

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
ET THÉORIQUES
SUR
LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

IMPRIMERIE C. MARPON ET E. FLAMMARION
RUE RACINE, 26, A PARIS.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
ET THÉORIQUES
SUR
LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Par M. H. LE CHATELIER, ingénieur au Corps des mines.

(Extrait des ANNALES DES MINES, livraison de Mars-Avril 1888).

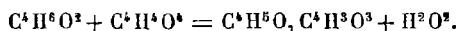
PARIS
V^{ME} CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES
Quai des Augustins, 49
1888

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
ET THÉORIQUES
SUR
LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Par M. H. LE CHATELIER, Ingénieur au Corps des mines.

INTRODUCTION.

Deux corps susceptibles de réagir, mêlés en proportion équivalente, ne donnent souvent lieu qu'à une réaction incomplète, c'est-à-dire que la réaction s'arrête avant que la totalité des corps mis en présence ait disparu. Le système final renferme à la fois une certaine quantité des corps qui n'ont pas réagi et une certaine quantité des nouveaux corps qui se sont formés. Un exemple très net de ces réactions incomplètes est donné par l'action des acides sur les alcools. Une molécule d'alcool réagissant sur une molécule d'acide pourrait donner une molécule d'éther et une molécule d'eau si la réaction était totale.



Mais ce résultat n'est jamais atteint; une certaine quantité d'alcool et d'acide subsiste toujours en mélange avec l'eau et l'éther formés. Inversement de l'eau et de l'éther mis en présence réagiront seulement partiellement, pour

donner de l'alcool et de l'acide. Les deux réactions opposées se limitent mutuellement.

Historique. — Ces réactions incomplètes ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes ; Berthollet (*), dès le commencement de ce siècle, avait observé des faits semblables avec les sels basiques de mercure, l'oxychlorure de calcium, le bisulfate de potasse, mais il n'avait pas reconnu la véritable nature de ces phénomènes, il avait conclu à l'existence de combinaisons en proportion variable, là où il n'y avait que des mélanges de combinaisons définies. L'exactitude de la loi des proportions définies appuyée sur des observations tous les jours plus nombreuses et plus précises fit bientôt tomber dans l'oubli la théorie inexacte de Berthollet, et en même temps les faits parfaitement exacts qu'il avait signalés.

L'existence de réactions limitées, de réactions opposées se faisant mutuellement équilibre fut énoncée pour la première fois d'une façon précise par Dumas (**) dans ses leçons de philosophie chimique à l'occasion de la théorie qu'il donna des lois de Berthollet. Il admit que deux sels solubles mis en présence donnaient lieu à un échange partiel des acides et des bases, que la double décomposition s'arrêtait à un certain état d'équilibre indépendant de l'état initial de combinaison des acides et des bases, et ne dépendant que de leurs proportions relatives dans la liqueur. Mais il n'apporta aucun fait précis à l'appui de cette manière d'envisager les doubles décompositions salines.

Malaguti (***) chercha à vérifier expérimentalement les idées de Dumas en utilisant l'insolubilité d'un certain

(*) Berthollet, *Statique chimique*, t. I, p. 350 et 355.

(**) Dumas, *Leçons de philosophie chimique*, p. 380.

(***) Malaguti, *Ann. de phys. et de chimie*, 1853, t. XXXVII.

nombre de sels oxygénés dans l'alcool pour les séparer de leur dissolution. Il admit que pendant la précipitation les proportions relatives des sels existant à l'état de dissolution n'étaient pas modifiées. C'est là une hypothèse gratuite qui ne saurait être démontrée directement et semble, *a priori*, peu vraisemblable. Les conclusions de Malaguti n'ont pas l'importance qu'on leur prête souvent; en tous cas, les valeurs numériques de ses coefficients de partage ne méritent aucune confiance.

Ce sont MM. Berthelot (*) et Péan de Saint-Gilles qui établirent les premiers, par des expériences précises, l'existence certaine des phénomènes d'équilibres chimiques. Dans un travail capital sur l'éthérification, ils montrèrent que l'action des alcools sur les acides, et la réaction inverse de l'eau sur les éthers sont toujours limitées; que les proportions relatives de ces divers composés sont les mêmes une fois l'état d'équilibre atteint, que l'on parte de l'un ou l'autre des deux systèmes opposés, c'est-à-dire que la limite commune des deux réactions contraires est la même. Ils montrèrent de plus que si, des deux corps mis en présence, on laisse la quantité de l'un constante et l'on fait croître l'autre indéfiniment, la proportion du premier corps qui reste inaltéré tend vers zéro, c'est-à-dire que la réaction devient de plus en plus complète.

Mais les réactions limitées connues restaient encore en nombre très restreint; elles semblaient constituer une classe de phénomènes exceptionnels ne se présentant que dans des cas tout spéciaux : doubles décompositions des sels, éthérification, toutes réactions ayant ce caractère commun de ne mettre en jeu que des quantités d'énergie très faibles, sinon nulles, et de n'amener aucune alté-

(*) Berthelot, *Ann. de phys. et de chimie*, 1862, t. LXV et LXVI; 1863, t. LXVIII.

ration dans le nombre des molécules, le volume des corps mis en présence.

C'est H. Sainte-Claire Deville (*) qui devina le premier la généralité universelle de cet ordre de faits. Embrasant d'un coup d'œil de génie tant ses observations personnelles que celles des savants qui l'avaient précédé, il affirma que les phénomènes d'équilibres, loin d'être l'exception, étaient la règle; que tous les corps, même les plus stables, comme l'eau, l'acide carbonique, pouvaient, dans des conditions convenables de pression de température, éprouver une décomposition limitée, une *dissociation* (**), pour employer le mot nouveau qu'il créa afin d'exprimer une idée entièrement nouvelle dans la science. Non seulement il indiqua l'existence de ces phénomènes, mais il donna les principes qui devaient guider pour arriver à déterminer les lois qui y président. Il indiqua l'analogie qu'ils présentent avec les phénomènes physiques de vaporisation, de fusion, ou, pour parler plus exactement, il montra l'inanité de la distinction entre les phénomènes physiques et chimiques; de l'identité admise entre ces deux ordres de phénomènes il conclut à l'identité des lois qui les régissent, et fut amené ainsi à prévoir l'existence des tensions fixes de dissociation, par analogie avec celle des tensions fixes de vaporisation.

Tous les travaux faits dans cette voie sous l'impulsion de H. Sainte-Claire Deville ont démontré surabondamment la généralité de ces réactions limitées; l'affirmation de H. Sainte-Claire Deville, qui semble quelque peu hardie

(*) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*, 1864.

(**) L'habitude a prévalu aujourd'hui de restreindre la signification du mot *dissociation*, que H. Sainte-Claire Deville appliquait indifféremment à toutes les réactions limitées; on l'emploie seulement dans les cas des décompositions simples, telles que celle de l'eau, du carbonate de chaux. Pour les réactions complexes, substitution, double décomposition, telles que la réaction de l'eau sur le fer, on se sert du terme général *équilibre chimique*.

quand on la rapproche des faits sur lesquels elle s'appuyait au début, est aujourd'hui au-dessus de toute contestation. Qu'il me suffise de rappeler les expériences de M. Debray (*) sur la dissociation du carbonate de chaux, des oxydes d'iridium et de cuivre, sur l'efflorescence des sels; de M. Isambert (**) sur les chlorures ammoniacaux; de MM. Troost et Hautefeuille (***) sur le paracyanogène, l'acide cyanique, l'hydrure de palladium; de M. Lemoine (****) sur le phosphore, l'acide iodhydrique.

Mais l'étude expérimentale des lois qui régissent ces phénomènes n'a pas suivi la même marche progressive. Donnant à la loi des tensions fixes de dissociation une généralité qu'elle ne comportait pas, on s'est trop efforcé de faire rentrer tous les résultats des expériences sous une formule unique, négligeant ainsi l'idée profonde de H. Sainte-Claire Deville sur l'identité des phénomènes physiques et chimiques. En réalité la loi des tensions fixes de dissociation ne s'applique qu'à des cas exceptionnels, comme je le montrerai plus loin.

Dans ce travail, j'ai pris pour guide l'idée qui avait conduit H. Sainte-Claire Deville à la découverte des phénomènes de dissociation, en cherchant à la généraliser plus encore. J'ai admis, *a priori*, l'identité des lois de l'équilibre non seulement dans les phénomènes physiques et chimiques, mais encore dans les phénomènes mécaniques; ce rapprochement jette un jour nouveau sur les lois générales de la chimie.

Le point de vue auquel je me propose d'étudier ici les

(*) Debray, *C. r.*, 1867, t. LXIV, p. 603; 1868, t. LXVI, p. 194; 1878, t. LXXXVI, p. 441.

(**) Isambert, *C. r.*, 1878, t. LXXXV, p. 481.

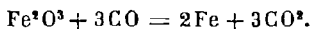
(***) Troost et Hautefeuille, *Ann. de phys. et de chimie*, 1874, t. XXXII. — *C. r.*, 1867, t. LXIV, p. 608.

(****) Lemoine, *Ann. de phys. et de chimie*, 1877, t. XII, p. 145; 1871, t. XXIV, p. 129.

équilibres chimiques n'est évidemment pas le seul que l'on puisse envisager. De même que les problèmes de la mécanique rationnelle peuvent être résolus par des méthodes très différentes reposant sur la considération soit des *forces*, soit de la *quantité de mouvement*, soit du *travail*, il est possible de donner pour point de départ aux théories de la mécanique chimique des bases très différentes. Mais, bien entendu, ces théories une fois arrivées à leur perfection devront conduire à des résultats identiques et de plus pouvoir être directement rattachées l'une à l'autre, comme on le fait en mécanique, où l'on peut passer très facilement de la considération des forces à celle du travail et réciproquement. Aujourd'hui les différentes théories chimiques ne sont encore qu'ébauchées, il n'est pas possible de les rattacher rigoureusement les unes aux autres; il serait même dangereux d'essayer de le faire, on s'exposerait à tomber dans de graves erreurs, soit en faisant les rapprochements dans une fausse direction à l'aide d'hypothèses hasardeuses, soit au contraire en accentuant des divergences destinées à disparaître d'elles-mêmes par les progrès de la science. Toute tentative de rapprochement entre le magnétisme et l'électricité lorsqu'on ne connaissait encore de ces phénomènes que les propriétés de la pierre d'aimant et celles du bâton de verre frotté, n'aurait pu être d'aucune utilité pour les progrès de la science; la découverte de l'action mutuelle des courants a permis seule l'assimilation des aimants aux solénoïdes. Il faut en chimie avancer avec la même prudence. Dans cette étude je développerai donc un seul point de vue, celui qui m'a guidé dans mes recherches personnelles, sans me préoccuper de savoir s'il est actuellement d'accord avec les théories similaires, estimant que cet accord se fera de lui-même le jour où les progrès de la science le permettront.

Applications pratiques. — Ces recherches, d'ordre plutôt théorique, sont susceptibles d'applications pratiques beaucoup plus immédiates qu'on ne serait tenté de le croire. C'est qu'en effet les phénomènes d'équilibres chimiques jouent un rôle capital dans toutes les opérations de la chimie industrielle. Les matières premières que nous trouvons dans la nature et que nous devons utiliser, sont toutes, si nous en exceptons le carbone et le soufre, des corps composés généralement oxydés, souvent même des sels, en un mot des composés arrivés à un tel degré de saturation qu'ils ont dégagé déjà presque toute la chaleur qu'ils pouvaient fournir. Ils n'ont plus que des affinités très faibles; mis en présence l'un de l'autre ils ne donnent lieu qu'à des réactions limitées des équilibres; les transformations sont incomplètes, les rendements sont limités. La connaissance des circonstances qui peuvent augmenter ces rendements présente une grande importance au point de vue purement industriel. Je rappellerai à ce propos un exemple topique bien connu de tous les métallurgistes.

On sait que dans le haut fourneau la réduction de l'oxyde de fer est produite par l'oxyde de carbone d'après la réaction



Mais le gaz sortant du gueulard renferme une proportion notable d'oxyde de carbone qui emporte ainsi une quantité importante de chaleur non utilisée. — Pensant que cette réaction incomplète provenait d'un contact insuffisamment prolongé entre l'oxyde de carbone et les minerais de fer, on a augmenté les dimensions des hauts fourneaux; en Angleterre, on leur a donné jusqu'à 30 mètres de hauteur. Mais la proportion d'oxyde de carbone évacué par le gueulard n'a pas diminué (*). Ce qui dé-

(*) Gruner, *Ann. des mines*, 1872.

12 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

montrait, par une expérience ayant coûté plusieurs centaines de mille francs, que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone est une réaction limitée. La connaissance des lois des équilibres chimiques aurait permis d'arriver beaucoup plus rapidement, et surtout beaucoup plus économiquement, à une conclusion semblable. Ces lois nous apprennent en effet :

1° Que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone est nécessairement limitée par la réaction inverse, oxydation du fer par l'acide carbonique;

2° Que la limite, c'est-à-dire le rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$, est indépendante de la pression, parce que la réaction se produit sans changement de volume;

3° Que cette limite varie peu avec la température parce que la réaction dégage peu de chaleur.

Une expérience de laboratoire, faite dans des conditions de pression et de température quelconques, aurait suffi pour fixer la valeur normale de ce rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$. En le rapprochant du résultat obtenu aux hauts fourneaux de dimensions moyennes, on aurait reconnu qu'il ne restait que peu de chose à gagner par un accroissement de dimensions.

Les réactions limitées intervenant ainsi dans les opérations de la chimie industrielle sont en nombre illimité. Je citerai les réactions utilisées par Balard pour retirer des eaux de la mer le sulfate de soude, le chlorure double de magnésium et de potassium et finalement le chlorure de potassium; celles qui servent à préparer le salpêtre de conversion, etc. Souvent, au contraire, les réactions limitées sont nuisibles et il faut chercher à abaisser la limite à son minimum; c'est le cas de la décomposition par l'eau des aluminates et silicates calciques qui entraîne la destruction progressive des mortiers hydrauliques.

ques. J'arrête là une énumération qui pourrait être prolongée indéfiniment.

Division du travail. — Cette étude sera divisée en trois parties, comprenant ensemble treize chapitres :

1^{re} PARTIE. — *Lois rigoureuses de l'équilibre.*

Le 1^{er} chap., *De l'équilibre en général*, traitera de la nature de l'équilibre, de ses diverses variétés et de sa distinction d'avec certaines transformations non réversibles qui restent limitées par suite de la présence de résistances passives.

Le 2^e chap., *Des facteurs de l'équilibre*, précisera quelles sont les conditions dont dépend l'état d'équilibre d'un système donné.

Le 3^e chap., *Principe d'opposition de la réaction à l'action*, établira une relation de signe entre le sens des variations des facteurs de l'équilibre et celui de la déformation du système sur lequel ils agissent.

Le 4^e chap., *Principe d'équivalence*, donnera la condition pour que deux éléments distincts puissent être substitués l'un à l'autre dans un système donné sans altérer son état d'équilibre.

Le 5^e chap. montrera que les deux principes de la thermodynamique permettent d'établir, entre les variations simultanées des divers facteurs de l'équilibre, une relation nécessaire et suffisante pour que l'état d'équilibre persiste sans aucune déformation du système.

2^e PARTIE. — *Lois approchées de l'équilibre.*

Le 6^e chap. traitera de l'*Intégration de l'équation différentielle d'équilibre*.

Le 7^e chap. traitera de l'*Équilibre indifférent*.

Le 8^e chap., *Équilibre isotherme des systèmes gazeux*, et le 9^e chap., *Équilibre isotherme des systèmes liquides*,

14 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

montreront comment la relation précédente peut, quand il y a déformation du système, être généralisée en s'aidant de certaines lois expérimentales approchées.

Le 10^e chap., *Équilibre complexe*, traitera du cas où plusieurs systèmes en équilibre simple se trouvent rapprochés.

Le 11^e chap., *Constante d'intégration*, aura pour objet de déterminer les constantes d'intégration des équations différentielles précédemment établies.

Le 12^e chap., *Résumé et conclusion*, donnera le résumé des résultats obtenus.

3^e PARTIE. — *Considérations théoriques.*

Le 13^e chap. indiquera quelques hypothèses simples qui permettent de résumer les lois précédemment établies.

Unités de mesure. — Les grandeurs numériques dont il sera fait usage dans ce travail seront exprimées au moyen des unités suivantes :

Longueur.	le mètre
Poids.	le kilogramme
Chaleur.	la grande calorie
Force électromotrice.	le volt.

La pression sera donc exprimée en kilogrammes par mètre carré. Une pression de 1 atmosphère ou 760 millimètres vaudra 10.333 kilogrammes. L'unité de travail sera le kilogrammètre, qui vaut $1/424$ de calorio.

Les quantités d'énergie calorifique, mécanique, électrique dégagées dans les réactions chimiques seront rapportées à la molécule (22^{uit}, 32) pour les corps gazeux, et à l'équivalent pour les corps solides ou liquides.

Ces quantités d'énergie seront affectées, comme l'usage en prévaut en thermodynamique, du signe + ou —

suivant qu'elles sont gagnées ou perdues par le système des corps en réaction. C'est la convention contraire de celle qui a prévalu en thermochimie où l'on considère comme positives les quantités de chaleur gagnées par le calorimètre et, par suite, perdues par le corps. Précisons par un exemple :

La vaporisation de l'eau, rapportée à une molécule = 18^{gr} ,
 mettra en jeu à la tempé- { de chaleur. = $+ 10^{\text{cal}},35$
 rature de 0 une quantité { de travail = $- 228^{\text{ks}},8$

PREMIÈRE PARTIE.

LOIS RIGOUREUSES DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE.

CHAPITRE I.

DE L'ÉQUILIBRE EN GÉNÉRAL.

De la nature des phénomènes chimiques. —

Avant de chercher à préciser ce que l'on doit entendre par équilibre chimique, il peut être utile de définir ce que l'on entend par phénomènes chimiques. La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène est un phénomène chimique qui se manifeste tout d'abord par un changement profond dans les propriétés des corps mis en présence. L'hydrogène et l'oxygène, corps gazeux, sont remplacés par l'eau, corps liquide jouissant de propriétés essentiellement différentes. En même temps il se produit un dégagement considérable de chaleur, suffisant pour produire une flamme; de l'énergie existant à l'état latent dans les deux gaz passe à l'état sensible par le fait de la combinaison. Il en est de même pour l'oxydation du carbone, du soufre, la chloruration des métaux, la combinaison

de la baryte, de la chaux avec les acides, avec l'eau. Parmi ces combinaisons chimiques, les unes dégagent plus de chaleur, les autres moins, l'hydratation de la chaux dégage beaucoup de chaleur, celle du sulfate de chaux presque pas. Les propriétés des composés diffèrent plus ou moins de celles des composants; l'oxyde de fer ne saurait être rapproché ni de l'oxygène, ni du fer; mais dans le sulfate double de fer et de potasse il serait bien difficile de trouver une différence importante entre le sel double et les sels composants simplement mélangés, et par suite, entre la combinaison chimique et le mélange, qui forment une chaîne continue.

La dissolution ne saurait pas davantage être séparée des phénomènes chimiques; elle est accompagnée, elle aussi, de variations importantes dans les propriétés des corps en présence, de transformations notables d'énergie latente en énergie sensible. Les mélanges isomorphes, les verres, les alliages, que l'on pourrait appeler des dissolutions mutuelles de corps solides, sont de véritables combinaisons chimiques à proportions variables, comme le disait très justement Berthollet. La formation des mélanges isomorphes de sels est accompagnée de dégagement de chaleur, de variations de propriétés aussi importantes que dans les sels doubles. Les propriétés de la dolomie ne sont pas exactement la somme de celles du carbonate de magnésie et de chaux, puisqu'elle est peu attaquable par les acides. Les combinaisons cristallisables en proportions indéfiniment variables du soufre et du sélénium, ou des métaux entre eux, diffèrent-elles du mélange isomorphe? C'est une simple question de sentiment; on peut affirmer ce que l'on veut, puisque tous les corps cristallisés sont pseudo-cubiques, comme l'a fait voir M. Mallard, et, par suite, sensiblement isomorphes.

La transformation dimorphique du phosphore blanc en phosphore rouge est encore une réaction chimique carac-

térisée par un dégagement énorme de chaleur, des différences considérables entre les propriétés des deux corps opposés. La transformation dimorphique du soufre octaédrique en soufre prismatique ne se manifeste, au contraire, que par des phénomènes à peine sensibles bien plus faibles que ceux qui accompagnent la fusion du soufre ou sa volatilisation. Il n'y a pas non plus démarcation possible entre les changements d'états et les réactions chimiques.

Il n'y avait entre les phénomènes physiques et chimiques qu'une seule barrière, qui a été supprimée par H. Sainte-Claire Deville, c'est la *réversibilité*. Toutes transformations réversibles, c'est-à-dire disparaissant avec les causes qui les avaient amenées, élévation de température ou autre, étaient dites physiques, c'était le cas de la fusion par exemple ; toutes les transformations non réversibles, telles que la combustion de l'hydrogène, étaient dites chimiques. Mais, devant les analogies innombrables existant d'autre part entre ces deux ordres de phénomènes, H. Sainte-Claire Deville, par une vue profondément philosophique, était arrivé à la conviction qu'il devait y avoir analogie aussi quant à la réversibilité, que toutes les réactions chimiques devaient devenir réversibles dans des conditions convenables de pression et de température. Le fait est hors de doute aujourd'hui et au-dessus de toute discussion; il ne sera donc fait dans cette étude aucune distinction semblable, on admettra que toutes les transformations physico-chimiques sont des faits de même nature.

