B dM_B$, λ_B étant donné par la formule

$$(95) \quad \lambda_B = \frac{ART^2}{\varpi_B} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_B}{P_B} \right).$$

Supposons enfin que nous mélangerions au liquide un poids dM_C de cyanhydrate d'ammoniaque. La quantité de chaleur dégagée, $\lambda_C dM_C$, sera donnée par l'égalité

$$\lambda_C = -A \left[(F_C - \Theta) - T \frac{\partial}{\partial T} (F_C - \Theta) \right],$$

Θ désignant, comme dans tout ce qui précède, le potentiel d'un kilogramme de cyanhydrate d'ammoniaque solide.

Remarquons maintenant que nous avons

$$(\varpi_A + \varpi_B)F_C - \varpi_A F_A - \varpi_B F_B = 0,$$

égalité dont nous déduisons l'égalité (90)

$$(\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial T} - \varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial T} - \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial T} = - \frac{\Delta}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{dm_C}{dT}.$$

Nous pouvons donc écrire

$$\lambda_C = -A \left[\left(\frac{\varpi_A F_A + \varpi_B F_B}{\varpi_A + \varpi_B} - \Theta \right) - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varpi_A F_A + \varpi_B F_B}{\varpi_A + \varpi_B} - \Theta \right) \right] - \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT}.$$

Supposons que, dans la dissolution, on fasse varier m_A , m_B , m_C , de manière que l'égalité

$$(\varpi_A + \varpi_B)F_C - \varpi_A F_A - \varpi_B F_B = 0$$

soit constamment satisfaite jusqu'au moment où la dissolution sera saturée de cyanhydrate d'ammoniaque. A ce moment, m_A , m_B , m_C auront pris des valeurs m'_A , m'_B , m'_C . F_A , F_B , F_C seront devenus F'_A , F'_B , F'_C . D'après les égalités (62), on doit avoir alors

$$F'_C = \Theta,$$

et par conséquent

$$\varpi_A F'_A + \varpi_B F'_B = (\varpi_A + \varpi_B) \Theta.$$

Supposons ensuite que nous chauffions de la température T à la température $T + dT$, en présence d'un excès de cyanhydrate d'ammoniaque solide, la dissolution saturée de ce sel. Les poids m'_A , m'_B , m'_C subiront des accroissements $\frac{dm'_A}{dT} dT$, $\frac{dm'_B}{dT} dT$, $\frac{dm'_C}{dT} dT$, qu'il ne nous est pas utile de calculer. Nous aurons

$$\begin{aligned} & \varpi_A \left(\frac{\partial F'_A}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial F'_A}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial F'_A}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} + \frac{\partial F'_A}{\partial T} \right) \\ & + \varpi_B \left(\frac{\partial F'_B}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial F'_B}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial F'_B}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} + \frac{\partial F'_B}{\partial T} \right) = (\varpi_A + \varpi_B) \frac{d\Theta}{dT}. \end{aligned}$$

Nous aurons donc

$$\begin{aligned} \lambda_C = & -A \left(\frac{\varpi_A F_A + \varpi_B F_B}{\varpi_A + \varpi_B} - \frac{\varpi_A F'_A + \varpi_B F'_B}{\varpi_A + \varpi_B} \right) \\ & + AT \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varpi_A F_A + \varpi_B F_B}{\varpi_A + \varpi_B} - \frac{\varpi_A F'_A + \varpi_B F'_B}{\varpi_A + \varpi_B} \right) \\ & - AT \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} \left(\frac{\partial F'_A}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial F'_A}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial F'_A}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} \right) \\ & - AT \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} \left(\frac{\partial F'_B}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial F'_B}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial F'_B}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} \right) - \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT}. \end{aligned}$$

Désignons par p'_A et p'_B les valeurs que prennent p_A et p_B lorsque m_A , m_B , m_C prennent les valeurs m'_A , m'_B , m'_C . Nous aurons évidemment, en vertu des égalités (66),

$$\frac{\varpi_A F_A + \varpi_B F_B}{\varpi_A + \varpi_B} - \frac{\varpi_A F'_A + \varpi_B F'_B}{\varpi_A + \varpi_B} = \frac{RT}{\varpi_A + \varpi_B} \log \left(\frac{p_A p_B}{p'_A p'_B} \right)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial F'_A}{\partial m'_A} &= \frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_A}, & \frac{\partial F'_B}{\partial m'_A} &= \frac{RT}{\varpi_B} \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_A}, \\ \frac{\partial F'_A}{\partial m'_B} &= \frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_B}, & \frac{\partial F'_B}{\partial m'_B} &= \frac{RT}{\varpi_B} \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_B}, \\ \frac{\partial F'_A}{\partial m'_C} &= \frac{RT}{\varpi_A} \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_C}, & \frac{\partial F'_B}{\partial m'_C} &= \frac{RT}{\varpi_B} \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_C}. \end{aligned}$$