Maintenant on peut se poser une seconde question : y a-t-il une distinction entre les phénomènes physico-chimiques et les phénomènes mécaniques, la compressibilité, l'élasticité par exemple. Evidemment la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène ne semble pas à première vue

analogue à l'allongement d'un morceau de caoutchouc. Mais si au lieu de rapprocher les deux termes extrêmes, on procède de proche en proche, on sera aussi embarrassé pour établir une démarcation que dans les cas des phénomènes physiques et chimiques. Il y a passage gradué des changements d'état, et des transformations dimorphiques à la simple dilatation calorifique, et celle-ci ne saurait guère être séparée de la dilatation produite par des actions mécaniques. Le soufre, par exemple, éprouve des transformations dimorphiques, fond et se volatilise sous l'influence d'une élévation de température. Ces transformations sont accompagnées d'absorption de chaleur, de changement de volume; de plus, pendant qu'il est liquide, si on continue à l'échauffer, on voit à chaque instant son coefficient de dilatation, sa chaleur spécifique, sa couleur, toutes ses propriétés se modifier progressivement. Il est à l'état de transformation chimique continue. Un corps dont le coefficient de dilatation, la chaleur spécifique seraient constants éprouve-t-il des modifications d'une nature essentiellement différente. Cela est bien douteux, et d'ailleurs il n'existe pas de corps jouissant de cette constance conventionnelle. La dilatation d'un corps sous l'action de la chaleur ne saurait donc être distinguée de toutes les transformations physico-chimiques plus accentuées qu'il est susceptible d'éprouver. Mais la dilatation d'un corps ne présente aucune différence, qu'elle soit produite par un changement de température ou un changement de pression. L'effet produit par le phénomène physique ou le phénomène mécanique est identique.

Il y a donc continuité complète entre les transformations physico-chimiques et les transformations mécaniques dont un même corps peut être le siège. Toutes les modifications qu'un corps peut éprouver dans une quelconque de ses propriétés appartiennent à une même catégorie de phénomènes dont les lois doivent être, sinon

identiques, au moins extrêmement semblables. Les lois aujourd'hui bien connues des phénomènes mécaniques doivent par une généralisation convenable devenir applicables aux phénomènes chimiques.

De la nature de l'équilibre; de la réversibilité. — La nature de l'équilibre en particulier devra être semblable, qu'il s'agisse de transformations d'un ordre quelconque. Prenons d'abord un exemple simple d'ordre purement mécanique, celui qui nous est fourni par un corps flottant.

Un corps léger immergé dans l'eau s'élèvera dans l'eau jusqu'à la surface et s'arrêtera à une certaine position dite *d'équilibre*; son déplacement est donc seulement *limité*.

Si on laissait tomber le corps dans le liquide au lieu de l'y avoir immergé, il s'arrêterait encore dans la même position. L'état d'équilibre est indépendant des états antérieurs par lequel le système est passé.

Si l'on vient à changer la densité du liquide, le poids du flotteur, celui-ci se déplacera pour prendre une nouvelle position d'équilibre. Cet état d'équilibre dépend donc de certaines conditions que l'on rattache en mécanique à certaines entités abstraites appelées *forces*. Pour éviter l'emploi de ce mot vague, cause de fréquentes équivoques, nous désignerons sous le nom de *facteur de l'équilibre* les diverses grandeurs dont les variations peuvent entraîner une déformation d'un système actuellement en équilibre. Le poids du corps flottant, la densité du liquide sont dans le cas actuel les facteurs de l'équilibre.

Après avoir modifié la grandeur de l'un des facteurs de l'équilibre, le poids du corps flottant, de manière à amener une déformation du système, si l'on ramène le poids à sa valeur primitive, le corps flottant revient à sa position primitive. La déformation du système est dite *réversible*.

Prenons en second lieu un exemple d'équilibre physique, la dilatation d'une barre de métal soumise à l'action de la chaleur; ici encore la déformation produite par l'échauffement sera limitée et réversible, l'état d'équilibre sera indépendant des états antérieurs du système; il dépendra seulement d'un facteur spécial, la température. C'est dans ce cas encore la réversibilité qui caractérise l'état d'équilibre.

Il faut remarquer que la déformation limitée qui accompagne souvent l'état d'équilibre n'est pas à elle seule l'indication certaine d'un semblable état; toute déformation limitée n'est pas nécessairement réversible. Un corps immergé dans un liquide visqueux, un corps rugueux placé sur une surface inclinée pourront éprouver des déplacements limités qui, dans aucun cas, ne seront réversibles, la position d'arrêt dépend des états antérieurs par lesquels le système est passé. Les lois de phénomènes semblables sont entièrement différentes de celles de l'équilibre proprement dit. On ne songerait jamais à confondre sous une même dénomination des choses aussi différentes que le pseudo-équilibre résultant de la présence de résistances passives et l'équilibre des corps pesants dans un système sans frottement.

Les réactions chimiques dans lesquelles je comprends les changements d'état donnent lieu également à des phénomènes d'équilibre; elles peuvent s'arrêter avant d'être complètes dans un état stable indépendant des états antérieurs du système, et les déformations du système en équilibre sont réversibles, c'est-à-dire que l'état du système redevient identique à lui-même en même temps que les conditions extérieures au milieu desquelles il est placé.

La vaporisation de l'eau, la fusion de la glace, la transformation dimorphique de l'iodure d'argent, la dissociation du carbonate de chaux, l'efflorescence des sels, la

dissociation de la vapeur d'iodure de mercure, de la vapeur d'iode, la dissolution des sels, la décomposition du sulfate de mercure par l'eau, les doubles décompositions des sels, l'éthérification, l'action de la vapeur d'eau sur le fer sont des exemples bien connus d'équilibres chimiques.

Prenons, par exemple, la dissociation du carbonate de chaux. Un certain poids de ce corps enfermé dans un vase clos et chauffé à 812 degrés se décompose, mais la décomposition reste limitée, elle s'arrête dès que la pression de l'acide carbonique est de 1 atmosphère. A la même température de l'acide carbonique et de la chaux en proportion équivalente au carbonate employé se combinent partiellement pour arriver à un mélange de carbonate, d'acide carbonique et de chaux identique à celui qui provient de la décomposition du carbonate. *L'état d'équilibre est donc indépendant des états antérieurs du système.* Enfin si on élève la température, la décomposition augmente, la température est donc un *facteur* de l'équilibre. A la température de 870 degrés, la tension de l'acide carbonique décomposé a doublé; mais si on ramène la température à 812 degrés, la tension de l'acide carbonique reprend sa valeur primitive de 1 atmosphère. Les déformations du système considéré sont donc *réversibles*. Ce sont bien là tous les caractères reconnus antérieurement dans les équilibres mécaniques.

La réversibilité dans les réactions chimiques est parfois assez difficile à reconnaître; celles-ci ne se produisent jamais avec une vitesse instantanée, et si on ne leur laisse pas le temps de se produire, il semble parfois qu'en partant des deux états opposés d'un même système on n'arrive pas à la même limite. Dans l'éthérification, par exemple, la limite n'est atteinte à la température ordinaire qu'après plusieurs années; dans la dissociation de l'acide iodhydrique, de l'oxyde d'argent, l'efflorescence

des sels, la transformation dimorphique du soufre, de l'iodure de mercure, c'est encore par journées qu'il faut compter le temps nécessaire; pour la dissociation du carbonate de chaux, de l'hydrate de chlore, quelques heures suffisent. Dans la vaporisation, la fusion de l'eau et des métaux, la dissociation de la vapeur d'eau, c'est à peine s'il faut compter par fractions de seconde le temps nécessaire, mais cette durée pourtant n'est jamais nulle. On ne s'est pas toujours préoccupé assez du temps nécessaire à l'achèvement des réactions, et les résultats d'un grand nombre d'expériences sur les équilibres chimiques se sont ainsi trouvés faussés.

La réversibilité d'une transformation est souvent masquée par une altération irréversible qu'éprouve accidentellement un des corps en présence. Soit un ressort formé de plusieurs brins de caoutchouc auquel on suspend un poids. C'est là un système en équilibre dont les déformations sont réversibles, mais si on fait varier la grandeur du poids dans des limites trop considérables un des brins de caoutchouc pourra se casser. Il est bien certain alors qu'en ramenant le poids à sa grandeur primitive le ressort ne reprendra pas sa longueur première. La déformation d'un ressort est pourtant parfaitement réversible, mais, dans le cas actuel, on a considéré deux ressorts différents. Le passage seul du ressort intact au ressort altéré n'est pas réversible.

Des anomalies semblables se produisent fréquemment dans les transformations chimiques. Prenons, par exemple, de l'iodure jaune de mercure, il est soluble dans l'alcool. Sa dissolution donne lieu à un phénomène d'équilibre réversible; mais il arrive souvent au cours des expériences que l'iodure jaune se transforme spontanément en iodure rouge. La dissolution de ce nouveau corps sera encore réversible, mais si l'on voulait comparer la solubilité de l'iodure de mercure avant et

après sa transformation, on trouverait des coefficients de solubilité différents. De même, en chauffant du phosphore blanc on obtient une tension de vapeur déterminée à une température donnée. La vaporisation du phosphore blanc est réversible. Mais bientôt le phosphore blanc se change en phosphore rouge et la tension de vapeur limite à une température donnée prend une valeur différente. L'altération du corps mis en expérience est rendue très nette dans les exemples précédents par les changements de coloration, mais il n'en est pas toujours ainsi. La dissolution du sulfate de soude dans l'eau à la température ordinaire peut donner trois coefficients de solubilité distincts suivant que l'on a affaire au sel anhydre, au sel à sept ou à dix molécules d'eau. En mettant en expérience du sel anhydre, il se transforme spontanément au bout d'un certain temps en sel à 7HO si on opère en tube scellé, et en sel à 10HO si on opère à l'air libre. On conçoit que des altérations semblables des corps en expérience puissent passer inaperçues ; c'est là sans doute qu'il faut chercher l'explication de certaines anomalies signalées par divers savants. D'après M. Joulin (*), le carbonate de manganèse présenterait des tensions limites de dissociation différentes, suivant que l'on a ou non chauffé préalablement ce corps à 250 degrés ; il est très probable qu'à une température élevée ce sel éprouve une transformation dimorphique non réversible. D'après M. Engel (**), la décomposition par l'eau du bicarbonate double de magnésie et de potasse conduit à des limites différentes suivant les états antérieurs par lesquels a passé le système. Le dimorphisme et les différents états d'hydratation du carbonate de magnésie suffisent sans doute pour en donner l'explication.

(*) *Ann. de phys. et chim.*, 1873, t. XXX, p. 276.

(**) *C. r.*, t. CI, p. 749.

Si parfois la réversibilité d'une transformation chimique peut passer inaperçue, il peut arriver inversement qu'une transformation non réversible paraisse l'être. Il ne suffit pas en effet pour qu'une transformation soit réversible qu'il soit possible de ramener le système à son état initial par un procédé quelconque, il faut qu'il puisse y revenir en passant par les mêmes états intermédiaires que dans la transformation primitive. Ainsi en mettant en communication deux réservoirs à des niveaux différents, l'eau s'écoulera du plus élevé dans le plus bas, et l'on pourra ramener l'eau dans le réservoir supérieur avec une pompe. L'eau revient à son point de départ, elle suit un cycle fermé de déplacement, qui n'est pas réversible, car il ne peut être suivi que dans un seul sens. De même, l'iodure jaune de mercure se transforme spontanément à la température ordinaire en iodure rouge, et l'iodure rouge peut être ramené à l'état d'iodure jaune en le chauffant à 160° et refroidissant, ou dissolvant dans l'alcool et évaporant. C'est là encore un cycle de transformation fermé, mais non réversible. Cette transformation de l'iodure jaune en iodure rouge à la température ordinaire ne doit donc pas être considérée comme rentrant dans la catégorie des équilibres chimiques. Cette transformation est réversible à une seule température, à 160° ; là seulement il y a équilibre. De même pour la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge que l'on cite souvent, mais à tort, comme un exemple d'équilibre chimique. Dans toutes les expériences faites jusqu'ici, on n'a jamais obtenu la transformation réversible des deux variétés du phosphore. On lui a seulement fait décrire un cycle fermé, transformation directe non réversible du phosphore blanc en phosphore rouge, vaporisation du phosphore rouge et condensation de la vapeur à l'état de phosphore blanc. Il est certain qu'à une température donnée cette transforma-

tion deviendrait réversible comme celle de l'iodure de mercure, mais jusqu'ici on n'a pas réussi à se placer dans les conditions voulues.

Enfin, il faut bien se rappeler que toutes les réactions limitées ne sont pas réversibles, pas plus que ne l'est le déplacement d'un flotteur dans un liquide visqueux, d'un corps solide frottant sur un autre. Le zinc, par exemple, s'oxyde superficiellement à l'air, mais la réaction s'arrête bientôt, elle est limitée. Il n'y a évidemment pas là d'équilibre chimique, la formation d'une couche imperméable d'hydrocarbonate de zinc empêche le contact du métal et de l'oxygène et arrête seule la réaction. Le mécanisme du phénomène ne fait de doute pour personne dans ce cas; mais l'évidence n'est pas toujours la même. La carbonatation de la chaux par exemple n'est jamais complète; pour reconnaître la réversibilité de la dissociation du carbonate de chaux, il faut que la chaux soit en très grand excès par rapport à l'acide carbonique qui doit entrer en combinaison. Sans cela on voit bientôt la réaction se ralentir et finir par s'arrêter complètement, même aux températures où la tension de dissociation du carbonate de chaux est insensible. On se trouve alors en présence d'une réaction limitée analogue à l'oxydation du zinc. La combinaison est arrêtée par des résistances passives dont la nature peut nous échapper plus ou moins complètement, mais dont il ne faut pas pour cela confondre les effets avec les phénomènes d'équilibre proprement dit. De semblables réactions limitées paraissent pouvoir se produire dans les systèmes gazeux eux-mêmes; cela semble du moins résulter des expériences de M. Ditte sur la dissociation de l'hydrogène sélénié.

Quoi qu'il en soit, toutes les réactions limitées dont la réversibilité n'a pu être établie par l'expérience ou au moins rendue extrêmement vraisemblable par ce que l'on sait des réactions analogues, doivent être distinguées avec

soin des équilibres proprement dits. Il ne faut pas chercher à faire rentrer les unes et les autres sous des lois communes, pas plus qu'en mécanique, dans l'étude des lois de la pesanteur, on ne confond les systèmes dans lesquels il existe des résistances passives avec ceux qui n'en présentent point. On ne songerait jamais à déterminer la direction de la verticale en se servant d'un pendule porté sur des tourillons à frottement dur. Ce n'est pas davantage dans l'étude des réactions chimiques non réversibles qu'il faut chercher à reconnaître les lois de l'équilibre. Tant que l'on ne s'est proposé que de formuler des règles empiriques vraies seulement dans la majorité des cas, le mal n'était pas grand de confondre ensemble des faits de nature différente; on en était quitte pour ranger ensuite quelques-uns d'entre eux dans la catégorie des exceptions. Mais aujourd'hui nos connaissances chimiques sont assez avancées pour que nous puissions prétendre arriver à établir les lois rigoureuses des phénomènes d'équilibre. Ce n'est plus la majorité des cas, c'est la totalité des cas qu'il faut embrasser. Une seule exception suffit pour établir la fausseté d'une loi; le nombre des cas favorables peut être énorme, cela ne prouve rien. Considérons, par exemple, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge; le phosphore blanc se transforme par échauffement en phosphore rouge avec *dégagement de chaleur*. Si l'on faisait de cette réaction un phénomène d'équilibre, elle serait une exception au principe de l'opposition de l'action et de la réaction que je formule plus loin, et la seule connue, cela suffirait pour en établir l'inexactitude. Si j'insiste ainsi longuement sur la distinction bien connue des phénomènes réversibles et non réversibles, c'est que les chimistes n'ont pas toujours accordé à ces considérations l'attention qu'elles méritent : en ne respectant pas suffisamment cette distinction importante, ils ont introduit de grandes complications dans l'étude des équilibres chimiques.

Équilibres complexes. — Les équilibres considérés jusqu'ici étaient simples par leur nature, mais on conçoit facilement l'existence d'équilibres complexes résultant de la juxtaposition ou de la superposition de plusieurs de ces phénomènes simples; tantôt les divers phénomènes simples se succèdent pendant les déformations du système en équilibre, tantôt ils se produisent simultanément. Les systèmes mécaniques peuvent en donner de nombreux exemples, j'en citerai seulement deux. En premier lieu, un flotteur se déplaçant dans deux liquides superposés de densité différente. En traversant la surface de séparation, il doit y avoir un changement brusque dans la loi de son déplacement; c'est le cas de deux équilibres simples se succédant l'un à l'autre. En second lieu, comme exemple d'équilibres simultanés, on peut prendre un flotteur renfermant une masse gazeuse compressible. Il y a simultanément équilibre de la masse gazeuse soumise à des pressions variables, équilibre du flotteur dont le volume est variable par le fait de la compression de la masse gazeuse. L'étude de semblables phénomènes est très complexe tant qu'on n'a pas réussi à faire l'analyse des divers phénomènes élémentaires qui les composent. Si l'on ne soupçonnait pas, dans le premier cas la présence du liquide sous-jacent, dans le second cas celle de la masse d'air compressible, on se trouverait en présence d'anomalies qui sembleraient inexplicables par les lois seules de la pesanteur.

Les équilibres complexes sont très fréquents dans les réactions chimiques; comme exemple d'équilibres successifs, je citerai d'abord la vaporisation de l'eau et de la glace de part et d'autre de la température zéro. La courbe des tensions de vapeur doit présenter une variation brusque à cette température; le même fait se produit comme je l'ai fait voir pour la tension de dissociation de l'hydrate de chlore à la température de congélation de l'eau de

chlore. Il en est de même encore pour les courbes de solubilité des sels présentant des changements réversibles d'hydratation comme le sulfate de soude ou des transformations dimorphiques comme l'azotate d'ammoniaque. Faute d'avoir saisi la raison d'être des irrégularités apparentes des courbes de solubilité, la plupart des auteurs de travaux sur ce sujet, s'inspirant d'une idée mal entendue du principe de continuité, ont fait disparaître tous les angles saillants de ces courbes par des raccords plus ou moins fantaisistes. Les décompositions des sels par l'eau présentent les mêmes phénomènes ; pour le chlorure d'antimoine, la transformation de l'oxychlorure $\text{SbO}^{\text{I}}\text{Cl}$ en $\text{Sb}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}\text{Cl}$ amène des perturbations analogues au changement d'hydratation des sels ; de même encore, pour la double décomposition saline, quand la concentration devient suffisante pour amener la précipitation d'un sel dissous.

Comme exemple d'équilibres simultanés, je citerai : la vaporisation du chlorhydrate d'ammoniaque qui paraît donner un mélange de la vapeur du sel et des produits de sa dissociation qui sont en équilibre entre eux et en même temps avec le sel solide ; la vaporisation du soufre, de tout point comparable à celle du chlorhydrate d'ammoniaque si l'on admet pour sa vapeur deux états moléculaires distincts correspondant aux deux densités limites ; la décomposition des sels, du sulfate de mercure par exemple, par de l'eau renfermant un acide étranger tel que l'acide chlorhydrique ; la solubilité des sels dont la dissolution renferme simultanément plusieurs hydrates différents, telle que celle du chlorure de calcium dans l'eau, du chlorure de cobalt dans l'eau acidulée chlorhydrique.

Des variétés de l'équilibre. — La nature de l'équilibre présente diverses variétés, on distingue comme cas général :

L'équilibre proprement dit ou équilibre stable.

L'absence d'équilibre.

Comme cas particulier :

L'équilibre indifférent.

L'équilibre instable.

L'équilibre *stable* sera celui d'un flotteur plus léger que l'eau ; déplacé de sa position d'équilibre, il y revient aussitôt que la cause qui l'a déplacé a disparu. C'est l'équilibre proprement dit, celui dont j'ai exclusivement parlé jusqu'ici. Il n'y a pas lieu d'y revenir à nouveau.

L'absence d'équilibre est l'état d'un corps retenu par une résistance passive en dehors de sa position d'équilibre. C'est l'état d'un flotteur plus lourd que l'eau supporté par la tension d'un fil susceptible d'être rompu. Dans les réactions chimiques, c'est l'état d'un système susceptible d'éprouver, comme le flotteur précédent, un déplacement non réversible dans les conditions où il se trouve ; le mélange d'hydrogène et d'oxygène à la température ordinaire qui tend à former de l'eau, tous les corps explosifs, l'eau en surfusion ou en surchauffe, etc... On a pris l'habitude en chimie de dire que ces corps sont à l'état d'équilibre instable ; c'est là une expression vicieuse, on devrait dire qu'ils sont hors d'équilibre.

Dans certaines positions particulières, un système en équilibre pourra pour une variation infiniment faible de l'un des facteurs passer de l'état d'équilibre à l'absence d'équilibre ; le passage peut s'effectuer de deux façons distinctes : soit un flotteur plein plus léger que l'eau dont on augmente progressivement le poids, il s'enfonce progressivement jusqu'au moment où sa densité moyenne est égale à celle de l'eau. A ce moment, il est complètement immergé et une surcharge infiniment petite suffit pour lui donner un déplacement indéfini ; il descend jus-

qu'au fond du liquide et vient s'appuyer sur le fond. A partir de ce moment, il est hors d'équilibre. En diminuant de nouveau le poids, il recommencera à flotter. C'est l'équilibre *indifférent*, caractérisé par ce fait qu'une altération infiniment petite de l'un des facteurs amène une transformation du système qui est *complète et réversible*. En chimie, c'est le cas de la fusion de la glace, de la vaporisation de l'eau, de la dissociation du carbonate de chaux à pression constante.

Considérons maintenant un flotteur constitué par un vase creux dont les parois soient plus denses que l'eau. En le surchargeant progressivement le liquide viendra affleurer le bord de la cavité, puis brusquement la remplira complètement et le flotteur coulera à fond. La position limite sera celle d'équilibre *instable*. Une surcharge infiniment petite suffira pour provoquer une transformation *indéfinie*, mais non *réversible* du système. On ne connaît guère en chimie d'exemple semblable, c'est-à-dire de système passant brusquement et d'une façon non réversible de l'équilibre à l'absence d'équilibre ou à un autre état d'équilibre pour une grandeur *déterminée* des facteurs de l'équilibre.

Dans les équilibres complexes il peut arriver qu'un système puisse se déplacer ou se déformer dans différentes directions; que dans certaines directions les transformations soient réversibles et ne le soient pas dans d'autres, c'est-à-dire que le corps soit en équilibre par rapport à certaines déformations et ne le soit pas par rapport à des déformations qui se produiraient dans une direction différente.

Comme exemple mécanique, je citerai un flotteur creux en bois ou en toute matière plus légère que l'eau, qui peut normalement éprouver au milieu du liquide des déplacements réversibles. Vient-on à crever la paroi, il se remplira d'eau, éprouvera un déplacement non réver-

sible pour aller atteindre une nouvelle position d'équilibre. En chimie on trouverait de nombreux exemples de systèmes en équilibre dont les déformations sont réversibles dans certaines directions et ne le sont pas dans d'autres. La sursaturation des sels rentre dans cette catégorie. A la température ordinaire une solution saturée de sulfate de soude anhydre est en équilibre au contact du sel anhydre, mais très facilement elle cristallisera en donnant du sel à sept molécules d'eau et une nouvelle dissolution moins saturée correspondant à un état d'équilibre plus stable. Celle-ci à son tour pourra laisser cristalliser du sel à dix molécules d'eau pour arriver à un nouvel état d'équilibre le plus stable de tous. De même le phosphore blanc chauffé au contact de sa vapeur saturée est à l'état d'équilibre, mais bientôt le phosphore passe à la variété rouge, la tension de vapeur diminue en même temps et il se produit un nouvel état d'équilibre plus stable que le précédent. Il est important, comme je l'ai dit précédemment, de distinguer dans ces phénomènes les transformations réversibles de celles qui ne le sont pas.

De l'objet d'une étude sur les équilibres. —

Ces préliminaires posés, le but de l'étude des phénomènes d'équilibre se trouve nettement indiqué. Il s'agit, dans chaque cas particulier, de déterminer les *facteurs* de l'équilibre, puis les relations numériques qui doivent exister entre les grandeurs de ces facteurs agissant sur un système donné pour que ce dernier soit à l'état d'équilibre.

En reprenant le même exemple du flotteur, l'analyse complète du phénomène nous apprend que les facteurs de l'équilibre susceptibles de variations arbitraires sont au nombre de deux :

Le poids du corps P;

Le poids du liquide déplacé P'.

La relation numérique de l'état d'équilibre est

$$P = P'.$$

Des liaisons des systèmes en équilibre. —

Une étude semblable suppose connues à l'avance les liaisons auxquelles chaque système considéré est soumis. Si au lieu de prendre un système simple sans liaisons comme l'est un flotteur isolé, nous prenons un système de deux flotteurs attachés par des fils à des poulies de diamètres différents fixées sur un même axe, nous ne pouvons chercher à déterminer les conditions d'équilibre que si nous connaissons au préalable les diamètres relatifs des deux poulies. L'équation d'équilibre serait alors :

$$P - P' = K(P_1 - P'_1),$$

en appelant K le rapport des rayons des poulies.

En chimie la dissolution d'un sel dans l'eau sera un cas d'équilibre simple dépourvu de liaisons. La dissolution d'un hydrate au contraire sera un système à liaisons; il y aura une relation nécessaire entre la quantité d'eau mise en liberté et celle du sel anhydre formé simultanément, de même que pour les flotteurs précédents il y a une relation nécessaire entre leurs déplacements simultanés. La connaissance de ces relations nécessaires, celle de la formule des composés chimiques doit donc précéder l'étude des conditions d'équilibres. Nous voyons ainsi que la loi des proportions définies ne paraît intervenir dans les équilibres chimiques que sous forme de liaisons, qui agiront sur la grandeur de certains coefficients des formules sans avoir aucune influence sur les lois de l'équilibre, pas plus que, dans l'équilibre des systèmes pesants, les poulies, les leviers ne modifient l'application des lois générales de la pesanteur. Des dimensions de ces divers organes dépendent seulement certains coefficients laissés indéterminés dans les formules générales de l'équilibre des machines.

CHAPITRE II.

FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE.

GÉNÉRALITÉS.

La détermination des facteurs de l'équilibre chimique est le premier point à aborder. Jusqu'ici on s'est peu préoccupé de cette question dans son ensemble. On a étudié, dans un grand nombre de cas particuliers, les circonstances qui influaient sur l'équilibre sans chercher à faire aucun rapprochement de ces cas divers, sans chercher à en déduire aucune règle générale. Pour citer un exemple bien connu, celui de la décomposition des sels par l'eau, on admet que, tantôt la concentration du sel mis en présence influe sur l'état d'équilibre (bicarbonate de chaux, d'après M. Schloësing) (*), tantôt qu'elle n'influe pas (sulfate de mercure, d'après M. Ditte) (**). Il y avait là une contradiction frappante. En fait les facteurs de l'équilibre chimique sont les mêmes quelles que soient les réactions considérées et ils sont beaucoup moins nombreux qu'on ne le suppose souvent. Ils se divisent en deux catégories distinctes :

1° Les *facteurs externes* de l'équilibre, dont la grandeur peut être modifiée indépendamment de toute altération du système en équilibre. Je montrerai qu'ils sont au nombre de trois :

Température ;
Force électromotrice ;
Pression ;

(*) Schloësing, *C. r.*, 1872, 24 juin et 8 juillet.

(**) Ditte, *C. r.*, 1874, p. 915, 936, 1254.

correspondant aux trois formes de l'énergie libre : *chaleur*, *électricité* et *travail*.

2° Les *facteurs internes* de l'équilibre dont la grandeur est intimement liée à l'état du système en équilibre. On peut les classer sous trois chefs différents suivant qu'ils dépendent :

de la nature chimique des corps en présence,	
de l'état physique	—
de la condensation	—

toutes circonstances auxquelles se rapporte l'énergie interne des corps.

FACTEURS EXTERNES.

Chaleur. Température. — La température est évidemment un des facteurs de l'équilibre; son influence est tellement manifeste que je ne m'arrêterai pas à l'établir. De l'eau, du carbonate de chaux enfermés dans une capacité close et chauffés à une température convenable donnent une certaine quantité de vapeur d'eau, d'acide carbonique, puis la réaction s'arrête. En élevant la température, l'état d'équilibre est troublé, la transformation devient plus complète. De même pour la dissociation de la vapeur d'iodure de mercure, de la vapeur d'iode, de la dissolution des sels, de leur décomposition par l'eau.

Lumière. — Mais la chaleur peut se présenter sous deux modes différents; sous un premier état elle manifeste sa présence par l'augmentation de volume du corps, par la température, c'est celui que nous venons d'étudier. Sous un second état, elle constitue la chaleur rayonnante, la lumière. Ces deux modes de la chaleur peuvent se propager, exister simultanément dans les corps transparents tout en restant parfaitement distincts. Il n'y a pas de

raison pour qu'au point de vue chimique ces deux modes de la chaleur se comportent de la même façon. En fait, la lumière, c'est-à-dire la chaleur rayonnante, détermine des phénomènes particuliers, par exemple l'altération des sels haloïdes d'argent qui est utilisée dans la photographie. L'élévation de température seule ne fait pas passer au violet le chlorure d'argent. En est-il de même pour les systèmes en équilibre chimique, la lumière, la chaleur rayonnante provoquent-elles des transformations réversibles différentes de celles qui sont dues à la simple élévation de température amenée par l'absorption de chaleur? Cela semblerait naturel *a priori*; mais, en fait, la presque totalité des réactions chimiques provoquées par la lumière ne sont pas réversibles : altération des sels d'argent, de mercure, de plomb; oxydation des matières organiques par le bichromate de potasse, le perchlorure de fer, etc. Il n'en est qu'une, à ma connaissance, pour laquelle il se peut qu'il en soit ainsi, bien que rien ne le prouve, c'est la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles des végétaux sous l'influence de la lumière. L'oxygène mis en liberté peut réoxyder des matières carbonées, pour régénérer l'acide carbonique. Il y a donc certainement là un cycle fermé, mais il est impossible de dire s'il résulte d'une suite de transformations toutes réversibles; cela semble peu vraisemblable. Dans tous les phénomènes d'équilibres où l'on a analysé l'action de la lumière, on a seulement reconnu que le système atteignait plus rapidement l'état d'équilibre correspondant aux conditions de température et de pression où il se trouvait, sans que cet état soit aucunement altéré. C'est là la conséquence que l'on peut tirer des expériences de M. Lemoine (*) sur l'acide iodhydrique, de M. Foussereau (**) sur l'altération des dissolutions de chlorure d'or.

(*) Lemoine, *Ann. de phys. et de chimie*, 1877, t. XII, p. 145.

(**) Foussereau, *Ann. de phys. et de chimie*, 1887.

On peut donc conclure de l'ensemble de ces faits que la chaleur rayonnante n'intervient comme facteur de l'équilibre que d'une façon tout à fait accidentelle, si même elle le fait jamais.

Électricité. Force électromotrice. — Dans tout équilibre où les deux états opposés du système considéré ne sont pas mêlés, une différence de force électromotrice à la surface de séparation entraîne une altération dans l'état d'équilibre. Soit une pile à deux liquides : cuivre — sulfate de cuivre, mercure — sulfate de mercure, dont les métaux sont mis en communication avec les armatures d'un condensateur, d'une bouteille de Leyde chargée à l'avance. Un courant traverse l'électrolyte par suite de la décharge de la bouteille et en même temps du cuivre se dépose et du mercure se dissout; quand la force électromotrice est tombée à une valeur convenable toute réaction s'arrête, il y a équilibre. Si on vient à augmenter la charge du condensateur la réaction recommence, si au contraire on la diminue la réaction se renverse, le cuivre se redissout et le mercure se précipite. Il y a donc bien là transformation limitée et réversible. De même si nous prenons une dissolution d'un sel de plomb, le courant précipite sur un des électrodes du plomb métallique et sur l'autre du peroxyde; la réaction est encore réversible, c'est le principe même des accumulateurs ou piles secondaires. Les phénomènes de polarisation voltaïque sont du même ordre; ils ne diffèrent de l'électrolyse proprement dite que parce que la force électromotrice d'équilibre varie avec l'épaisseur du corps déposé sur les électrodes tant que cette épaisseur n'est pas suffisamment forte.

Magnétisme. — De même que la chaleur, l'électricité peut faire sentir son action de deux façons bien distinctes dans les corps conducteurs où elle se déplace

en vertu des différences de force électromotrice, ou dans les corps placés à distance où elle agit par influence en donnant naissance à des phénomènes d'induction, à des phénomènes magnétiques. Son action sous cette seconde forme se fait-elle sentir sur les systèmes chimiques en provoquant des déformations réversibles? Cette question n'a pour ainsi dire pas été abordée jusqu'ici au point de vue expérimental.

Travail. Pression. — L'action du troisième facteur externe de l'équilibre est également bien nette. Les systèmes en équilibre, eau et vapeur; eau et glace; carbonate, chaux et acide carbonique; iodure d'argent hexagonal et cubique, soumis à des pressions variables éprouvent des variations correspondantes. Une augmentation de pression provoque un accroissement dans la condensation de la vapeur d'eau, dans la fusion de la glace, la combinaison de l'acide carbonique, la production de l'iodure cubique. Je n'insiste pas davantage sur ces faits bien connus.

Condensation superficielle. — Il faut rapprocher de cette influence de la pression celle de la condensation à la surface des solides. Son rôle a déjà été mentionné dans les phénomènes de polarisation voltaïque. Il se fait également sentir en l'absence de toute production d'électricité. Un liquide étendu en couche mince sur un solide à une tension de vapeur d'autant plus faible que son épaisseur est plus petite. C'est à la même cause que se rattachent la condensation des gaz par les corps poreux, la variation du coefficient de solubilité des sels condensés sur les précipités très divisés comme la chaux sur l'oxyde de fer, sur le phosphate tricalcique et sur le silicate monocalcique. Cet entraînement des corps dissous par les précipités est une des causes d'erreur les plus importantes que l'on rencontre dans les analyses chimiques.

FACTEURS INTERNES.

Nature chimique. — Que la nature chimique des corps en présence ait une influence sur l'état d'équilibre, c'est une chose trop évidente pour qu'il y ait lieu de s'y arrêter. Un oxyde à l'état de dissociation et, par suite, au contact d'oxygène à une certaine tension, ne peut être remplacé par un autre oxyde sans que cette tension de dissociation varie. Deux oxydes différents d'un même corps ou de deux corps différents n'ont pas, à toute température, la même tension de dissociation. Des expériences nombreuses le font voir. De même, les coefficients de solubilité de divers hydrates d'un même sel ne sont pas les mêmes à la même température. Ce fait a été mis hors de doute par l'expérience de Lœwel sur le sulfate de soude.

Les courbes de solubilité, de tension, de dissociation de corps différents, sont donc également différentes; mais n'ayant généralement pas la même inclinaison elles pourront se couper en un point auquel se réalisera accidentellement l'égalité des tensions de dissociation, des coefficients de solubilité.

État physique. — L'analogie absolue des phénomènes de changements d'état avec les phénomènes physiques permet de prévoir que les considérations précédentes s'appliquent encore à un même corps intervenant sous des états différents. Un corps solide et un corps liquide, deux états dimorphes du même corps, n'ont pas, en général, la même tension de vapeur, le même coefficient de solubilité. Mais l'écart est parfois assez faible pour que l'expérimentation directe ne puisse le vérifier. Ainsi, entre l'eau en surfusion et la glace à la même température, on ne peut reconnaître de différence pour les ten-

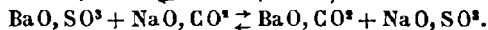
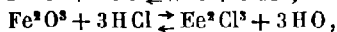
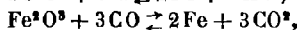
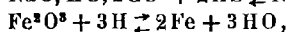
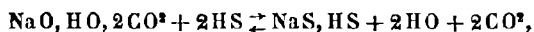
sions de vapeur. On le fait, au contraire, très aisément pour les deux variétés dimorphes du phosphore. On reconnaît de même très facilement la différence de solubilité des variétés dimorphes du chlorate de soude, de l'azotate de potasse. Dans un système en équilibre où interviennent un grand nombre de corps différents, il suffit du changement de l'état physique d'un seul d'entre eux pour modifier complètement l'état d'équilibre. C'est ainsi que j'ai montré pour l'hydrate de chlore que, à la température de -6° , le passage de l'eau de l'état liquide en surfusion à l'état solide fait varier la tension du chlore de 40 p. 100 (*).

Tension de dissociation de l'hydrate de chlore à -6° :

Eau solide	250 ^{mm}
— liquide	150

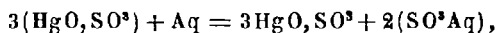
Condensation. — L'état d'équilibre d'un système de plusieurs corps en présence est immédiatement troublé quand on vient à augmenter la quantité de l'un d'eux renfermé dans le système considéré; c'est-à-dire à augmenter sa pression dans les mélanges gazeux, la concentration de sa dissolution dans les mélanges liquides, en un mot sa *condensation*, si l'on convient de désigner, d'une façon générale, par ce terme la quantité de matière renfermée dans l'unité de volume. Cette influence de la condensation dont on peut citer un grand nombre d'exemples bien connus, est généralement désignée sous le nom d'*action de masse*. Je citerai, entre autres, les réactions limitées suivantes qui peuvent devenir complètes dans une direction ou dans l'autre suivant que l'on fait varier la condensation d'un des corps en présence dans un sens ou dans le sens opposé :

(*) Le Chatelier, *C. r.*, 1884, t. XCIX, p. 1074.



Cette influence de l'excès de condensation de l'un des corps en réaction pour rendre une réaction limitée plus complète est utilisée, du reste, constamment dans les opérations de la chimie analytique, ou dans celles de la chimie industrielle.

Il est donc bien établi que, dans un très grand nombre de cas, la variation de condensation d'un seul élément suffit pour altérer l'état d'équilibre d'un système, mais est-ce un facteur nécessaire de l'équilibre, peut-on affirmer qu'il n'y a pas de circonstances où cette influence ne se manifeste? Il ne servirait à rien, pour l'établir, de citer un nombre de faits concordants aussi grand qu'on le voudra; ce qu'il faut, c'est montrer qu'il n'y a aucune exception connue à cette règle. Parmi toutes les expériences faites jusqu'ici, il n'y a, à ma connaissance, que celles de M. Ditte (*), sur la décomposition des sels par l'eau, qui soient en désaccord. Les conclusions de ces expériences, reproduites par tous les traités de chimie élémentaire, sont tellement accréditées qu'elles méritent une discussion spéciale. D'après M. Ditte, la décomposition d'un sel soluble par l'eau avec formation d'un sous-sel insoluble, celle du sulfate de mercure par exemple :



serait limitée par une quantité constante d'acide sulfurique renfermée dans l'unité de volume, par suite indépendante de la quantité de sel neutre dissoute dans le même volume. En fait, les expériences de M. Ditte et

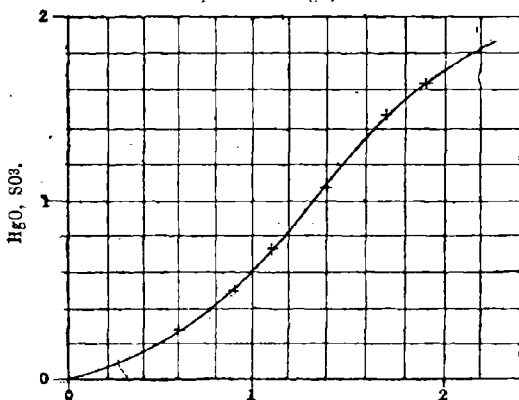
(*) Ditte, *C. r.*, 1874, p. 915, 956 et 1254.

celles que j'ai faites sur le même sujet ne montrent rien de semblable; en analysant la liqueur surnageant le précipité on trouve des quantités d'acide sulfurique et de mercure croissant avec la quantité de sel mise en expérience, ainsi que le montre le tableau suivant qui résume les résultats d'une de mes séries d'expériences; les chiffres représentent le nombre d'équivalents par litre.

Décomposition du sulfate de mercure par l'eau à 13°.

HgO, SO ³	0,318	0,388	0,470	0,592	0,890	1,29	1,30	1,80	2,02
SO ³	0,752	0,880	0,970	1,15	1,42	1,72	1,75	2,10	2,40

Décomposition de HgO, SO³ à 13°.



On ne voit rien dans ce tableau qui indique la présence d'une quantité constante d'acide libre. Mais M. Ditte, admettant *a priori* que la loi des tensions fixes de dissociation du carbonate de chaux devait s'étendre à la décomposition des sels par l'eau, a été conduit à interpréter ses expériences de la façon suivante. Il admet que le mercure dissous est à deux états différents, en partie à l'état de sel neutre, en partie à l'état de sous-sulfate soluble dans l'acide sulfurique, mais non combiné à cet acide. Il calcule les proportions de sel et de sous-sel de façon à satisfaire à la loi énoncée. Cette dernière n'est

donc qu'une simple hypothèse, et non pas une conséquence des résultats d'expériences, puisque ceux-là, au contraire, sont calculés en s'appuyant sur la loi en question supposée exacte. Cette hypothèse, déjà bien invraisemblable *a priori*, est contredite par les faits suivants. La dissolution est incolore, tandis qu'elle serait jaune si le sel basique restait inaltéré. On sait, en effet, que toutes les dissolutions de sels colorés sont elles-mêmes colorées. D'autre part, la chaleur de dissolution du sel basique dans l'acide sulfurique est considérable, manifestant ainsi la production d'une combinaison chimique.

Pour contrôler l'exactitude de la loi ci-dessus énoncée, l'influence directe et nécessaire de chacun des corps en réaction, j'ai cherché à en faire l'application à quelques équilibres déjà étudiés, mais où cette influence pouvait avoir passé inaperçue. Je citerai l'hydrate de chlore : $\text{Cl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

On admettait, depuis les expériences de M. Isambert (*), qu'à une température donnée ce corps possède une tension fixe comme le carbonate de chaux. La loi précédemment établie montre qu'il ne peut pas y avoir d'analogie entre le carbonate de chaux, dont la décomposition dégage un seul corps gazeux, l'acide carbonique, et l'hydrate de chlore, qui donne un mélange de deux corps gazeux : le chlore et la vapeur d'eau. Si, par un artifice convenable, on peut faire varier la tension de l'un de ces corps, de la vapeur d'eau par exemple, celle de l'autre corps, du chlore, doit éprouver une variation correspondante et il n'y a aucune raison *a priori* pour que la somme de ces deux tensions, c'est-à-dire la tension de dissociation, reste constante. La tension de la vapeur d'eau dans les mélanges gazeux est réglée par la nature du liquide qui mouille les cristaux d'hydrate de chlore. M. Isambert

(*) Isambert, *C. r.*, 1878, p. 481.

ayant toujours opéré en présence de l'eau pure, dont la tension de vapeur est constante, devait, comme il l'a fait, trouver une tension de dissociation constante. Mais il suffit de faire dissoudre dans l'eau un corps étranger, du chlorure de sodium, de l'acide chlorhydrique, pour abaisser immédiatement la tension de vapeur de l'eau et faire varier simultanément la tension de dissociation. Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant en présence d'eau salée et d'eau chlorhydrique :

Température	H ₂ O pure.	Solution NaCl à 10 p. 100.	Solution HCl à 3,65 p. 100.
0°	250 ^{mm}	380 ^{mm}	340 ^{mm}
5	450	640	550

Des conclusions analogues peuvent être formulées pour la dissociation des bicarbonates alcalins. Plusieurs savants se sont déjà occupés de cette question, mais sans arriver à aucun résultat satisfaisant; si l'on admet *a priori* la généralité de la loi des tensions fixes de dissociation, on ne peut expliquer les anomalies apparentes que présentent les expériences, par exemple les variations de la tension de l'acide carbonique à température constante. C'est que la tension de la vapeur d'eau est un facteur de l'équilibre au même titre que celle de l'acide carbonique, cette dernière doit donc être différente suivant que l'on opère en présence de l'un ou l'autre des hydrates du carbonate neutre, du sesqui-carbonate, ou en présence de leurs dissolutions à des degrés de concentration variables, toutes circonstances qui influent sur la tension de la vapeur d'eau. Des remarques analogues peuvent être étendues *a fortiori* au bicarbonate d'ammoniaque dont la dissociation met en liberté trois corps gazeux au lieu de deux.