On a donc, tout calcul fait,

$$\begin{aligned} \lambda_c = & \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A p_B}{p'_A p'_B} \right) \\ & - \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \left(\frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} + \frac{\partial \log p'_A}{\partial T} \right) \\ & - \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \left(\frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} + \frac{\partial \log p'_B}{\partial T} \right) \\ & - \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT}. \end{aligned}$$

D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent [égalités (79) et suiv.], lorsqu'un mélange d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique est chauffé en présence d'un excès de cyanhydrate d'ammoniaque solide, de manière que, pour chaque température, les conditions d'équilibre soient réalisées, on a constamment

$$p'_A p'_B = \frac{\Pi^2}{4},$$

Π étant la tension du mélange gazeux émis par le cyanhydrate d'ammoniaque solide lorsqu'on le chauffe à la température T dans une enceinte où l'on a fait le vide au préalable. On a donc

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial \log p'_A}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} + \frac{\partial \log p'_A}{\partial T} \\ & + \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_A} \frac{dm'_A}{dT} + \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_B} \frac{dm'_B}{dT} + \frac{\partial \log p'_B}{\partial m'_C} \frac{dm'_C}{dT} + \frac{\partial \log p'_B}{\partial T} = \frac{d \log \Pi^2}{dT} \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$(96) \quad \lambda_c = \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A p_B}{\Pi^2} \right) - \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT}.$$

Les diverses questions préliminaires que nous venons de résoudre vont maintenant nous permettre d'aborder les problèmes qui doivent faire l'objet du présent paragraphe.

Supposons que l'on verse dans le liquide un poids dM_A d'acide cyan-

hydrique. L'équilibre est troublé, une réaction infiniment petite a lieu dans le liquide. La composition de celui-ci, déterminée avant l'addition de l'acide cyanhydrique par certaines valeurs de m_A , m_B , m_C , correspond, après la réaction, aux valeurs $m_A + dm_A$, $m_B + dm_B$, $m_C + dm_C$ des mêmes variables. Une quantité de chaleur $\varrho_A dM_A$ est dégagée. Proposons-nous de calculer ϱ_A .

Pour cela, nous décomposerons la transformation en deux phases :

1° On ajoute au liquide un poids dM_A d'acide cyanhydrique qui s'y diffuse sans réaction chimique. La quantité de chaleur dégagée dans cette première phase a pour valeur

$$\lambda_A dM_A.$$

2° Au sein du liquide se produit une réaction chimique qui donne naissance à un poids dm_C de cyanhydrate d'ammoniaque. La quantité de chaleur dégagée dans cette deuxième phase a pour valeur

$$L dm_C.$$

On a donc

$$\varrho_A dM_A = \lambda_A dM_A + L dm_C.$$

λ_A est donné par l'égalité (94), L par l'égalité (91), dm_C par la troisième égalité (84). En vertu de ces diverses égalités, on a

$$\varrho_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_A}{P_A} - \frac{AT}{\varpi_A + \varpi_B} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] \frac{dm_C}{dT}.$$

Mais on a

$$\begin{aligned} & - \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_A} \right] \frac{dm_C}{dT} \\ & = (\varpi_A + \varpi_B) \left[\frac{\partial F_A}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial F_A}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial F_A}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right], \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (66),

$$= \frac{(\varpi_A + \varpi_B) RT}{\varpi_A} \left[\frac{\partial \log p_A}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial \log p_A}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial \log p_A}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right].$$

Posons

$$(97) \quad \frac{dp_A}{dT} = \frac{\partial p_A}{\partial T} + \frac{\partial p_A}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial p_A}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial p_A}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT}.$$

et nous aurons

$$(98) \quad \mathcal{L}_A = \frac{ART^2}{\varpi_A} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{p_A}{P_A} \right).$$

De même, l'addition au mélange d'un poids dM_B d'ammoniaque liquide dégagerait une quantité de chaleur $\mathcal{L}_B dM_B$, telle que

$$(99) \quad \mathcal{L}_B = \frac{ART^2}{\varpi_B} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{p_B}{P_B} \right).$$

Enfin dissolvons dans le mélange liquide un poids dM_C de cyanhydrate d'ammoniaque solide. Le mélange liquide, qui renfermait auparavant des poids m_A, m_B, m_C des corps composants, renferme, après cette opération, des poids $m_A + dm_A, m_B + dm_B, m_C + dm_C$ des mêmes corps. Une quantité de chaleur $\mathcal{L}_C dM_C$ est dégagée. Il est aisé de voir que l'on a

$$\mathcal{L}_C dM_C = \lambda_C dM_C + L(dm_C - dM_C).$$

λ_C est donné par l'égalité (96); L est donné par l'égalité (91); en vertu de la troisième égalité (88), on a

$$dm_C = dM_C + \frac{\varpi_A + \varpi_B}{\Delta} \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_C} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_C} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_C}{\partial m_C} \right] dM_C,$$

ou bien, en vertu de la définition de Δ ,

$$dm_C = \frac{1}{\Delta} \left\{ \begin{aligned} &\varpi_A \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_A}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_A}{\partial m_C} \right] \\ &+ \varpi_B \left[\varpi_A \frac{\partial F_B}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_B}{\partial m_C} \right] \end{aligned} \right\} dM_C.$$