ACTIONS DE PRÉSENCE.

Les facteurs de l'équilibre énumérés ici interviennent encore d'une autre façon dans les phénomènes chimiques

44 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

en agissant comme cause déterminante pour rapprocher de l'état d'équilibre, des systèmes hors d'équilibre; pour provoquer, par exemple, la combinaison de $H + O$ (chaleur), la combustion des vapeurs du phosphore dans l'air en produisant la phosphorescence (pression), l'oxydation du fer passif par l'acide azotique (électricité). On est conduit à se demander si réciproquement toutes les causes déterminantes de réactions non réversibles ne peuvent pas influencer sur les systèmes en équilibre, être toutes sans exception de véritables facteurs de l'équilibre. Parmi ces causes déterminantes, la plus importante de beaucoup, et qui est appelée à jouer de jour en jour un rôle plus considérable dans les progrès de la chimie, est celle des *actions de présence*. Ces actions de présence peuvent être divisées en trois catégories dont la façon d'agir ne diffère peut-être en réalité que fort peu :

- 1° Corps poreux;
- 2° Corps agissant chimiquement;
- 3° Organismes vivants.

Il peut sembler, à première vue, que les corps poreux influent sur l'état d'équilibre. Par exemple, en combinant l'acide sulfureux et l'oxygène sous l'action de la chaleur, la réaction est limitée et la proportion d'acide sulfurique formé très faible; en présence de la mousse de platine, au contraire, le rendement en acide sulfurique est considérablement augmenté. Mais cela tient simplement à ce que la mousse de platine permet de faire réagir les deux corps à une température plus basse et qu'à cette température la proportion normale d'acide sulfurique formé est plus considérable. C'est la température seule qui a modifié les conditions de l'équilibre. Des expériences directes ont permis, du reste, d'établir d'une façon certaine l'absence d'influence des corps poreux. M. Ditte (*) pour

(*) Ditte, *C. r.*, 1872, p. 480.

l'hydrogène sélénié et M. Lemoine (*) pour l'acide iodhydrique ont montré que le coefficient de dissociation n'était pas altéré par la présence de mousse de platine. Son seul effet est de hâter l'accomplissement des réactions qui amènent le système à l'état d'équilibre. Il ne s'agit, bien entendu ici, que de la masse gazeuse extérieure à la mousse de platine.

Les corps qui ont une action de présence nettement chimique, comme le bioxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique, les acides minéraux dans l'éthérification, la glycérine dans le dédoublement de l'acide oxalique, l'oxyde de cuivre dans la fabrication du chlore par le procédé Deacon n'influent pas davantage sur l'état d'équilibre, cela résulte d'une façon bien nette des expériences de M. Berthelot sur l'éthérification. Lorsque parfois la limite de la réaction paraît modifiée comme dans la fabrication de l'acide sulfurique, du chlore, c'est que, grâce aux actions de présence, on a pu abaisser la température nécessaire pour obtenir une réaction. C'est dans ce cas encore, comme dans celui des corps poreux, la température seule dont l'influence se fait sentir comme facteur de l'équilibre.

Les organismes vivants, animaux et plantes parfaitement organisés, ou simples microbes, donnent naissance à des réactions spéciales, comme la formation de l'urée, la fermentation du sucre. Mais aucune des réactions observées jusqu'ici ne paraît être réversible ; d'ailleurs, le mécanisme de l'action de ces êtres vivants doit être de fournir certains composés définis exerçant une action chimique de présence semblable à celle des acides minéraux dans l'éthérification. C'est certainement ce qui se passe dans la digestion des animaux supérieurs qui

(*) Lemoine, *Ann. de phys. et chim.*, 1877, t. XII, p. 145.

est provoquée par l'action de présence des sucs de l'estomac.

Il ne paraît donc pas que la présence d'êtres vivants, pas plus que celle de simples composés chimiques, puisse intervenir pour modifier un système en équilibre. Ils agissent simplement comme action déterminante pour rapprocher plus ou moins complètement un système hors d'équilibre de sa position d'équilibre.

FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE ET FORCES MÉCANIQUES.

En résumé, il y a donc trois facteurs externes de l'équilibre chimique et pas davantage, qui sont :

- la *température*,
- la *force électromotrice*,
- la *pression*,

et trois facteurs internes dépendant

- de l'état chimique,
- de l'état physique,
- de la condensation de chacun des corps en présence.

Leur action est nécessaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de circonstance où l'influence de l'un ou de l'autre de ces facteurs ne se manifeste, contrairement à ce que l'on admettait dans certains cas pour la condensation.

Si nous voulons continuer le rapprochement des phénomènes physico-chimiques et mécaniques, nous sommes conduits à admettre que les grandeurs que j'ai désignées sous le nom de facteurs de l'équilibre correspondent aux forces mécaniques. Ce sont les véritables forces chimiques. Ce rapprochement, du reste, n'est pas nouveau, il a déjà été fait par Maxwell, dans son traité élémentaire de la chaleur (*). Ce savant a été conduit à cette conclusion

(*) Maxwell, *Theory of Heat*.

par la simple considération de l'énergie. L'énergie potentielle peut se manifester sous trois formes distinctes : énergie *mécanique*, énergie *électrique*, énergie *calorifique*. Sous ces trois formes elle peut être représentée par un produit de deux facteurs :

Énergie mécanique = pression \times déplacement;

Énergie électrique = $\left\{ \begin{array}{l} \text{force électromotrice} \times \text{quantité d'élec-} \\ \text{tricité;} \end{array} \right.$

Énergie calorifique = température \times variation de l'entropie.

Et le transport de l'énergie d'un point d'un corps à un autre, ou sa transformation d'un état à l'autre est provoquée par les inégalités d'un point à l'autre du premier de ces deux facteurs. Or, ce sont précisément là les trois forces chimiques dont les variations amènent les transformations chimiques et, par suite, le passage d'énergie latente d'un système chimique au système opposé, ou sa transformation d'énergie latente à l'état d'énergie libre. C'est-à-dire que dans tous les cas, qu'il y ait ou non phénomène chimique, les transports ou changements d'état de l'énergie sont régis par les trois mêmes facteurs.

Cette assimilation de la température et de la force électromotrice à la force mécanique semble au premier abord peu satisfaisante, parce que nous sommes habitués à envisager cette dernière à des points de vue très différents; au point de vue statique des équilibres, au point de vue dynamique du mouvement, et au point de vue métaphysique de la volonté. Au premier de ces points de vue seul l'analogie existe; il faut faire abstraction des deux autres. Il faut oublier qu'une force mécanique peut se mesurer par le produit d'une masse par une accélération; rien de semblable pour la température et la force électromotrice. Il faut oublier que nous pouvons provoquer le développement des forces mécaniques par l'action de notre volonté, il nous est impossible de dégager de la chaleur ou de l'électricité par le même procédé.

CHAPITRE III.

LOI D'OPPOSITION DE LA RÉACTION A L'ACTION.

Après avoir établi que toute altération d'un seul des trois facteurs de l'équilibre amène nécessairement une déformation d'un système en équilibre, la première question à se poser est de savoir s'il existe une corrélation entre le sens de la déformation du système et le signe de la variation du facteur. Cette relation est très simple et peut s'énoncer ainsi :

Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.

C'est une loi purement expérimentale ; mais elle repose sur un nombre de faits tellement considérable qu'on peut la regarder comme rigoureuse. Elle est d'une application continuelle dans les recherches chimiques ; elle m'a conduit à la prévision d'un certain nombre de faits nouveaux qui se sont tous trouvés confirmés par l'expérience.

Cette loi fait rentrer les phénomènes chimiques réversibles dans la catégorie des phénomènes *réiproques* de M. Lippmann (*); une variation de l'un des facteurs amène une déformation du système et réciproquement une déformation du système amène une variation des facteurs.

Je vais établir cette loi en passant successivement en revue les différents facteurs de l'équilibre.

(*) Lippmann, *Ann. de phys. et de chimie*. 5^e série, t. XXIV, p. 145.

Température. — Toute élévation de température produit sur un système chimique en équilibre une transformation dans le sens correspondant à une absorption de chaleur, c'est-à-dire qui amènerait un abaissement de température si elle se produisait seule. Cette loi a été donnée par M. van T'Hoff (*) pour les phénomènes chimiques proprement dits, j'ai montré que sa généralité était beaucoup plus grande encore que ne l'avait supposé son auteur.

Tous les phénomènes réversibles de fusion ou de volatilisation qui sont accompagnés d'une absorption de chaleur sont produits par une élévation de température.

Nous avons étendu, M. Mallard et moi, la même loi aux transformations dimorphiques; nous avons montré que dans toutes les circonstances où ces transformations se produisent dans des conditions réversibles, c'est-à-dire donnent lieu à un équilibre, la variété stable aux températures plus élevées est celle qui se produit avec absorption de chaleur. C'est le cas de l'iodure d'argent, de la boracite et du sulfate de potasse. On pourrait citer d'autres transformations antérieurement connues auxquelles la même règle s'applique. C'est ainsi que l'on obtient par une élévation de température le passage du soufre octaédrique au soufre prismatique et au soufre insoluble, de la litharge au massicot, de l'iodure rouge de mercure à l'iodure jaune, de l'azotate de potasse prismatique à l'azotate rhomboédrique, des trois variétés de l'azotate d'ammoniaque l'une dans l'autre, etc. Toutes les fois que l'élévation de température provoque une transformation dimorphique avec dégagement de chaleur, on peut affirmer qu'elle n'est pas réversible; l'élévation de température agit comme cause déterminante pour ramener un système hors d'équilibre à sa position normale d'équilibre.

(*) Van T'Hoff, *Dynamique chimique*, p. 161.

C'est ce qui arrive dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, des oxydes de magnésium, de fer, de chrome, d'aluminium en oxydes cuits, etc. La transformation réversible de ces corps se produit vraisemblablement à une température trop élevée pour que nous puissions l'atteindre ; elle doit régénérer les corps primitifs mis en expérience.

Les phénomènes de dissolution donnent la vérification la plus frappante de la loi d'opposition de l'action et de la réaction. Mais, dans ce cas, les quantités de chaleurs dégagées sont souvent très faibles ; de plus, elles changent considérablement avec les conditions de l'expérience. Il faut donc préciser parmi toutes les chaleurs de dissolution celle qu'il faut considérer. D'après l'énoncé même de la loi, c'est la chaleur de dissolution d'un corps dans une dissolution du même corps saturée à une température infiniment voisine de celle à laquelle on opère. Pratiquement, pour mesurer les chaleurs de dissolution, on a l'habitude de se servir de dissolutions très étendues ; pour utiliser les nombres ainsi déterminés et les seuls connus aujourd'hui, il faut tenir compte des chaleurs de dilution suivant la formule

Dissolution à saturation = dissolution étendue — dilution,

Enfin on passe de la chaleur de dissolution à saturation à celle qui nous intéresse ici en retranchant la quantité de chaleur résultant de l'addition, à une quantité indéfinie de la dissolution saturée, du volume d'eau nécessaire pour dissoudre à saturation le poids de sel employé :

$$\text{Dissolution d'équilibre} = \begin{cases} \text{dissolution saturée} \\ \text{d'addition.} \end{cases} - \text{chaleur}$$

L'expérience montre que généralement toutes ces chaleurs de dissolution sont de même signe ; il y a pourtant un certain nombre d'exceptions ; le chlorure de cuivre en dissolution étendue dégage de la chaleur par sa dissolu-

tion, il en absorbe au contraire beaucoup en dissolution saturée. Cela tient à ce qu'il présente une chaleur de dilution énorme corrélative du changement d'hydratation qui se manifeste par un changement de coloration. Mais entre la dissolution à saturation et celle d'équilibre, je n'ai pas trouvé jusqu'ici de désaccord de signe, de telle sorte qu'il est loisible de se servir provisoirement de la première de ces chaleurs pour contrôler l'exactitude de la loi énoncée ici.

La dissolution de presque tous les corps solides à la température ordinaire absorbe de la chaleur et la solubilité croît avec l'élévation de température. Quelques sels pourtant ont une solubilité décroissante, ce sont l'hydrate de chaux, le sulfate de cérium, le sulfate de soude anhydre. Tous les trois dégagent de la chaleur en se dissolvant. A mesure que la température est plus élevée, la dissolution des sels tend à se faire avec un dégagement de chaleur plus grand tant par le fait des chaleurs spécifiques, comme l'a fait voir M. Berthelot, que par la disparition successive des différents hydrates dont la chaleur de dissolution est diminuée de celle de fusion de l'eau solide qu'ils renferment. Il en résulte qu'à une température suffisamment élevée tous les sels doivent présenter des solubilités décroissantes. Cette prévision de la théorie a été vérifiée par M. Étard (*) pour les sulfates qui, presque tous, ont déjà des solubilités décroissantes au-dessous de 200 degrés, c'est-à-dire dans les limites de température où les expériences sont encore possibles.

Si la chaleur de dissolution est nulle la solubilité doit être indépendante de la température; c'est sensiblement le cas du chlorure de sodium. Mais le sulfate de chaux en est un exemple plus net encore. Ce sel, d'après M. Marignac (**), présente une solubilité croissante aux

(*) Étard, *C. r.*, t. CVI, p. 740.

(**) Marignac, *Ann. de phys. et de chimie*, 5^e série, t. I, p. 274.

basses températures, décroissante aux températures élevées avec un maximum entre 30 et 40. Or, il résulte précisément des expériences de M. Berthelot (*), que la chaleur de dissolution de ce sel change de signe en passant par zéro dans le même intervalle de température.

L'exactitude de cette loi a été contestée par MM. Chancel et Parmentier (**), qui ont pensé l'infirmier par leurs expériences sur la solubilité du butyrate et de l'isobutyrate de chaux.

D'après ces savants, le butyrate de chaux présenterait une solubilité croissante à froid et décroissante à chaud; pour l'isobutyrate, ce serait l'inverse. Mais, dans les deux cas, la chaleur de dissolution à saturation à froid serait positive, tandis qu'elle devrait être de signe contraire comme les variations de solubilité. L'isobutyrate ferait donc exception à la loi énoncée. Reprenant ces expériences (***), j'ai montré par l'emploi d'une méthode calorimétrique plus exacte que les chiffres publiés étaient certainement inexacts, que la dissolution du butyrate se faisait avec dégagement de chaleur. J'ai vérifié, de plus, qu'à 100 degrés le signe de la chaleur de dissolution pour les deux sels se renversait et que, par suite, l'isobutyrate et le butyrate de chaux fournissaient la meilleure preuve à invoquer à l'appui de la loi que j'ai énoncée.

Les liquides ont des chaleurs de dissolution tantôt positives, tantôt négatives; la variation de solubilité est toujours corrélative du signe de la chaleur de dissolution. La nicotine se dissout dans l'eau à la température ordinaire avec un grand dégagement de chaleur (****), et par l'échauffement se précipite de sa dissolution qui se

(*) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 131.

(**) Chancel et Parmentier, *C. r.*, 1887, t. CIV, p. 474.

(***) Le Chatelier, *C. r.*, 1887, t. CIV, p. 679.

(****) Le Chatelier, *C. r.*, 1885, 16 février.

sépare ainsi en deux couches liquides distinctes. L'éther, au contraire, dont la dissolution absorbe de la chaleur, est plus soluble à chaud.

Enfin, les gaz dégagent tous de la chaleur en se dissolvant et sont tous moins solubles à chaud qu'à froid.

Les phénomènes chimiques proprement dits obéissent à la même loi; tous les composés formés avec dégagement de chaleur, et c'est là le cas général, éprouvent une dissociation croissante par le fait de l'élévation de température; c'est le cas du carbonate de chaux, de l'acide carbonique, de l'iodure mercurique, etc. Lorsque la chaleur de réaction est nulle ou très faible, la dissociation est sensiblement indépendante de la température, pour l'acide iodhydrique par exemple. Enfin, les composés formés avec absorption de chaleur devraient présenter une dissociation décroissante par l'élévation de température. Sur ce point, les vérifications précises manquent, les corps explosifs proprement dits, qui forment la majeure partie des composés à décomposition exothermique ne sont pas susceptibles d'éprouver de transformations réversibles dans les conditions où nous pouvons les placer, il faut supposer qu'ils ne deviendraient stables qu'à des températures supérieures à celles que nous savons produire. Cette hypothèse est très vraisemblable pour ceux d'entre eux dont la synthèse peut être obtenue à une température élevée, tels que l'acétylène dans l'arc électrique, les composés oxygénés de l'azote dans l'étincelle électrique ou le mélange tonnant en combustion, c'est-à-dire à des températures égales ou supérieures à 3.000 degrés. Les conditions de formation du sulfure de carbone, de l'oxyde de carbone, semblent aussi indiquer pour ces deux corps une stabilité croissant avec la température.

Dans les phénomènes de double décomposition ou de substitution on trouve de nombreux exemples analogues. La réaction exothermique de l'hydrogène sur l'acide car-

bonique devient de moins en moins complète par l'élévation de température; la substitution endothermique du brome au chlore dans le chlorure de potassium croît avec la température. De même encore, la décomposition des sels par l'eau augmente si elle se fait avec absorption de chaleur (HgO , SO^3 et BiO^3 , 3AzO^3), diminue au contraire si elle dégage de la chaleur, comme je l'ai fait voir pour le chlorure d'antimoine^(*). On admettait, au contraire, jusqu'ici, sans l'avoir vérifié d'ailleurs, que la décomposition de tous les sels sans exception augmentait avec la température.

Si la réaction d'équilibre ne dégage que peu ou pas de chaleur, l'état d'équilibre est sensiblement indépendant de la température; c'est le cas de l'éthérification.

Jusqu'ici je n'ai considéré que des systèmes dont la température était uniforme; mais le principe s'applique encore si l'échauffement est local.

. L'échauffement d'un point d'un corps conducteur amène un transport de chaleur qui a pour effet d'abaisser la température du point chauffé.

L'échauffement d'une soudure d'un circuit métallique produit un déplacement d'électricité tel que, s'il se produisait seul, il amènerait, en vertu de l'effet Peltier, un abaissement de température de la soudure chauffée.

De même, dans un élément de pile inégalement chauffé, le sens de la réaction chimique produite est déterminé par le signe de la quantité de chaleur dégagée dans la réaction. Par exemple, un fil de cuivre placé dans un tube rempli d'une dissolution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, se dissout dans les points du tube qui sont chauffés, tandis qu'il se précipite une quantité égale de cuivre dans les parties froides.

(*) Le Chatelier, *C. r.*, 1884, p. 675.

Une application intéressante pourrait être faite de ce principe aux phénomènes de diffusion; on sait qu'en chauffant une partie de dissolution on fait varier la concentration tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Le sens du phénomène doit être réglé par le signe de la chaleur de dilution. C'est sans doute sous des influences semblables que le sulfate de soude et le natron des lacs salés d'Afrique peuvent se produire par la réaction du chlorure de sodium sur les éléments du sol. J'ai reconnu (*) dans les chotts algériens que le sulfate de soude effleuri venait se concentrer à la surface du sol dont la température atteint 80 degrés au soleil, tandis que le chlorure de calcium disparaît dans la nappe aquifère dont la température est de 22 degrés.

Électricité. — *Toute variation de force électromotrice produite en un point d'un système en équilibre provoque une déformation du système qui amènerait au point considéré, si elle se produisait seule, une variation de force électromotrice de signe contraire.*

L'application du principe général de l'opposition de l'action et de la réaction est connue depuis longtemps en ce qui concerne l'électricité; je ne ferai donc que rappeler sommairement des faits bien connus :

Déplacement de l'électricité dans un conducteur entre deux points dont la force électromotrice diffère;

Effet Peltier dans un conducteur hétérogène; c'est la réciproque du phénomène thermo-électrique cité tout à l'heure à propos de la température;

Polarisation des électrodes, qui s'oppose au passage du courant;

Électrolyse; la décomposition chimique opérée tend à régénérer un courant de signe contraire; c'est le principe des piles secondaires ou accumulateurs.

(*) Le Chatelier, *C. r.*, 26 février 1877.

Il n'y a pas ici l'analogie d'un système chimique dont tous les points sont portés à la même température; l'électrisation uniforme d'un système, si elle était possible, altérerait-elle son état d'équilibre? C'est une question qui mériterait d'être étudiée.

Pression. — *L'augmentation de la pression de tout un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à faire diminuer la pression.*

On sait que la compression abaisse ou élève le point de fusion des corps suivant que la fusion est accompagnée d'une augmentation ou d'une diminution de volume. Nous avons établi, M. Mallard et moi (*), le même fait pour la transformation dimorphique de l'iodure d'argent. Nous avons réussi à abaisser son point de transformation jusqu'à la température ordinaire, c'est-à-dire de plus de 100 degrés sous une pression de 3.000 atmosphères. Jusque-là on n'avait réussi à le faire pour les points de fusion que de quelques degrés.

De même dans les systèmes gazeux homogènes ou non; la compression amène la condensation des vapeurs, la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux, etc.. Pour les systèmes homogènes les exemples ne manquent pas non plus. Je rappellerai les expériences bien connues sur la dissociation du perchlorure de phosphore, de la molécule de soufre, d'iode, etc.; nous avons vérifié, M. Mallard et moi (**), le même fait dans la dissociation de l'acide carbonique.

Lorsque la réaction n'est accompagnée d'aucun changement de volume, l'état d'équilibre est indépendant de la pression : dissociation de l'acide iodhydrique, éthérification. Les faibles écarts observés ne dépassent guère

(*) Mallard et Le Chatelier, *C. r.*, 21 juillet 1884.

(**) Mallard et Le Chatelier, *C. r.*, 19 décembre 1881.

les erreurs d'observation, et peuvent dans tous les cas être expliqués par le léger écart entre les densités réelles et les densités théoriques, qui fait que les réactions où le nombre de molécules reste invariable, sont néanmoins toujours accompagnées d'un léger changement de volume.

Condensation. — *La variation de condensation d'un seul des éléments détermine une transformation dans un sens tel qu'une certaine quantité de cet élément disparaisse, ce qui peut diminuer sa condensation.*

C'est là l'action de masse, dont les applications sont si nombreuses dans toute la chimie.

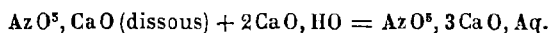
Les expériences de M. Berthelot sur l'éthérification, de M. Lemoine sur la dissociation de l'acide iodhydrique, ont montré d'une façon très nette comment l'addition à un mélange en équilibre d'une nouvelle quantité d'un quelconque des corps en présence amène un accroissement de la réaction qui tend à faire disparaître ce corps. Ainsi l'addition d'hydrogène à l'acide iodhydrique dissocié provoque la combinaison d'une nouvelle quantité d'hydrogène à l'iode, tandis que l'addition d'acide iodhydrique provoque la décomposition d'une nouvelle quantité de ce corps; de même, dans la décomposition des sels par l'eau, du sulfate de mercure. L'addition d'acide provoque aux dépens du précipité la formation d'une nouvelle quantité de sel neutre; inversement pour l'addition de sel neutre. Les décompositions mutuelles des sels qui sont presque toujours limitées en donnent des exemples sans nombre : extraction des sels des eaux de la mer; sel mixte, sulfate de soude, chlorure double de potassium et de magnésium, par le procédé Balard; préparation du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque de M. Schlœsing; décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude, et, en général, toutes les applica-

tions des lois de Berthollet dans lesquelles la réaction est rendue à peu près complète par l'élimination continue d'un des produits de la réaction.

Cette loi générale d'opposition de l'action et de la réaction dont je viens de développer les applications n'est que la généralisation de la *condition de stabilité* de l'équilibre des systèmes mécaniques. Cette condition bien connue est, en effet, que si on applique une force en un point d'un système en équilibre, il faut que la déformation du système amène le développement d'une force qui tende à produire un déplacement de sens contraire, c'est-à-dire d'une force de sens opposé à celle qui a été introduite; c'est ce que l'on exprime en disant que *la réaction doit être opposée à l'action*. C'est ce dernier énoncé que j'ai étendu aux équilibres chimiques. Dans ce cas, les facteurs de l'équilibre ou forces chimiques étant de nature distincte, la loi en question s'applique isolément à chacun d'eux. Lorsque la déformation peut se produire sans entraîner le développement d'aucune force nouvelle, sans produire aucune variation des facteurs de l'équilibre, on n'a plus affaire à un équilibre stable, mais à un équilibre *indifférent*, dans lequel une altération infiniment petite de l'un des facteurs suffit pour entraîner une déformation totale, mais encore réversible du système. C'est le cas des tensions fixes de dissociation sur lequel je reviendrai plus loin.

Enfin, si la déformation du système amenait une variation des facteurs de même signe que celle qui a été produite au début, l'équilibre serait *instable*. Les déformations seraient totales, comme dans le cas précédent, mais non réversibles. C'est la situation d'un ellipsoïde allongé placé debout sur son grand axe. Dans cette position, il est en équilibre, mais il ne peut subir aucun déplacement réversible. Ce serait le cas, en chimie, d'une dissolution saline renfermant moins d'eau que n'en fixe-

rait en cristallisant le sel dissous; par exemple, du sulfate de soude, s'il était soluble dans une quantité d'eau inférieure à dix molécules. On ne connaît pas jusqu'ici en chimie d'une façon certaine d'exemples de cette nature. Je crois cependant, d'après quelques observations personnelles, que l'azotate tribasique de chaux peut présenter au contact de l'eau un semblable état d'équilibre instable :



La quantité d'eau solidifiée Aq serait supérieure à celle de l'eau de la dissolution d'azotate de chaux dans le système en équilibre.

CHAPITRE IV.

LOI DE L'ÉQUIVALENCE.

Dans un système mécanique en équilibre, il est possible de remplacer certaines parties par d'autres analogues sans que l'équilibre soit altéré; on pourra remplacer un ressort par un autre ressort ou par un poids. Ces divers éléments du système sont dits *équivalents*; l'expérience montre que deux éléments équivalents dans un système donné en équilibre le seront encore dans tout autre système, c'est-à-dire qu'ils pourront être substitués l'un à l'autre sans altérer l'équilibre. L'expérience montre de plus que, s'ils peuvent être opposés l'un à l'autre, comme deux ressorts, un ressort et un poids ou deux poids par l'intermédiaire d'un fil passant sur une poulie, ils se feront mutuellement équilibre. C'est de ces lois expérimentales que découle la notion de force. Après avoir reconnu que certains éléments très différents par l'ensemble de leurs propriétés se comportent de la même façon au point de vue de l'équilibre, on a été conduit à imaginer

en eux l'existence de certaines entités fictives que l'on a désignées sous le nom de force. Et l'on énonce alors la loi d'équivalence en disant :

Deux forces égales à une troisième sont égales entre elles, et réciproquement.

C'est là une loi expérimentale et non pas seulement une définition ni une proposition évidente d'elle-même, comme on peut être tenté de le croire. Quand on dit que deux grandeurs superposables, deux longueurs, par exemple, égales entre elles, sont égales à une troisième, cette proposition résulte d'expériences journalières tellement familières, qu'elles ont pour nous le caractère de l'évidence; l'extension de cet énoncé aux forces est bien moins évidente, elle ne prend ce caractère que sous l'influence de l'éducation scientifique. Enfin, cette même loi peut être étendue aux phénomènes chimiques, et elle a si peu le caractère de l'évidence qu'elle a jusqu'ici été méconnue.

Cette loi peut être énoncée ainsi :

Deux éléments équivalents dans un système chimique, c'est-à-dire qui peuvent se substituer l'un à l'autre sans altérer l'état d'équilibre de ce système, seront encore équivalents dans tout autre système chimique, et de plus se feront mutuellement équilibre s'ils sont opposés l'un à l'autre, et réciproquement.

L'exemple le plus simple est fourni par la vaporisation de l'eau; à la température de congélation, les tensions de vapeur de l'eau et de la glace sont égales. C'est-à-dire que dans le système en équilibre eau \rightleftharpoons vapeur saturée on peut remplacer l'élément eau par l'élément glace sans qu'il y ait altération de l'équilibre, c'est-à-dire sans qu'il y ait de vapeur formée ni condensée. A cette même température, l'eau et la glace se font mutuellement équilibre. L'expérience directe ne présente pas dans ce cas une précision suffisante pour établir avec certitude l'exis-

tence de ce *point triple*, mais son existence, comme l'a montré Thomson, est une conséquence nécessaire des deux principes de la thermodynamique.

Si nous mettons le second principe sous la forme :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

et si nous l'appliquons au cycle fermé isotherme :

glace - vapeur - eau - glace,

qui est réversible, il vient, en remarquant que T est constant :

$$\int dQ = 0;$$

mais la chaleur dégagée est la somme de deux termes, la variation de l'énergie interne et le travail extérieur. Pour le premier, la somme est nulle par définition, puisque le cycle est fermé. Il faut donc aussi que la somme des travaux extérieurs soit nulle, ce qui entraîne immédiatement l'égalité des tensions de vapeur, si l'on néglige dans le calcul quelques infiniment petits, tels que la différence du volume de l'eau et de la glace, les inégalités de la loi de Mariotte; l'équation de la somme des travaux se réduit alors :

$$\log \frac{p(\text{eau})}{p(\text{glace})} = 0,$$

d'où :

$$p(\text{eau}) = p(\text{glace}).$$

Le même raisonnement s'applique à tout système dont un des éléments est gazeux; la seule condition, pour obtenir un cycle isotherme réversible, est d'opérer à la température d'équilibre des deux éléments non gazeux. On verra ainsi que les corps dimorphes, les hydrates salins ont la même tension de vapeur, la même tension de dissociation à leur point de transformation.

J'ai vérifié le fait expérimentalement pour l'hydrate de chlore, à la température de congélation de la dissolution aqueuse de chlore. J'ai reconnu que c'était vers ce point que venaient converger les deux courbes de dissociation de l'hydrate de chlore correspondant l'une à la formation de l'eau solide, l'autre à la formation d'eau liquide.

Cette loi peut être vérifiée très exactement dans les cas des phénomènes de dissolution : on sait qu'à leur point de transformation, les différents hydrates salins du sulfate de soude, du phosphate de soude, ont le même coefficient de solubilité; de même, pour les variétés dimorphes de l'azotate d'ammoniaque. Pour des températures différentes, chacune de ces variétés présente un coefficient de solubilité spécial, c'est là l'origine des phénomènes de sursaturation sur lesquels nous reviendrons plus loin.

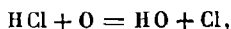
Il résulte encore de cette loi que toute circonstance susceptible de faire varier la tension de vapeur d'une dissolution saturée d'un sel peut amener un déplacement du point de transformation des hydrates de ce sel. L'addition d'un sel étranger à la dissolution suffit pour amener ce résultat. En présence d'un excès de chlorure de sodium ou d'azotate de soude, les points de transformation des hydrates du sulfate, borate, phosphate et carbonate de soude, éprouvent les variations suivantes :

	EAU PURE	Na Cl en excès	Na O, Az O ⁵ en excès
Sulfate de soude.	33	16	12
Phosphate de soude.	44	27	20
Carbonate de soude	40	22,5	14
Borax.	60	37	45

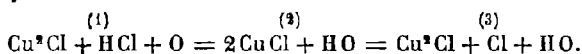
La non influence des actions chimiques de présence

sur l'état d'équilibre que j'ai signalé plus haut peut encore se rattacher à cette loi d'équivalence. Prenons par exemple la préparation du chlore par le procédé Deacon.

La réaction finale à obtenir est :



qui donne lieu à un certain état d'équilibre. L'addition au mélange gazeux d'un composé solide de cuivre hâte beaucoup les réactions sans changer la limite. La transformation finale obtenue résulte alors d'un cycle de deux réactions successives dans lesquelles le composé cuivreux est constamment régénéré et ramené à un même état :



Nous avons les trois systèmes constamment en présence, il faut que chacun d'eux soit isolément en équilibre avec les deux autres. Si nous considérons l'équilibre direct de (1) et (3) le sel de cuivre n'intervient pas, c'est la réaction directe. Il tend à s'établir une certaine relation entre les proportions des deux états opposés $\text{HCl} + \text{O}$ et $\text{Cl} + \text{HO}$. Prenons maintenant l'état (2) dans des proportions convenables pour qu'il soit en équilibre avec l'état (1); je dis alors qu'il sera aussi en équilibre avec l'état (3). On peut en effet remplacer dans le système (1)=(2) $\text{HCl} + \text{O}$ par le système équivalent $\text{Cl} + \text{HO}$, sans altérer l'état d'équilibre, d'après la loi d'équivalence. Mais cette substitution équivaut à remplacer (1) par (3). Par conséquent, on arrive comme état d'équilibre au même résultat final, que l'on passe d'un état du système à l'état opposé par la réaction directe, ou par un cycle quelconque de réactions toutes réversibles, comme celles qui sont occasionnées par les actions chimiques de présence.

On trouve une autre vérification de cette loi dans l'équilibre des dissolutions salines; on sait que si, par la

réaction de plusieurs sels solubles, il vient à se former un précipité, par suite de la moindre solubilité de l'un des nouveaux sels formés, on peut enlever ce précipité sans modifier l'état d'équilibre dans la liqueur. C'est qu'un sel solide et sa dissolution saturée sont équivalents; ils peuvent se remplacer l'un l'autre dans un système en équilibre. C'est pour cela que dans la théorie des équilibres de cette nature, dans la théorie des lois de Berthollet par exemple, on arrive au même résultat en ne tenant compte que des corps dissous et négligeant les précipités, comme le faisait Dumas, ou en tenant compte, au contraire, de l'action directe des corps dissous sur les précipités en négligeant la solubilité de ces derniers, comme le fait M. Berthelot.

Le rôle des agents minéralisateurs dans les expériences de géologie synthétique doit, en général, être interprété de la même façon; leur présence ne modifie en rien l'état d'équilibre stable que tendent à atteindre spontanément les corps mis en présence. Ils n'ont d'autre rôle que de permettre à des corps non combinés ou simplement amorphes, mais pour lesquels l'état de combinaison cristallisé est le plus stable, d'atteindre cet état, ce qu'ils ne pourraient faire par eux-mêmes en l'absence d'un dissolvant ou d'un volatilissant qui puisse leur communiquer la mobilité indispensable pour toute cristallisation. II. Sainte-Claire Deville avait proposé une interprétation un peu différente de ces phénomènes de minéralisation; il admettait que les variations de température d'un point à un autre entraînaient des modifications dans l'état de dissociation, suffisantes pour amener d'une part la volatilisation des matières amorphes et un peu plus loin la précipitation des mêmes produits à l'état cristallisé. Cette explication est indiscutable pour les expériences de cristallisation de l'oxyde de fer, de l'oxyde de zinc, réalisées par H. Sainte-Claire Deville, précisé-

ment à l'aide des variations de température établies systématiquement entre deux points d'un même appareil. Mais il existe un grand nombre de reproductions synthétiques dans lesquelles il est impossible d'invoquer l'influence des variations de température; les considérations développées plus haut à l'occasion des actions de présence s'appliquent au contraire immédiatement. Prenons un exemple pour préciser, supposons qu'il s'agisse d'effectuer la reproduction synthétique du feldspath sous la pression ordinaire. En fondant les éléments de ce corps, silice, alumine et potasse, nous aurons un verre qui par refroidissement devra, à une température convenable, passer à l'état cristallin, ou du moins devrait le faire si la solidité du verre, l'absence de mobilité de ses particules ne s'opposait à toute cristallisation. Il suffira, pour obtenir la cristallisation dans les conditions convenables de température, de placer ce verre au contact d'un quelconque de ses dissolvants qui puisse assurer à ses éléments la mobilité nécessaire pour leur groupement cristallin. A une même température le résultat obtenu sera toujours le même, quelle que soit la nature de l'agent minéralisateur employé, il n'y aura de différence que dans la rapidité avec laquelle l'équilibre sera atteint. Celle-ci croîtra avec le degré de solubilité, de volatilité des éléments du feldspath dans le réactif employé. Les avantages de l'emploi du fluor ou des alcalis s'expliquent d'eux-mêmes par la fusibilité, la volatilité des composés qu'ils donnent avec la silice. L'absence d'influence des agents minéralisateurs sur l'état définitif d'équilibre a été depuis longtemps signalée par M. Hautefeuille à l'occasion de ses expériences sur la cristallation de la silice(*). Au-dessous d'une certaine température, on obtient toujours du quartz, et au-dessus de la tridymite.

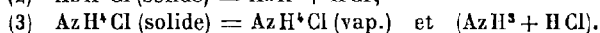
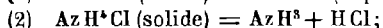
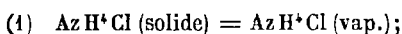
(*) Hautefeuille, *Revue scientifique*, avril 1885, p. 523.

On peut entrer plus avant dans le rôle des agents minéralisateurs, analyser de plus près le mécanisme par lequel ils provoquent la cristallisation. Je le ferai à propos de la sursaturation dans l'étude des phénomènes de dissolution.

J'ai montré l'analogie de cette loi d'équivalence dans les équilibres chimiques avec la loi correspondante relative aux forces mécaniques. Mais il faudrait se garder de pousser plus loin la généralisation et d'admettre que, par la juxtaposition de deux éléments équivalents, dans un système en équilibre, on double l'action de chacun d'eux. Cela n'est vrai que lorsqu'on a affaire à des facteurs de l'équilibre croissant proportionnellement aux masses des corps, ce qui a généralement lieu dans l'équilibre mécanique. Ainsi, en juxtaposant deux corps de même poids, on a un poids, une force double, de même pour deux ressorts identiques. Un système en équilibre où l'on doublerait ainsi l'un des éléments devra nécessairement se déformer. Mais il n'en est pas ainsi dans tous les équilibres, dans l'équilibre de température par exemple. Si l'on juxtapose deux corps de même masse à la même température, on n'obtient pas une température double, et comme c'est la température qui est dans ce cas le facteur de l'équilibre, on voit que l'on peut juxtaposer deux éléments équivalents sans modifier l'état d'équilibre.

C'est ce qui se passe dans le cas des équilibres chimiques. La juxtaposition de deux éléments équivalents n'altère pas l'état d'équilibre si cette juxtaposition peut se faire sans altérer aucun des facteurs de l'équilibre. Cela est évident si les deux éléments sont identiques; on ne fait pas changer la concentration d'une dissolution saturée en doublant la quantité de sel au contact; cela résulte immédiatement de ce que la condensation seule

des corps en présence intervient comme facteur de l'équilibre. Cela est encore vrai pour des éléments équivalents, mais de nature différente; ainsi à zéro la tension de vapeur de l'eau ou de la glace seule, et d'un mélange des deux est la même; de même pour le coefficient de solubilité d'un mélange de deux hydrates d'un même sel à leur point de transformation; le fait est établi par l'expérience, d'une façon très nette, dans tous les cas analogues, où l'on se trouve en présence de systèmes hétérogènes dans lesquels les éléments équivalents que l'on ajoute ensemble ne peuvent que se juxtaposer sans se mêler. La même loi semble être encore vraie quand les éléments en question sont miscibles. Voyons quelles en sont les conséquences: Prenons par exemple la vaporisation du chlorhydrate d'ammoniaque; elle peut se faire de trois façons différentes:



La première est la vaporisation simple; la seconde, la décomposition totale; la troisième, intermédiaire entre les deux précédentes, est la dissociation. C'est elle qui semble se produire normalement, qui correspond à la stabilité maxima maximorum. Les deux autres équilibres n'en sont pas moins théoriquement possibles. A une même température les tensions de $\text{AzH}^{\text{b}}\text{Cl (vap.)}$ et de $\text{AzH}^{\text{b}}\text{Cl (décomposé)}$ seront équivalentes; elles pourront par suite se faire mutuellement équilibre et subsister en présence l'une de l'autre. L'addition d'un de ces éléments au système en équilibre, sel solide, sel gazeux, n'altérera pas l'équilibre. Il en résulte que la tension de vapeur normale de $\text{AzH}^{\text{b}}\text{Cl}$ est la somme des tensions du sel se vaporisant à la même température avec une décomposition nulle d'une part et totale de l'autre. Il en serait de même pour la vaporisation du soufre, de l'iode, qui peut

donner un mélange de S^+ et S^{+2} de I et I². Mais cette loi d'équivalence étendue au cas de mélanges ne peut être établie par l'expérience directe; il faut se contenter de montrer qu'elle n'est en désaccord avec aucun des faits connus.

La loi d'équivalence dans les phénomènes d'équilibres, qui a été énoncée ici, ne doit pas être confondue avec la loi des équivalents en poids dans les combinaisons. Il n'y a aucune relation entre ces deux lois, qui n'ont de commun que le nom. Cette confusion avait été commise par Berthollet. Il supposait dans les poids équivalents d'acide saturant un même poids d'une base, l'existence d'une même force d'acidité et admettait de plus que, la grandeur de cette force réglant le partage d'une même base entre deux acides, la répartition de la base se faisait proportionnellement au nombre de poids équivalents de chacun des deux acides. On sait que cette hypothèse est de tout point inexacte; un équivalent d'acide fort comme l'acide sulfurique, s'empare à peu près exactement d'un équivalent de base en présence d'un excès quelconque d'acide faible, comme l'acide carbonique. Cette erreur provient de ce que Berthollet (*) attribuait à la notion de force une réalité objective, au lieu d'en faire une simple conception de notre esprit permettant de résumer par un seul mot un certain ensemble de faits analogues. Une fois l'existence réelle de la force admise, il était assez naturel de chercher son influence dans des phénomènes autres que ceux qui étaient censés avoir mis en évidence son existence. Si au contraire on ne considère la force que comme une abstraction de notre esprit, il est bien évident que, autant les corps peuvent être le siège de phénomènes différents, autant il faut imaginer de forces

(*) Berthollet, *Statique chimique*, t. I, p. 124.

différentes dont ils sont le siège. Et c'est seulement autant que certains phénomènes peuvent être directement rattachés l'un à l'autre, comme le magnétisme et l'électricité, qu'il faut chercher à établir des corrélations entre les forces qui les représentent. Il n'existe aucune relation entre les lois expérimentales des proportions définies, et celles de l'équilibre chimique, il ne doit pas y en avoir davantage entre les forces que l'on peut imaginer pour les représenter.

CHAPITRE V.

LOIS NUMÉRIQUES DE L'ÉQUILIBRE.

Existence de lois numériques. — Nous avons vu que dans tout système en équilibre il est impossible de faire varier isolément un des facteurs sans détruire l'état d'équilibre. Lors donc que la grandeur de tous les facteurs moins un, est déterminée, celle du dernier l'est aussi s'il y a équilibre. C'est-à-dire que pour chaque système chimique il existe une certaine fonction des facteurs qui doit rester constamment nulle pour qu'il y ait équilibre :

$$F(T, E, p, p'...) = 0.$$

Cette équation représente la loi complète d'équilibre du système considéré; c'est la détermination de cette fonction qui doit être le but de toute étude sur les équilibres chimiques. On peut voir facilement que dans le cas des systèmes gazeux homogènes elle permet de calculer les proportions des divers corps en présence et par suite le coefficient d'équilibre, de dissociation; celui-ci dépend, en effet, des grandeurs p , p' ..., par des relations très simples qu'il n'est pas besoin de rappeler ici.