On a donc

$$\lambda_C dM_C = \left[\frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{p_A p_B}{\Pi^2} \right) - \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT} \right] dM_C,$$

et

$$\begin{aligned}
 L(dm_C - dM_C) &= \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT} dM_C \\
 &\quad - \frac{AT}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \left\{ \varpi_A \left[\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_A}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_A}{\partial m_C} \right] \right. \\
 &\quad \left. + \varpi_B \left[\varpi_A \frac{\partial F_B}{\partial m_A} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} - (\varpi_A + \varpi_B) \frac{\partial F_B}{\partial m_C} \right] \right\} \frac{dm_C}{dT} dM_C \\
 &= \frac{AT\Delta}{(\varpi_A + \varpi_B)^2} \frac{dm_C}{dT} dM_C \\
 &\quad + \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \left[\left(\frac{\partial \log p_A}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial \log p_A}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial \log p_A}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{\partial \log p_B}{\partial m_A} \frac{dm_A}{dT} + \frac{\partial \log p_B}{\partial m_B} \frac{dm_B}{dT} + \frac{\partial \log p_B}{\partial m_C} \frac{dm_C}{dT} \right) \right] dM_C.
 \end{aligned}$$

On a donc, tout calcul fait,

$$(100) \quad L_C = \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{p_A p_B}{\Pi^2} \right).$$

Si, au lieu de considérer un corps formé, comme le cyanhydrate d'ammoniaque, par l'union de deux gaz à volumes égaux, nous avons étudié un corps formé par l'union d'un volume du gaz A avec k volumes du gaz B, nous aurions trouvé

$$(101) \quad L_C = \frac{ART^2}{\varpi_A + k\varpi_B} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{p_A p_B^k}{\Pi^{k+1}} \right).$$

Les égalités (98), (99), (100) et (101) représentent la formule de M. G. Kirchhoff étendue au cas d'un mélange de deux corps volatils susceptibles d'engendrer par leur combinaison un corps dissociable. Elles montrent combien est grande la généralité de la loi découverte par l'illustre physicien.

Appliquons maintenant ces relations générales aux corps qui présentent les particularités découvertes par M. Isambert dans l'étude du cyanhydrate d'ammoniaque.

Dans ce cas, la tension du mélange gazeux est constamment égale à la tension de vapeur de l'acide cyanhydrique pur :

$$p_A + p_B = P_A.$$

On a d'ailleurs

$$\mu_A = \frac{V}{v_A}, \quad \mu_B = \frac{V}{v_B},$$

ou bien, en vertu des égalités (65),

$$p_A = \frac{RT}{V} \frac{\mu_A}{\varpi_A}, \quad p_B = \frac{RT}{V} \frac{\mu_B}{\varpi_B}.$$

Enfin, en vertu de l'égalité (76), on a

$$\frac{\mu_A}{\mu_B} = \frac{m_A + \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} m_C}{m_B + \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} m_C} = K.$$

Ces diverses relations donnent

$$(102) \quad \begin{cases} p_A = \frac{\varpi_B}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{K}{1 + K} P_A, \\ p_B = \frac{\varpi_A}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{1}{1 + K} P_A. \end{cases}$$

La quantité K ne varie pas lorsqu'on fait varier la température du liquide sans faire varier sa composition élémentaire. On a donc

$$(103) \quad \frac{\partial \log p_A}{\partial T} = \frac{\partial \log p_B}{\partial T} = \frac{\partial \log P_A}{\partial T};$$

les égalités (98), (99), (100) et (101) deviennent

$$(104) \quad \xi_A = 0,$$

$$(105) \quad \xi_B = \frac{ART^2}{\varpi_B} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{P_A}{P_B} \right),$$

$$(106) \quad \xi_C = 2 \frac{ART^2}{\varpi_A + \varpi_B} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{P_A}{\Pi} \right),$$

$$(107) \quad \xi_C = (k + 1) \frac{ART^2}{\varpi_A + k\varpi_B} \frac{d}{dT} \log \left(\frac{P_A}{\Pi} \right),$$

et conduisent aux conséquences suivantes :

L'addition d'un certain poids d'acide cyanhydrique liquide à un mélange liquide formé d'acide cyanhydrique, d'ammoniaque et de cyanhy-

drate d'ammoniaque, et non saturé de ce dernier corps, ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

L'addition d'un certain poids d'ammoniaque supposée liquide mettrait en jeu une quantité de chaleur que l'on pourrait calculer d'après les Tables des tensions de vapeur de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.

La dissolution d'un certain poids de cyanhydrate d'ammoniaque solide met en jeu une quantité de chaleur que l'on peut calculer d'après les Tables des tensions de vapeur de l'acide cyanhydrique et des tensions de dissociation du cyanhydrate d'ammoniaque solide.