Nous sommes loin actuellement de pouvoir arriver

dans tous les cas à la connaissance complète de cette fonction. Mais il est possible d'énoncer certaines conditions générales auxquelles elle doit satisfaire; cela restreint d'autant l'indétermination et limite le champ dans lequel de nouvelles recherches sont nécessaires.

Continuité de la fonction d'équilibre. — En premier lieu, la fonction d'équilibre est une fonction continue : cela semble au premier abord assez vraisemblable pour ne pas mériter un énoncé spécial. Si j'insiste sur ce point, c'est que Bunsen (*) dans une série de recherches sur la combustion des mélanges gazeux avait formulé des conclusions contraires. Il pensait avoir constaté que si dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène on fait varier progressivement la proportion des deux gaz, la pression d'explosion varie par sauts brusques, et par suite aussi le coefficient de dissociation dont dépend la pression observée. M. Vicaire (**) fit remarquer, immédiatement après la publication de ce mémoire, que les expériences faites pour chaque mélange étant généralement uniques, il n'y avait pas moyen d'apprécier l'importance des erreurs d'expériences. Il était bien possible que les courbes en forme de marches d'escalier obtenues par Bunsen résultassent simplement du défaut de précision de sa méthode d'expérimentation. Ces prévisions ont été pleinement vérifiées par les recherches que M. Mallard et moi (***) avons faites sur le même sujet. Une série très nombreuse d'expériences faites par une méthode beaucoup plus précise nous a donné des courbes absolument continues, comme le montrent les nombres ci-après :

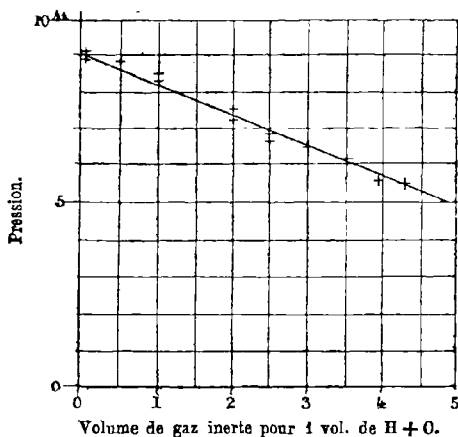
(*) Bunsen, *Ann. de phys. et de chimie*, 1868, t. XIV, p. 443.

(**) Vicaire, *Ann. de phys. et de chimie*, 4^e série, t. XIX, p. 118.

(***) Mallard et Le Chatelier, *Ann. des mines*, 1882.

Combustion de H + O.

VOLUME DE GAZ permanent ajouté à 1 volume de H + O	PRESSION d'explosion	VOLUME DE GAZ permanent ajouté à 1 volume de H + O	PRESSION d'explosion
0,03	8,9	2,34	6,83
0,04	9,04	2,44	6,67
0,01	8,85		
0,31	8,86	3,06	6,20
0,53	8,81	3,10	6,36
1,04	8,30	3,42	6,13
1,02	8,40		
1,02	8,49	3,59	6,00
2,02	7,39		
2,04	7,40	3,97	5,45
2,04	7,30		
2,04	7,34	4,24	5,37

Combustion de H + O.

Application de la thermodynamique. — Arrivé à ce point, il est impossible, en s'aidant seulement de l'expérimentation directe, de déterminer la forme précise de l'équation générale d'équilibre. Nous ne possédons sur ce sujet que des expériences trop peu nombreuses et trop peu précises. Mais on peut faire dans cette voie un pas important en s'aidant des deux prin-

cipes de la thermodynamique dont l'exactitude est aujourd'hui au-dessus de toute contestation.

Il a été malheureusement fait dans les sciences physiques un tel abus des applications de la thermodynamique, que celle-ci jouit aujourd'hui d'un certain discrédit parmi les expérimentateurs. Ce n'est donc qu'avec la plus grande réserve que je me permettrai d'en faire usage ici. L'inconvénient que présente l'emploi des principes de la thermodynamique provient de leur généralité même ; s'appliquant aux phénomènes les plus variés, ils ne peuvent conduire à aucune conclusion précise dans un cas particulier déterminé sans l'intervention de certaines lois expérimentales particulières au phénomène envisagé. A défaut de la connaissance de ces lois, on fait intervenir des hypothèses tout à fait arbitraires, qui enlèvent au résultat trouvé toute certitude et même toute probabilité. D'autre part, les phénomènes naturels sont généralement tellement complexes qu'il est impossible d'introduire dans les calculs toutes les données du problème ; on en supprime arbitrairement un certain nombre et souvent des plus importantes. Si bien qu'en thermodynamique, lorsqu'on parle d'eau, de gaz, de machine à vapeur, il s'agit, le plus souvent, de corps fictifs qui n'ont aucun rapport avec la réalité des faits. Il semble que des formules établies dans de semblables conditions ne devraient jamais s'accorder avec les résultats de l'expérience, pourtant cet accord s'établit toujours et avec une facilité égale pour les théories les plus contradictoires. C'est que ces formules, de par leur origine même, renferment des paramètres indéterminés et des coefficients de correction arbitraires en nombre suffisant pour permettre de réaliser un accord qui, bien entendu, est purement fictif. De semblables théories ne peuvent donc présenter d'intérêt que comme exercice de calcul ; elles n'ont jamais, en effet, conduit à la prévision d'aucun fait nouveau. Elles

ne font que prévoir après coup les résultats obtenus directement par l'expérience.

J'adopterai ici la marche suivante : je montrerai en premier lieu quelles sont les conséquences rigoureuses, mais nécessairement assez limitées, qui peuvent se déduire des deux principes sans l'intervention d'aucune loi expérimentale ni d'aucune hypothèse. En second lieu, je montrerai comment ces premiers résultats peuvent être complétés en s'aidant de certaines lois expérimentales plus ou moins approchées, mais en m'abstenant soigneusement de faire aucune hypothèse. Les résultats seront évidemment seulement approchés comme les lois expérimentales qui leur servent de base, mais ils ne seront certainement pas complètement inexacts comme ils pourraient l'être s'ils reposaient sur des hypothèses quelconques.

Historique. — Les seules applications rigoureuses faites jusqu'ici de la thermodynamique à la chimie sont :

1° La formule des tensions de vapeur établie par Clapeyron, complétée par Clausius, étendue par Thomson aux phénomènes de fusion, par MM. Peslin (*) et Moutier (**) au phénomène de dissociation simple (carbonate de chaux, hydrure de palladium), et par M. Mallard et moi (***) aux transformations dimorphiques (iodure d'argent) :

$$(1) \quad \frac{L}{T} dT + A(V - V') dP = 0.$$

2° La formule des piles donnée par Helmholtz :

$$(2) \quad \frac{L}{T} dT + A'IdE = 0,$$

L étant la chaleur latente de réaction à température et pression ou force électromotrice constantes ;

(*) Peslin, *Ann. de phys. et de chimie*, 1871, t. XXIV, p. 208.

(**) Moutier, *C. r.*, 1871, t. LXXII, p. 759.

(***) Mallard et Le Chatelier, *C. r.*, 1884, t. XCIX, p. 157.

74 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

P, E, T, les pression, force électromotrice et température;
 $V - V'$ le changement de volume } corrélatifs du dégagement
 I le dégagement d'électricité } de chaleur L.

On peut donner à ces équations des formes un peu différentes, qui sont préférables pour certaines applications.

Divisant et multipliant le dernier terme par P ou E, on a :

$$(3) \quad L \frac{dT}{T} + AP(V - V') \frac{dP}{P} = 0,$$

$$(4) \quad L \frac{dT}{T} + A'EI \frac{dE}{E} = 0.$$

Les coefficients de la variation relative des trois facteurs de l'équilibre sont donc les quantités d'énergie gagnées simultanément par le système sous forme de chaleur, travail et électricité pour une même transformation effectuée à température, pression et force électromotrice constantes.

Ces formules deviennent, en mettant en évidence la chaleur de réaction L' à variation de volume ou de quantité d'électricité nulle :

$$(5) \quad L' \frac{dT}{T} + AP(V - V') d \log \frac{P}{T} = 0,$$

$$(6) \quad L' \frac{dT}{T} + A'EI d \log \frac{E}{T} = 0.$$

La première de ces formules n'a été établie qu'en supposant expressément qu'à température constante, la transformation chimique du système peut s'effectuer d'une façon réversible en laissant la pression constante(*). Cette con-

(*) Les prétendues démonstrations *à priori* qui ont été données de la formule (4) reposent sur une pétition de principe consistant à admettre comme évident un postulat équivalent à la loi expérimentale des tensions fixes de vaporisation et de dissociation. On admet, par exemple, comme évident que l'état d'équilibre ne dépend que de la condensation des corps en présence. L'évidence de ce postulat résulte seulement de ce que

dition exige que chacun des corps ou systèmes de corps en présence conserve une constitution invariable, que sa masse seule varie par le fait de la transformation chimique, condition qui ne se trouve pas réalisée dans les mélanges gazeux ou liquides. Je vais montrer que l'application de cette formule au cas général peut être faite en toute rigueur dans certaines conditions déterminées.

Condition d'équilibre à déformation nulle. — Les deux principes de la thermodynamique donnent pour toutes les transformations chimiques ou physiques réversibles une formule générale bien connue dont la forme varie avec le choix des variables indépendantes. Cherchant ici à établir des relations entre P et T, je prendrai ces deux grandeurs comme variables indépendantes. La formule en question peut alors s'écrire :

$$\frac{dQ}{dP} = AT \frac{dV}{dT}.$$

J'en rappellerai brièvement la démonstration connue. Le deuxième principe exige que $\frac{dQ}{T}$ soit une différentielle exacte, d'où

$$\frac{dQ}{dP} \frac{1}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{d^2Q}{dPdT} - \frac{d^2Q}{dTdP} \right).$$

Remarquant que l'on a l'égalité :

$$dQ = dU + APdV,$$

et que dU est une différentielle exacte, on trouve, tout calcul fait, que la parenthèse du second membre se réduit à $A \frac{dV}{dT}$, ce qui donne bien l'égalité :

$$\frac{dQ}{dP} = AT \frac{dV}{dT}.$$

la loi des tensions fixes de vapeur nous est devenue familière dès les débuts de notre éducation scientifique et que son caractère purement expérimental s'est peu à peu effacé de notre esprit.

Cette équation sous cette forme ne présente aucun intérêt pour les applications, il n'y figure aucune quantité susceptible de détermination expérimentale directe. Il s'agit de la transformer de façon à en rendre l'usage possible. Pour cela, on peut se laisser guider par les considérations suivantes. La loi de l'opposition de l'action à la réaction nous a appris que la chaleur latente de réaction et le travail externe correspondant présentaient des relations certaines avec les variations des facteurs de l'équilibre ; cherchons donc à mettre ces grandeurs en évidence dans

la formule ci-dessus. Pour cela je remarque que $\frac{dQ}{dP}$ est

la chaleur latente de réaction, augmentée de la chaleur latente de dilatation de la masse gazeuse. On ne peut pas calculer la valeur de cette dernière, comme on le fait dans la vaporisation de l'eau, la dissociation du carbonate de chaux, en s'aidant de la loi des tensions fixes de dissociation. Il faudrait, pour que cela soit possible, connaître dans tous les cas la loi de dissociation isotherme, ou introduire une hypothèse équivalente. Mais on peut, par un artifice très simple, éliminer de la formule cette chaleur latente de détente, sans s'appuyer sur aucune hypothèse ou loi expérimentale. Pour cela je considère une masse gazeuse identique à la précédente, mais que je suppose n'être le siège d'aucune réaction chimique, et je la maintiens en équilibre constant de pression et de température avec la précédente. Ses transformations physiques sont encore régies par la relation générale :

$$\frac{dQ'}{dP} = AT \frac{dV'}{dT},$$

dans laquelle $\frac{dQ'}{dP}$ est précisément la chaleur latente de dilatation, qui est la même pour les deux masses gazeuses. Pour l'éliminer, il suffira de retrancher membre à

membre les deux équations, ce qui donnera, en multipliant les deux termes par $\frac{dT}{T}$:

$$\left(\frac{dQ}{dP} - \frac{dQ'}{dP}\right) \frac{dT}{T} = A \left(\frac{dV}{dT} - \frac{dV'}{dT}\right) dT,$$

équation dont le premier terme est la chaleur latente de réaction L à pression et température constantes.

Il faut maintenant arriver à mettre en évidence dans le second membre le travail mécanique dégagé dans une transformation isotherme et correspondant au dégagement de chaleur latente du premier membre. Pour cela je remarque que, P et T étant les deux variables indépendantes, on a la relation :

$$\left(\frac{dV}{dT} - \frac{dV'}{dT}\right) dT = dV - dV' - \left(\frac{dV}{dP} - \frac{dV'}{dP}\right) dP;$$

substituant dans le second membre, il vient :

$$\left(\frac{dQ}{dP} - \frac{dQ'}{dP}\right) \frac{dT}{T} = -A \left(\frac{dV}{dP} - \frac{dV'}{dP}\right) dP + A(dV - dV').$$

La parenthèse $\left(\frac{dV}{dP} - \frac{dV'}{dP}\right)$ est précisément le changement de volume résultant de la réaction chimique, il est indépendant de la dilatation de la masse gazeuse. Le résultat cherché serait complètement obtenu si le terme $A(dV - dV')$ n'existait pas. Il n'y a qu'un moyen de le faire disparaître, c'est de supposer $dV = dV'$. C'est-à-dire d'admettre que les variations simultanées de P et de T correspondent à une déformation chimique nulle, ou plus exactement qu'elles correspondent chacune à des transformations chimiques égales et de signe contraire, de telle sorte que la résultante soit nulle.

Si nous désignons par $V - V'$ le changement de volume résultant de la transformation à pression et température constantes qui a dégagé la quantité de chaleur L , l'équa-

tion devient :

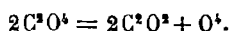
$$L \frac{dT}{T} + A(V - V')dP = 0,$$

qui est identique à l'équation des tensions de vapeur rappelée plus haut. Seulement, au lieu de donner la condition générale à laquelle doivent satisfaire les variations simultanées de pression et de température pour qu'un système actuellement en équilibre conserve le même état, elle ne donne cette condition que dans l'hypothèse d'une déformation nulle. Elle comprend, bien entendu, comme cas particulier, la loi de tension de vapeur de liquides placés soit dans le vide, soit dans un gaz inerte, mais toujours avec la restriction énoncée ci-dessus que le système conserve une composition invariable.

Applications de la formule. — Cette formule est déjà susceptible d'applications fort importantes. J'en donnerai comme exemples deux applications, l'une à un système gazeux, l'autre à un système liquide.

Soit d'abord la dissociation de l'acide carbonique. Les expériences de H. Sainte-Claire Deville semblent indiquer que sous la pression atmosphérique, vers la température de 3.000°, son coefficient de dissociation est voisin de 0,40. Si nous faisons baisser la température, nous pouvons calculer quelle devra être la variation correspondante de pression qui maintiendra fixe le coefficient de dissociation.

Soit l'équation de la réaction :



L, la chaleur latente de dissociation à 3.000°, est de 43 calories. Et le changement de volume résultant de l'augmentation égale à l'unité du nombre des molécules

sera : $3.000 \frac{0^{\text{m}^3},0223 \times 3.000}{273}$.

L'équation ci-dessus deviendra :

$$\frac{43}{3.000} dT - \frac{1}{424} \cdot \frac{0,0223 \times 3.000}{273} dP = 0.$$

P étant la pression exprimée en kilogrammes par m^2 ; ou si nous voulons l'exprimer en millimètres de mercure

$$\frac{43}{3.000} dT - \frac{1}{424} \cdot \frac{0,0223 \times 3.000}{273} \cdot \frac{10.333}{760} \cdot dh = 0.$$

Soit

$$dh = 1,8 dT.$$

c'est-à-dire que la pression doit varier d'environ 2 millimètres de mercure par 1 degré centigrade pour que le coefficient de dissociation reste invariable. Je donne d'ailleurs plus loin (p. 119) le calcul complet de la dissociation de l'acide carbonique.

Prenons maintenant un second exemple, la solubilité d'un sel, de l'azotate de potasse par exemple.

Calculons les variations simultanées de pression et de température qui maintiendront le coefficient de solubilité constant. Il suffira de remplacer L dans la formule par la chaleur de dissolution, qui est voisine de 10 calories pour un équivalent, et $v - v'$ par le changement de volume résultant de la dissolution de la même quantité de sel. Un rapprochement très simple permet, sans calcul, de se faire une idée de l'ordre de grandeur des variations simultanées des pressions et températures. Cette chaleur de dissolution de 10 calories est égale à la chaleur de volatilisation d'une molécule d'eau ; le changement de volume correspondant est 2.000 fois moindre que celui résultant de la volatilisation de l'eau. Il faudra donc, pour des variations égales de température, des variations de pression 2.000 fois plus fortes.

Ce qui conduit aux résultats suivants pour les variations de pression compensant une élévation de 1 degré à partir de 100 degrés ; la comparaison, bien entendu, doit

80 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

être faite à une température où la pression d'équilibre est la même pour les deux systèmes :

	Valeur de dP en atmosphères.	
	Vaporisation de H^2O^2 .	Dissolution de KO, AzO^5 .
$dT = 1^{\circ}$	$0^{tm},04$	80^{tm}

Ici, la dissolution étant accompagnée d'une contraction, il faut une augmentation de pression pour compenser une augmentation de température. Mais il existe un sel, le chlorhydrate d'ammoniaque, pour lequel la dissolution est accompagnée d'une dilatation. Il faut, dans ce cas, une diminution de pression pour compenser une élévation de température.

On peut tirer de là quelques conséquences intéressantes. Soit une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium sous une pression de 1.000 atmosphères par exemple, une compression fera précipiter du chlorhydrate d'ammoniaque, une détente ultérieure provoquera d'abord la redissolution des cristaux de chlorhydrate qui se rongeront peu à peu et ensuite la précipitation du chlorure de potassium.

Ces considérations sont susceptibles d'applications directes aux phénomènes géologiques, car un grand nombre de roches de l'écorce terrestre ont dû cristalliser dans la profondeur de la terre sous des pressions énormes. L'ordre de consolidation pendant le refroidissement du magma fondu a pu ne pas être ce qu'il aurait été sous les pressions atmosphériques. Le quartz, par exemple, qui par sa fusion vitreuse éprouve une augmentation de volume considérable, doit vraisemblablement, comme le chlorhydrate d'ammoniaque, amener une augmentation de volume par le fait de sa dissolution dans des matières fondues. Sa cristallisation est donc

favorisée par la pression, et des cristaux formés dans les profondeurs du sol pourront se ronger, se redissoudre, si la masse pâteuse au milieu de laquelle ils se sont développés vient à émerger à la surface. Ce résultat sera dû à une simple diminution de pression sans qu'il y ait besoin d'invoquer aucune variation de température.

On peut tirer de ces mêmes principes des conséquences plus générales encore. Le mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium que j'ai considéré ci-dessus est un cas très simple; les corps cristallisés qui peuvent se former sont absolument déterminés. Il n'en est pas ainsi dans la formation des roches de l'écorce terrestre. La silice, par exemple, peut cristalliser sous divers états, quartz, tridymite, etc.; les éléments acides et basiques peuvent se grouper de différentes façons. L'état d'équilibre stable auquel on tend à arriver par refroidissement n'est donc pas nécessairement le même sous différentes pressions. Par une diminution de pression il pourra arriver que la tridymite tende à se substituer au quartz, puisque la diminution de pression tend toujours à favoriser la production des composés occupant les plus grands volumes.

Il se pourra, par suite, que certaines roches formées sous pression, le granite par exemple, ne soient pas susceptibles de se former à la pression atmosphérique, que ce soit un autre groupement de ses éléments qui corresponde à l'état d'équilibre stable. S'il en était ainsi, sa reproduction synthétique serait impossible quels que soient les agents minéralisateurs employés.

Comme dernière application de ces principes aux phénomènes géologiques, j'énumérerai quelques hypothèses relativement à la formation du granite. On admet généralement aujourd'hui que cette roche n'a pu se produire par simple refroidissement d'une matière fondue, qu'elle a dû cristalliser à température relativement basse sous

l'influence d'agents minéralisateurs tels que l'eau, les fluorures, etc. C'est, en effet, dans ces conditions seulement que l'on a pu obtenir jusqu'ici la cristallisation du quartz, de l'orthose et du mica. L'orthose, en particulier, ne peut exister au-dessus de 1.200 degrés; il est, à cette température, transformé en un verre ne présentant plus trace de cristallisation. Le point de cristallisation du granite sous la pression atmosphérique serait donc nécessairement inférieur à cette température. Mais à 1.200 degrés le verre obtenu par la fusion des éléments du granite est complètement solide; il n'y a pas à songer à le faire cristalliser directement. Ce raisonnement est irréfutable tant qu'on opère sous la pression atmosphérique; mais en augmentant la pression les conditions doivent nécessairement changer du tout au tout. Les éléments du granite, quartz, feldspath et mica, présentent ce caractère commun de donner par leur fusion des verres beaucoup moins denses que les mêmes corps cristallisés. Il en résulte nécessairement que la température de transformation de ces corps en une matière vitreuse, en un mot leur point de fusion, s'élève avec la pression. Pour une valeur convenable de celle-ci, le feldspath sera certainement stable à 1.700 degrés, par exemple, température à laquelle le granite fondu doit être complètement fluide, et par suite dans des conditions permettant sa cristallisation directe. On pourrait même faire d'une façon rigoureuse le calcul de la pression nécessaire si l'on connaissait les chaleurs latentes de fusion de ces corps et les changements de volume qui accompagnent leur fusion ou vitrification. Ces grandeurs ne sont pas connues, mais leur mesure, quoique difficile, n'est pas impossible. Il est facile de voir provisoirement par simple comparaison que les pressions nécessaires pour élever de 500 degrés le point de cristallisation du granite peuvent ne pas être exagérées et ne doivent sans doute pas dépasser quel-

ques milliers d'atmosphères. La plus grande variation d'un point de transformation de corps non gazeux qui ait été obtenue jusqu'ici a été réalisée par M. Mallard et moi sur l'iodure d'argent. Par une pression de 3.000 atmosphères, nous avons déplacé de 100 degrés le point de passage de l'iodure hexagonal à l'iodure cubique. Si nous supposons que les chaleur latente et changement de volume accompagnant la cristallisation du granite ont les mêmes valeurs, la formule

$$L \frac{dT}{T} + A(V - V') dP = 0$$

ou

$$L \log \frac{T}{T_0} + A(V - V')(P - P_0) = 0,$$

montre qu'en partant de 1.200 degrés l'augmentation de pression de 3.000 atmosphères élèverait le point de cristallisation à 1.750 degrés. Ces calculs, je le répète, ont seulement pour but de montrer la possibilité de l'hypothèse en question sans prétendre en aucune façon l'avoir démontrée.

Cette cristallisation des roches sous pression explique très simplement, comme l'a fait remarquer Sorby (*), la présence de liquide dans les cavités de certains cristaux de quartz. Il n'y a pour ainsi dire pas de vapeur ou de gaz qui, emprisonnés en bulles sous une pression d'un millier d'atmosphères, ne donne lieu, après le refroidissement à la température ordinaire, à une condensation du liquide : l'oxygène, l'azote et les quelques gaz permanents dont le point critique est inférieur à la température ordinaire pourraient seuls faire exception. On sait, en effet, que l'on a pour tous les gaz et vapeurs la relation

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0},$$

(*) Sorby, *Association britannique*, 1858, p. 107.

avec un très grand degré d'exactitude pour les températures suffisamment élevées.

En faisant le calcul pour une pression de 1.000 atmosphères et une température de 1.750 degrés, on trouve

$$\frac{P}{1000} = \frac{273}{2023} = 0,135.$$

C'est-à-dire qu'une bulle de vapeur enfermée dans les conditions de pression et de température admises ci-dessus devrait, à la pression ordinaire, posséder une pression de 135 atmosphères si elle avait conservé l'état gazeux. On peut même pousser plus loin ce calcul quand on connaît la nature du liquide inclus et déterminer une relation certaine entre la pression et la température de cristallisation, en prenant comme point de départ le volume de liquide renfermé dans les cavités à la température ordinaire. Les variations de la proportion relative du liquide d'un point à l'autre du même cristal mettent en évidence les variations des conditions extérieures pendant la durée de l'accroissement de ce cristal.

Formule des piles d'Helmholtz. — Cette condition d'équilibre à la déformation nulle est, avec la formule d'Helmholtz pour les piles, la seule application rigoureuse qu'il soit possible de faire de la thermodynamique aux phénomènes chimiques.

Je crois devoir donner ici la démonstration de la formule d'Helmholtz, généralement assez peu connue; elle se trouve, en effet, dans les mémoires de ce savant, perdue au milieu de dissertations relatives à l'énergie non compensée, qui obscurcissent les raisonnements.

Soit une pile dans laquelle la réaction chimique produisant l'électricité soit réversible, comme cela a lieu dans les accumulateurs.

L'expression $\frac{dQ}{T}$ sera une différentielle exacte. Expri-

mons-le en prenant T , la température, et E , la force électromotrice, comme variables indépendantes :

$$-dQ \cdot \frac{dT}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2Q}{dE \cdot dT} = \frac{1}{T} \frac{d^2Q}{dT \cdot dE}.$$

Si nous appelons dU la variation de l'énergie interne et I la quantité d'électricité produites par la réaction qui a dégagé la quantité de chaleur dQ , nous avons, en négligeant le travail extérieur :

$$dQ = dU + A'EI.$$

Mais, d'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité I est indépendante de la pression, température et force électromotrice. Substituant, il vient, après avoir supprimé le facteur commun $\frac{1}{T}$, et en tenant compte de ce que dU est une différentielle exacte :

$$-dQ \cdot \frac{dT}{T} = A'IdE,$$

ou

$$L \frac{dT}{T} + A'IdE = 0,$$

en appelant L la chaleur latente de réaction à température et force électromotrice constantes.

Il faut bien faire attention que cette chaleur latente L n'est pas celle que l'on mesure directement dans le calorimètre lorsqu'il ne se produit pas d'électricité. Il faut défalquer de ce nombre, tel qu'on peut le trouver dans les tableaux thermochimiques, une quantité de chaleur équivalente à l'énergie électrique produite.

On peut encore écrire cette équation

$$\frac{L' dT}{T} + A'EI d \log \frac{E}{T} = 0,$$

L' étant la chaleur latente de réaction à dégagement d'électricité nul.

On a contesté le droit de faire aux piles l'application des principes de la thermodynamique parce qu'il n'y a pas de piles dans lesquelles les phénomènes chimiques soient totalement et rigoureusement réversibles : il se produit toujours une diffusion non réversible résultant de la variation de concentration de l'électrolyte autour des électrodes. Mais il est facile de démontrer que l'énergie, mise en jeu dans ce phénomène parasite, est infiniment petite vis-à-vis de celle qui résulte du phénomène principal ; de même que dans la thermo-électricité on fait voir que le transport de chaleur par conductibilité calorifique est négligeable vis-à-vis du transport électrique. Il en résulte au moins ceci que, si l'application des deux principes fondamentaux est licite, les calculs sont certainement exacts, les quantités négligées étant seulement des infiniment petits.

Dans la pile à gaz on ne peut plus négliger le travail extérieur, comme je l'ai fait ci-dessus. Il est facile de déduire l'équation d'équilibre des deux équations établies ci-dessus ; pour cela, faisons d'abord varier la température et la pression en circuit ouvert de façon à ne pas avoir de dégagement d'électricité, puis la température et la force électromotrice en laissant le volume constant de façon à ne pas avoir de travail mécanique.

Nous aurons les deux équations

$$L' \frac{dT_1}{T} + AP(V - V') d \log \left(\frac{P}{T} \right) = 0,$$

$$L' \frac{dT_2}{T} + A'EI d \log \frac{E}{T} = 0,$$

ou ajoutant membre à membre en remarquant que

$$dT = dT_1 + dT_2,$$

il vient

$$(7) \quad L' \frac{dT}{T} + AP(V - V') d \log \frac{P}{T} + A'EI d \log \frac{E}{T} = 0,$$

que l'on peut mettre encore sous la forme

$$(8) \quad L \frac{dT}{T} + AP(V-V') \frac{dP}{P} + A'EI \frac{dE}{E} = 0.$$

Analogie avec la formule du travail virtuel. — Cette formule déduite de la thermodynamique seule présente non seulement une très grande analogie, mais même une identité absolue avec celle que donne en mécanique le théorème du travail virtuel appliqué à un système déformable dans des conditions analogues à celles qui sont considérées ici, c'est-à-dire dans le cas où les variations des forces externes sont telles que le système considéré reste en équilibre sans éprouver aucune déformation.

On a en effet :

$$\sum F dx + \sum F' dx' = 0,$$

en appelant F les forces externes et F' les forces internes, soit dF la variation des forces externes; les forces F' ne dépendant que des distances des points du système matériel ne varieront pas puisque l'on suppose la déformation nulle; on aura donc :

$$\sum (F + dF) dx + \sum F' dx' = 0,$$

ou en retranchant les deux dernières équations

$$\sum dF \cdot dx = 0,$$

ou

$$\sum F dx \cdot \frac{dF}{F} = 0,$$

équation identique à celle de l'équilibre chimique, puisque les coefficients des variations des forces, c'est-à-dire des facteurs de l'équilibre, sont précisément les quantités d'énergie gagnées par le système sous forme de travail pour un même déplacement compatible avec les liaisons du système.

On voit donc que les analogies signalées au début de cette étude entre l'équilibre chimique et l'équilibre mécanique se précisent progressivement. Les rapprochements entre les forces mécaniques et les facteurs de l'équilibre chimique, température, pression et force électromotrice, deviennent de plus en plus intimes. Enfin, le rôle de simples liaisons attribué, dès le début, à la loi des proportions définies résulte d'une façon bien nette de l'analogie entre la formule générale de l'équilibre chimique et le théorème du travail virtuel.

On peut mettre cette formule générale de l'équilibre mécanique et chimique sous une forme mnémonique très simple

$$(9) \quad \alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

α , β , γ représentant les quantités d'énergie gagnées par le système sous forme de chaleur, électricité et travail, par le fait d'une déformation virtuelle compatible avec les liaisons, c'est-à-dire définie par l'équation chimique de la réaction considérée et effectuée à pression force électromotrice et température constantes.

DEUXIÈME PARTIE.

LOIS APPROCHÉES DE L'ÉQUILIBRE.

Arrivé à ce point dans l'étude des équilibres chimiques, il est important de tracer une démarcation bien nette entre tous les faits énoncés depuis le commencement de cette étude et ceux dont il me reste à parler. Toutes les lois énoncées jusqu'ici :

Limitation du nombre des facteurs de l'équilibre ;

Loi d'opposition de l'action à la réaction ;

Loi d'équivalence ;

Lois numériques de l'équilibre dans le cas de déformation nulle,

présentent un tel caractère de certitude qu'aucun chimiste, quelles que soient ses sympathies ou ses antipathies pour les théories scientifiques, ne doit se refuser à les admettre. Je ne veux pas dire par là que cette certitude soit absolue, cela n'existe pas dans les sciences physiques. On ne peut pas prouver la loi de conservation de l'énergie, personne cependant ne songerait à la révoquer en doute. On lui accorde pratiquement un degré de certitude absolue. C'est qu'en effet elle est confirmée par un nombre de faits extrêmement considérable sans qu'on puisse en citer un seul qui soit en opposition. Il en est de même, quoiqu'à des degrés divers, pour les lois énoncées ici ; elles sont établies sur un nombre plus ou moins considérable de faits concordants, sans qu'un seul jusqu'ici se soit trouvé en désaccord avec elles. Si donc une expérience isolée semblait contredire l'une de ces lois, on devrait la répéter et la varier à l'infini avant de formuler une telle conclusion, ainsi que tout chimiste le fait sans hésiter quand il lui semble se trouver en contradiction avec une des lois fondamentales de la chimie, telle que celle des proportions définies. Si une analyse semble indiquer pour le carbonate de chaux, par exemple, une composition variable, on n'hésitera pas à la rejeter comme mauvaise : La même réserve s'impose pour les faits qui sembleront, au premier abord, en désaccord avec ces lois générales de l'équilibre.

Dans la seconde partie de cette étude, il sera parlé des lois relatives aux équilibres chimiques ne présentant plus le même caractère de rigueur. Elles reposent sur des

expériences imparfaites et trop peu nombreuses; elles ne sauraient donc être considérées que comme approchées. Ces lois peuvent être d'une grande utilité pour instituer de nouvelles expériences, ou pour rapprocher celles qui sont déjà faites de manière à arriver un jour à la connaissance certaine des lois exactes des phénomènes chimiques; elles ne peuvent dans aucun cas servir de critérium, comme les précédentes, pour juger du degré d'exactitude d'une expérience d'après l'accord plus ou moins complet que présentent l'une avec l'autre la théorie et l'expérience.

CHAPITRE VI.

INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE
D'ÉQUILIBRE.

L'équation différentielle établie plus haut (9)

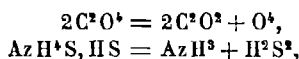
$$\alpha \frac{dT}{T} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

est nécessairement intégrable, l'expérience montrant qu'il existe une relation entre P et T entièrement définie. Pour effectuer cette intégration, il faut emprunter à l'expérience les valeurs de α et γ et les exprimer en fonction de P et de T.

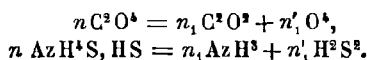
Les valeurs de α et γ ne peuvent être données par l'expérience que d'une façon approchée, l'équation intégrée ne sera donc elle-même qu'approchée, mais il est possible dans chaque cas, en remontant aux expériences prises comme bases, de se rendre compte du degré d'approximation que comporte la formule.

Considérons, par exemple, une réaction dans laquelle quelques-uns au moins des corps réagissants soient gazeux, ce qui permettra de négliger le volume des corps solides ou liquides.

Soit, par exemple, la dissociation de l'acide carbonique, celle du bisulfhydrate d'ammoniaque :



Appelons d'une façon générale $n, n', \dots, n_1, n'_1, \dots$ les nombres des poids moléculaires des corps gazeux entrant en réaction :



Reprenons l'équation d'équilibre précédemment établie, qui peut être mise sous l'une des deux formes (3) ou (4) :

$$\begin{aligned} L \frac{dT}{T} + AP(V - V') \frac{dP}{P} &= 0, \\ L' \frac{dT}{T} + AP(V - V') d \log \left(\frac{P}{T} \right) &= 0, \end{aligned}$$

L, L' étant les chaleurs latentes à pression ou volume constant, A l'équivalent calorifique du travail $= \frac{1}{424}$.

Lois de Mariotte et de Gay-Lussac. — Pour transformer ces équations nous nous servirons de la loi expérimentale de Mariotte et de Gay-Lussac

$$\frac{PV}{T} = R.$$

En rapportant au poids moléculaire, on a

$$AR = \frac{1}{424} \cdot \frac{10333 \cdot 0,0223}{273} = \frac{2}{1000}.$$

Enfin nous négligerons le volume des corps solides ou liquides vis-à-vis de celui des gaz.

Les deux équations ci-dessus deviendront, après division par T :

$$\begin{aligned} L \frac{dT}{T^2} + AR(n + n' \dots - n_1 - n'_1 \dots) \frac{dP}{P} &= 0, \\ L' \frac{dT}{T^2} + AR(n + n' \dots - n_1 - n'_1 \dots) d \log \frac{P}{T} &= 0, \end{aligned}$$

ou après intégration

$$(10) \quad (n + n' \dots - n_1 - n'_1 \dots) \log P + 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

$$(11) \quad (n + n' \dots - n_1 - n'_1 \dots) \log \frac{P}{T} + 500 \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante},$$

qui peuvent encore être mises sous la forme

$$(n + n' \dots - n'') \log P - 500 \frac{L}{T} + 500 \int \frac{dL}{dT} \frac{dT}{T} = \text{constante},$$

$$(n + n' \dots - n'') \log \frac{P}{T} - 500 \frac{L'}{T} + 500 \int \frac{dL'}{dT} \frac{dT}{T} = \text{constante}.$$

Nous ferons par la suite un usage continuél des formules (10) et (11).

Les variations de L et L' avec la température dépendent seulement des chaleurs spécifiques des corps en présence qui peuvent être déterminées par l'expérience; L et L' peuvent donc être considérées comme des fonctions connues de la température, en négligeant, bien entendu, la variation possible des chaleurs spécifiques avec la pression.

La loi de Mariotte est une loi limitée qui ne s'applique qu'aux gaz et vapeurs suffisamment dilatés. On peut avoir une représentation plus exacte des phénomènes en employant une formule telle que

$$\frac{P}{T} \cdot F(V) = R.$$

Mais pour les pressions ne dépassant pas 10 atmosphères, ce qui est le cas général de la plupart des expériences, on peut réduire la fonction $F(V)$ à la forme très simple

$$F(V) = V + a,$$

a étant un covolume constant pour chaque gaz.

L'équation ci-dessus devient alors

$$0,002(n + n' - n'') \log \frac{P}{T} + (na + na' - na'') \frac{P}{T} + \int \frac{L'}{T^2} dT = K;$$

enfin, si l'on voulait, dans le cas général, tenir compte de la formation des corps solides et liquides dont le volume moléculaire v peut être considéré comme sensiblement indépendant de la pression, il faudrait ajouter des termes analogues à celui du covolume $n v \frac{P}{T}$ qui seraient fondus avec ces derniers. Cela reviendrait donc à modifier la valeur du covolume α .

Il ne faut pas oublier que cette formule, d'après les restrictions faites au cours du calcul, donne seulement la condition pour qu'un système actuellement en équilibre conserve cet état *sans éprouver aucune déformation*; ce n'est donc pas la solution complète du problème; elle n'apprend rien sur l'influence des changements de condensation des corps en présence, sur l'influence de l'action de masse.

Cette formule, quoique ne faisant connaître qu'une partie des lois numériques cherchées, est pourtant susceptible déjà de nombreuses applications.

Prenons par exemple la tension P_0 de la vapeur d'eau émise à la température T_0 , soit par de l'eau pure, soit par une dissolution saline, un corps poreux humide, un hydrate dissocié, etc. Si nous connaissons la chaleur latente de vaporisation de l'eau dans ces diverses conditions, nous pourrions immédiatement savoir quelle sera, à une température T différente, la tension de la vapeur des systèmes solides ou liquides considérés supposés restés identiques, c'est-à-dire contenant la même quantité d'eau liquide, condensée ou combinée. Cette condition est réalisée très aisément en plaçant dans le vase à expérience une très grande quantité du corps solide ou liquide, et chauffant simplement à volume constant. La quantité d'eau vaporisée sera relativement assez faible pour n'amener qu'une déformation négligeable du système en équilibre.

Un calcul semblable peut être fait pour la formule complète relative aux phénomènes chimiques accompagnés de dégagement d'électricité; on trouve ainsi :

$$(12) \quad 0,002(n + n' \dots - n_i \dots) \log \frac{P}{T} + 46 \frac{E}{T} + \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante.}$$

La chaleur latente de réaction L' à variation de volume et d'électricité nulle, étant rapportée à la réaction d'une quantité de matières dégageant la même quantité d'électricité que la formation d'une molécule d'eau $H^2O^2 = 18^{gr}$. Les coefficients n, n', \dots, n_i se rapportent à la même quantité de matière.

Si nous appliquons cette formule à l'électrolyse de l'eau, à la pile à gaz, elle donnera

$$- 0,001 \log \frac{P}{T} + 46 \frac{E}{T} + \int \frac{69 dT}{T^2} = \text{constante.}$$

69 étant la chaleur de combinaison à volume constant de $H^2 + O^2$ gazeux pour donner H^2O^2 liquide.

CHAPITRE VII.

ÉQUILIBRE ISOTHERME INDIFFÉRENT.

L'équation fondamentale déduite des principes seuls de la thermodynamique est incomplète, puisqu'elle n'a été établie que dans le cas de déformation nulle; elle ne tient pas compte de l'influence des changements de condensation des corps en présence qui interviennent pourtant d'une façon certaine comme facteur de l'équilibre.

Supposons que, par un procédé quelconque, par l'expérience ou autrement, nous arrivions à établir les lois de l'équilibre isotherme et isoélectrique, c'est-à-dire à température et force électromotrice constantes, la condensation du corps variant seule. Il suffira de réunir

cette loi aux précédentes pour avoir la solution complète du problème. Pour passer d'un état d'équilibre défini par certaines grandeurs des facteurs à un autre état, il suffira de faire varier d'abord la température, ensuite la force électromotrice, pour les amener à leur valeur définitive sans déformer le système, puis déformer le système à température et force électromotrice constantes pour l'amener à l'état final d'équilibre. Les conditions d'équilibre étant indépendantes des états antérieurs du système, le résultat sera le même que si l'on avait fait varier simultanément tous les facteurs.

Il faudra, dans tous les cas, emprunter cette loi de l'équilibre isotherme à l'expérience, elle sera donc, elle aussi, seulement approchée.

Je passerai successivement en revue les différents cas qui peuvent se rencontrer dans l'équilibre isotherme. Je parlerai d'abord de *l'équilibre indifférent*, c'est-à-dire de celui dans lequel il est possible de faire éprouver au système une *déformation*, une transformation chimique sans altérer aucun des facteurs de l'équilibre, je traiterai ensuite des systèmes gazeux : *dissolution des gaz, condensation par les corps poreux, mélange gazeux*, puis des systèmes liquides : *dissolution des sels, double décomposition saline*, etc.

Équilibre indifférent. — Les formules établies plus haut, qui donnent une relation entre les facteurs de l'équilibre dans le cas d'une déformation nulle, s'appliqueront encore dans le cas général si le système peut être déformé sans qu'il en résulte aucune variation des facteurs de l'équilibre. Nous pourrions en effet passer d'un état du système à un autre en faisant d'abord varier les facteurs, de façon à ne produire aucune transformation chimique, ces formules s'appliquent; puis nous produirons une transformation sans faire varier les facteurs de l'équilibre; l'équilibre subsistera, puisqu'il est fonction

seulement de la grandeur de ces facteurs. La même formule s'appliquera encore, puisque aucun de ses termes n'aura varié.

Voyons maintenant quelles sont les conditions que doit remplir un système en équilibre pour qu'on puisse le déformer sans altérer aucun des facteurs. Il est toujours facile de maintenir la température et la force électromotrice constantes, puisqu'elles sont absolument indépendantes l'une de l'autre. Reste la pression totale et la condensation individuelle; ces diverses grandeurs ne sont plus indépendantes. Il est impossible dans un mélange gazeux de faire varier la condensation des gaz sans changer la pression du mélange. Tout ce que l'on peut faire est de maintenir constant l'un de ces facteurs. Pour que les autres le soient aussi, il faut que cela résulte des liaisons inhérentes au système. Passons en revue les divers cas qui peuvent se présenter.

Systèmes totalement hétérogènes. 1^{er} Cas.
Tous les corps intervenant dans l'équilibre sont séparés.
 — Cela entraîne comme conséquence nécessaire la proportionnalité des condensations à la pression : en maintenant la pression constante, les autres facteurs le seront aussi. C'est le cas de la fusion de la glace, de la vaporisation de l'eau, de la dissociation du carbonate de chaux, de la transformation dimorphique de l'iodure d'argent, etc... Dans tous ces systèmes, les corps en présence ne sont pas mêlés, l'équilibre est indifférent, la formule donnée plus haut s'applique sans aucune restriction :

$$\alpha \frac{dT}{T} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

ou :

$$L \frac{dT}{T} + A(V - V') dP = 0.$$

Pour la vaporisation ou la dissociation avec production de corps gazeux, supposés à l'état parfait et en négligeant le volume V des solides et des liquides :

$$AR \log P - \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante},$$

formule suffisamment exacte pour les expériences relatives aux phénomènes de dissociation.

Pour les expériences beaucoup plus précises relatives aux phénomènes de vaporisation des liquides, il faut tenir compte du volume du liquide et d'un covolume relatif à la vapeur et employer la formule :

$$AR \log \frac{P}{T} - Aa \frac{P}{T} - \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante}.$$

Systèmes partiellement homogènes. 2^e Cas.

Un certain nombre de corps sont mêlés. — Pour que l'équilibre indifférent puisse se réaliser, il faut que tous les corps, sauf un, aient par suite des liaisons inhérentes au système une condensation fixe à température constante. Cette condition se trouve réalisée quand un certain nombre de corps gazeux se trouvent au contact des mêmes corps solides ou liquides, et sont par suite à l'état de vapeur saturée, ou quand un corps dissous est à l'état de dissolution saturée. Je citerai comme exemple caractéristique la dissociation de l'hydrate de chlore en présence d'eau pure. On se trouve en présence d'un système triple : hydrate solide, dissolution saturée de chlore et chlore gazeux saturé de vapeur d'eau. A température constante, la condensation de l'eau et du chlore sous chacun des trois états du système reste constante, c'est donc un cas d'équilibre indifférent. Cela suppose, bien entendu, qu'il n'y a dans la dissolution de chlore aucun corps étranger. On aura par suite, en négligeant le volume des corps solides et liquides, la relation :

$$AR \log P - \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante}.$$

Application à la dissociation de CaO , CO^2 . —

Je donnerai comme exemple de l'application de ces formules la dissociation du carbonate de chaux; celle de l'hydrate de chlore sera traitée ultérieurement avec plus de détails.

Pour faire le calcul relatif au carbonate de chaux, il faudrait que l'on connût la variation de L en fonction de la température, ce qui n'a pas lieu.

On peut inversement, d'après les mesures des tensions de dissociation, se proposer de calculer L ; on trouve ainsi, en se servant des déterminations que j'ai faites :

$$L = 30^{+1},$$

pour la température de 800° , tandis qu'à la température ordinaire, les expériences calorimétriques ont donné :

$$L = 43,7.$$

Je reproduis ci-dessous les résultats de mes expériences avec les éléments du calcul de L :

TEMPÉRATURE			PRESSION	
t	$t + 273$	$\frac{500}{t + 273}$	h	$\log \text{ nep. } h$
547	820	0,610	27 ^{mm}	3,296
610	883	0,567	46	3,828
625	898	0,557	56	4,025
740	1,013	0,493	255	5,541
745	1,018	0,491	289	5,666
810	1,083	0,461	678	6,319
812	1,085	0,460	753	6,637
865	1,138	0,439	1,333	7,193

Pour ce calcul, on peut admettre la constance de L dans un intervalle de 500° , ce qui permet d'effectuer l'intégration :

$$\log P + 500 \frac{L}{T} = \text{constante},$$

d'où on tire L en se servant de deux expériences faites

aux températures T_1 et T_2 ,

$$L = \log \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{500}{T_1} - \frac{500}{T_2} \right).$$

La constance des tensions de dissociation de vapeur paraît être une loi rigoureusement exacte, les conséquences que nous venons d'en déduire le sont donc aussi. Mais si, au lieu de considérer un corps se vaporisant dans le vide, nous le considérons en présence d'un gaz inerte, les formules précédentes peuvent ne plus être qu'approchées. La loi du mélange des gaz de Dalton étant approchée comme la loi de Mariotte, d'autre part les gaz étant tous plus ou moins solubles dans les liquides, il en résulte que la tension de vapeur isotherme doit dépendre de celle du gaz auquel elle est mêlée. La formule donnée plus haut n'est donc qu'approchée. Mais il faut ajouter tout de suite que cette variation de tension isotherme est si faible que, dans l'état actuel, elle échappe presque toujours à la précision de nos moyens d'observation. Il n'y a donc pas dans la pratique à se préoccuper de ce défaut de rigueur de la formule; il est loisible de l'appliquer en présence de gaz inertes.

Ce cas de l'équilibre indifférent qui correspond aux tensions fixes de vaporisation, de dissociation, est celui qui se prête le mieux aux mesures expérimentales, aussi a-t-il fait l'objet des travaux d'un grand nombre de savants. Il est résulté de l'abondance des documents à son endroit une apparence trompeuse de généralité, et, pendant longtemps, on s'est efforcé de rattacher à cette formule unique tous les phénomènes de dissociation. C'est dans ces dernières années seulement que l'attention a été appelée de nouveau sur ce sujet par les expériences de M. Debray sur la dissociation de l'oxyde de cuivre, par mes expériences sur la décomposition des sels par l'eau et sur la dissociation de l'hydrate de chlore. Mais comme

les idées anciennes sur la constance absolue des tensions de dissociation sont encore fort répandues et presque exclusivement enseignées, je crois devoir signaler ici les principales circonstances où elles sont fautives.

Extension illégitime de la loi des tensions fixes de dissociation. — Un corps se dissociant, se vaporisant en abandonnant un gaz, peut être liquide ou solide. Considérons d'abord le cas où le système est liquide; soit par exemple une dissolution saline émettant de la vapeur. Il est généralement impossible à température constante de déformer le système, d'évaporer de l'eau, sans faire varier la concentration. La tension de vapeur ne peut donc pas être constante, elle varie avec la concentration du sel. Pour qu'elle puisse rester constante, il faudrait que la concentration de la liqueur fût également constante. Cela arrivera lorsque la dissolution sera saturée, qu'elle sera au contact du sel solide en excès. De même, un corps se dissociant comme l'oxyde de cuivre ne pourra pas, s'il est fondu, avoir une tension fixe de dissociation, parce qu'à température constante, une déformation du système entraînera une variation des condensations relatives des oxydes de cuivre CuO et Cu_2O .

Pour que la tension pût rester constante, il faudrait que l'un des deux oxydes pût exister à l'état solide au contact du mélange fondu. Celui-ci présenterait alors une composition constante, comme cela arrive pour la dissolution d'hydrate de chlore au contact des cristaux d'hydrate solide. On voit donc que lorsque le corps qui se dissocie est liquide, la tension de dissociation ne peut généralement pas être constante. Ainsi, pour citer des exemples connus, les hydrures de potassium et de sodium, les chlorures de soufre, ne peuvent pas avoir de tensions fixes de dissociation.

Lorsque, au contraire, les corps dissociés sont solides

et ne donnent, outre les corps gazeux, que des produits solides, l'expérience montre que les tensions de dissociation sont généralement fixes. Il en résulte que la condensation du corps solide doit être constante, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas mêlés, mais simplement juxtaposés. Cela est bien d'accord avec ce que l'on sait des propriétés des corps solides, il est généralement impossible d'en faire des mélanges homogènes. Plusieurs sels dissous ensemble cristallisent séparément par évaporation, etc. La loi des tensions fixes de dissociation sera donc la règle générale pour les systèmes solides; j'en rappellerai les exemples bien connus du carbonate de chaux, oxyde d'iridium, chlorures ammoniacaux, hydrates salins. Mais il est possible et même très probable que, dans le cas des solides, cette loi comporte un certain nombre d'exceptions; il en existe effectivement un certain nombre qui sont miscibles entre eux. Je rappellerai *les verres*, mélanges homogènes d'acide silicique, borique ou phosphorique avec quelques-uns de leurs sels et *les mélanges isomorphes*. Mais je dois ajouter que ces mélanges sont assez rares, et qu'il sera tout à fait exceptionnel de les voir se produire entre un composé et le produit de sa décomposition. En recherchant parmi les exemples connus des phénomènes semblables, j'en ai trouvé deux qui me semblent présenter la particularité signalée ici. En premier lieu, les zéolithes qui, d'après M. Damour, n'auraient pas, à température constante, une tension fixe d'efflorescence comme cela a lieu pour les autres sels. Il suffit pour l'expliquer d'admettre que leurs hydrates successifs sont isomorphes et par suite miscibles ensemble. Cet isomorphisme des différents hydrates d'un même sel a été reconnu par M. Wyruboff dans le sulfate de strychnine. Comme second exemple, je citerai le phosphore rouge amorphe dont il existe une infinité de variétés qui présentent très certainement des tensions de vapeur diffé-

rentes et qui doivent être des mélanges, formés par le phosphore blanc et le phosphore rouge cristallisé, d'une constitution analogue à celle des verres; ces deux derniers constituant seuls des espèces chimiques déterminées.

Je n'ai considéré jusqu'ici que des systèmes dissociés ne renfermant qu'un seul gaz; mais il peut arriver qu'un corps gazeux se dissocie en donnant un gaz et un solide, l'hydrogène telluré par exemple. Ici, non plus, il ne pourra y avoir de tensions fixes, toute transformation chimique du système amènerait nécessairement une variation de la condensation relative de l'hydrogène et de l'hydrogène telluré.

Comme système plus complexe encore, je prendrai les tensions de vapeur des mélanges liquides qui présentent quelques particularités intéressantes. Généralement de semblables systèmes ne présentent pas de tensions fixes, attendu que le mélange gazeux et le mélange liquide n'ayant généralement pas la même composition, il est impossible de faire éprouver une déformation au système sans faire varier la condensation d'un ou plusieurs des corps du mélange gazeux ou du mélange liquide. Mais parmi tous les mélanges formés par deux liquides A et B, il arrive généralement que, par l'évaporation, les uns s'appauvrissent du corps A et les autres du corps B. Il y aura donc nécessairement dans ce cas un mélange et un seul qui se vaporisera sans altération, et celui-là seul présentera à la température considérée une tension fixe de vapeur. C'est le cas du mélange d'alcool à 5 p. 100 d'eau, du mélange d'eau et d'acide chlorhydrique $\text{HCl} + 12\text{HO}$. Si ce mélange à tension fixe de vapeur était le même à toutes les températures, les formules générales de vaporisation s'appliqueraient sans aucune restriction. En fait, ce mélange varie légèrement de composition, de telle sorte que l'application des formules ne donnera que des

résultats approchés, mais bien suffisants pour la précision que comportent de semblables expériences. On a voulu conclure de l'existence de ces tensions fixes de vapeur à l'existence de composés définis, mais M. Berthelot(*) a montré depuis longtemps l'inexactitude de cette opinion. La constance de la tension de vapeur d'une dissolution ne caractérise pas un composé défini, pas plus que l'absence de cette tension fixe ne permet de révoquer en doute l'existence de semblables composés.

De même, les alliages, les mélanges de glace et de sels à point de fusion fixe connus sous le nom de cryosels ne me paraissent pas nécessairement devoir être des composés fixes. Cette constance des points de fusion et d'ébullition est la conséquence nécessaire de l'invariabilité de la condensation des corps en présence, elle ne dépend en aucune façon de l'état de combinaison. Les lois de l'équilibre, étant identiques dans la transformation physique et chimique, ne peuvent servir à les distinguer l'une de l'autre.

Il est un second cas où les mélanges liquides présentent une tension fixe; c'est lorsqu'ils sont seulement partiels, c'est-à-dire se divisent en deux couches superposées comme cela a lieu avec l'éther et l'eau. La couche supérieure est un mélange d'éther avec $1/60^{\circ}$ de son volume d'eau et la couche inférieure un mélange d'eau avec $1/10^{\circ}$ de son volume d'éther. La tension de vapeur est encore fixe, bien que le mélange gazeux n'ait la composition d'aucun des deux mélanges liquides, parce que la proportion relative de ces deux mélangés séparés peut varier de façon à maintenir invariable leur composition individuelle.

(*) Berthelot, *Ann. de phys. et de chimie*, 4^e série, 1864, t. I, p. 386.

CHAPITRE VIII.

ÉQUILIBRE ISOTHERME DES SYSTÈMES GAZEUX.

Dissolution des gaz. — Nous allons étudier maintenant les systèmes dont la déformation isotherme ne peut s'effectuer sans faire varier la condensation des corps en présence. L'équilibre isotherme est alors traduit par une relation entre les variations de condensation des divers corps en présence. Dans le cas considéré ici il y a seulement deux corps en présence : un corps dissous, un corps gazeux. L'expérience montre que la condensation du corps sous ces états croît dans le même sens et sensiblement proportionnellement, c'est la loi connue de Henry. Elle donne, en remarquant que dans les gaz à température constante la pression est proportionnelle à la condensation :

$$P = KC,$$

K étant une fonction de la température ou

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dC} \cdot dC = \frac{dC}{C}.$$

Mais cette formule n'est qu'approchée; pour la représentation exacte des faits, il faut recourir à une formule un peu plus compliquée, satisfaisant toujours à la condition d'une semi-proportionnalité entre P et C. Parmi les formules que l'on peut choisir comme second degré d'approximation, la plus simple est :

$$P = KC^i,$$

ou

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dC} \cdot dC = i \cdot \frac{dC}{C},$$

dans laquelle i sera une constante différant peu de l'unité.

Rapprochons ces relations de l'équation d'équilibre à

déformation nulle du système :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} dT - 500 \frac{LdT}{T^2} = 0.$$

Rigoureusement, dans cette formule, P n'est pas la pression du gaz seul, mais cette dernière augmentée de la tension de la vapeur d'eau, de même pour L. Mais si l'on remarque que dans les dissolutions étendues, la tension de la vapeur d'eau n'est pas sensiblement altérée, il suffira de retrancher de l'équation ci-dessus celle qui est relative à la vapeur d'eau pour retomber sur une équation de même forme dans laquelle P et L seront la pression et la chaleur latente de dissolution de l'acide carbonique seul.

Rapprochant les équations de l'équilibre isotherme et à dissociation nulle, il vient :

$$\frac{dP}{P} - i \frac{dC}{C} - 500 \frac{LdT}{T^2} = 0,$$

dans laquelle i est égal à l'unité pour les gaz qui suivent la loi de Henry.

Appliquons cette formule à l'acide carbonique qui se trouve dans ce cas ; sa chaleur latente moléculaire de dissolution est $L = 5^c,6$.

Ce qui donne après intégration :

$$\log \frac{P}{C} + 500 \frac{5,6}{T} = \text{constante.}$$

Dissolution de CO² à 760 millimètres.

TEMPÉRATURE	VOLUME de CO ² mesuré à 0° et 760 millimètres dissous dans 1 litre d'eau		
	OBSERVÉ		CALCULÉ
	Bunsen	Joulin	
0°	1.800 ^{cc}	1.750	1.830
5	1.450	"	1.545
10	1.185	"	1.260
15	1.002	"	1.080
20	901	900	(900)
50	"	335	370

Tension de vapeur des dissolutions salines. — La loi des tensions isothermes semble, d'après les expériences de Wüllner, être analogue à celle des gaz dissous. On aurait la relation :

$$P = KC,$$

P étant la tension de vapeur, K une fonction de la température qui n'est autre que la tension maxima de la vapeur d'eau à la même température et C la condensation de l'eau liquide, c'est-à-dire le rapport du poids d'eau contenu dans un certain volume de la dissolution au poids du même volume d'eau pure. Cela n'est vrai que dans le cas où la dissolution est assez étendue pour que sa chaleur de dilution soit négligeable. La chaleur latente de vaporisation ne diffère pas alors de celle de l'eau pure.

On a dans ce cas une formule analogue à celle de l'eau pure :

$$\log \frac{P}{C} - 500 \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante.}$$

On pourrait appliquer cette formule aux expériences de Wüllner sur les dissolutions des sels en admettant que la dilatation apparente de l'eau est sensiblement proportionnelle aux quantités de sel dissous : en appelant S la quantité de sel dissous dans l'unité de volume, il vient :

$$\log(P \cdot S) - 500 \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante.}$$

Comme pour la dissolution des gaz dans l'eau, la loi de simple proportionnalité n'est que grossièrement approchée ; on aurait une formule se rapprochant davantage de la réalité en affectant C et S d'exposants convenablement choisis.

Les formules relatives à la solubilité des gaz et aux

tensions de vapeur des dissolutions ne peuvent être acceptées, même comme une première approximation, que dans le cas où L peut être considérée comme étant fonction seulement de la température, condition qui n'est réalisée que dans les dissolutions suffisamment étendues. Dans ce cas, la relation de l'équilibre isotherme qui lie les variations de P et de C est nécessairement indépendante de T , ainsi que je l'ai admis en considérant le coefficient i comme une constante. Cela résulte de la relation connue qui existe entre les coefficients d'une différentielle exacte. Si nous considérons P comme une fonction de C et T :

$$dP = A dC + B dT,$$

on doit avoir :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dB}{dC}.$$

Si $\frac{dB}{dC}$ est nul, il faut que $\frac{dA}{dT}$ le soit aussi.

Condensations des gaz et des vapeurs par les corps poreux. — Suivons la même marche que précédemment ; la pression du gaz tend vers zéro à mesure que la quantité de gaz condensé par le solide diminue. Soit C la quantité ainsi condensée par un poids donné de matière. Nous pouvons dans une première approximation poser ;

$$P = KC,$$

à condition de se tenir assez loin du point de liquéfaction, circonstance réalisée pour les gaz proprement dits au voisinage de la pression atmosphérique. Si la quantité de gaz condensée augmente indéfiniment, la pression ne tend pas vers l'infini, mais seulement vers la tension maxima du gaz liquéfié à la température considérée. Sous cette réserve nous aurons :

$$\frac{dP}{dC} \cdot \frac{1}{P} = i \frac{dC}{C},$$

qui, rapprochée de l'équation de déformation nulle, donne :

$$\frac{dP}{P} - i \frac{dC}{C} - \frac{LdT}{T^2} = 0.$$

Mais cette équation n'est pas immédiatement intégrable parce que i est fonction de T , et L fonction de C . Les expériences de Favre ont montré que la chaleur dégagée par la condensation d'un même poids de gaz décroît très rapidement à mesure que la quantité du gaz déjà condensé augmente. Il en résulte que la valeur de i doit varier rapidement avec la température; j'ai reconnu, en effet, en faisant le calcul de i , d'après les expériences de M. Joulin sur la condensation de CO^2 par le charbon, les variations suivantes :

Condensation de CO^2 .

Température.	Valeur de i .
0°	2
52	1,6
100	1

Il faudrait donc, pour rendre l'intégration possible, exprimer i et L en fonctions de C et T . On ne possède pas les données expérimentales pour faire ce calcul.

Systèmes gazeux homogènes. — Ce cas, qui est un des plus intéressants par le nombre des applications dont il est susceptible, est aussi un des moins bien connus. Les expériences sur les systèmes homogènes étant généralement très difficiles, on n'a guère d'expériences un peu complètes que sur les systèmes dont la réaction d'équilibre n'est accompagnée que d'un changement de volume sinon nul, au moins très faible; je citerai les expériences sur l'oxydation du fer par la vapeur d'eau de H. Sainte-Claire Deville, et sur la dissociation de l'a-

cide iodhydrique de M. Lemoine. On constate que dans ce cas l'état d'équilibre du système est sensiblement indépendant de la pression, et que l'influence de l'action de masse, des proportions des corps en présence peut être représentée par une formule telle que :

$$\frac{p(\text{HO})}{p'(\text{H})} = \text{constante}$$

dans l'action de la vapeur d'eau sur le fer,

$$\frac{p(\text{I}) \times p'(\text{H})}{p''(\text{IH})} = \text{constante}$$

dans la dissociation de l'acide iodhydrique.

Parmi les réactions accompagnées de changement de volume, on peut citer les recherches très importantes de M. Isambert sur la dissociation des sels ammoniacaux. L'équation d'équilibre isotherme serait :

$$p^n \cdot p'^n = \text{constante},$$

n et n' nombres proportionnels aux volumes d'ammoniaque et d'acide se combinant pour former le sel considéré.

Si l'on voulait généraliser les conséquences déduites de ces expériences encore trop peu nombreuses, on serait conduit à une formule générale :

$$\frac{p^n \cdot p'^n \dots}{p''^{n''} \dots} = \text{constante},$$

ou

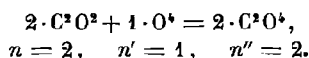
$$n \frac{dP}{p} + n' \frac{dp'}{p'} \dots - n'' \frac{dp''}{p''} \dots = 0,$$

dans laquelle $p, p' \dots$ seraient la pression des corps gazeux correspondant à l'un des états du système, $p'' \dots$ la pression du corps appartenant à l'état opposé, et n, n', n'' des nombres proportionnels aux volumes de ces corps entrant simultanément en réaction, nombres que l'on peut prendre égaux aux coefficients de l'équation chimique de la réaction :

$$n \cdot A + n' B \dots = n'' C,$$

110 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

où A, B, C,... représentent les poids moléculaires (22^{lit}, 32) des corps en réaction. Ce serait, par exemple, pour la dissociation de l'acide carbonique :



Reprenons la formule de l'équilibre à déformation nulle :

$$(n + n' \dots - n'_1 \dots) \frac{dP}{P} + 500 \frac{LdT}{T^2} = 0;$$

si l'on remarque que l'on a dans cette hypothèse :

$$\frac{dP}{P} = \frac{dp}{p} = \frac{dp'}{p'} = \frac{dp''}{p''},$$

on peut écrire l'équation précédente :

$$\sum n \frac{dp}{p} dT + 500 \frac{LdT}{T^2} = 0.$$

Ajoutons l'équation de l'équilibre isotherme en remarquant que la somme des deux dp est la différentielle totale de p , il vient :

$$\sum n \frac{dp}{p} + 500 \frac{LdT}{T^2} = 0,$$

ou en intégrant :

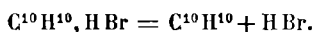
$$\log \frac{p^n \cdot p'^{n'} \dots}{p''^{n''} \dots} + 500 \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante},$$

dans laquelle L est la chaleur latente à pression et température constantes dégagée par la transformation des n , n' ... molécules du premier état du système dans les n'' ... molécules de l'état opposé.

Je vais donner ici quelques applications de la formule générale en montrant comment elle peut être transformée quand il n'y a pas d'excès d'aucun des gaz en réaction; j'indiquerai en même temps les procédés de calcul

qui m'ont paru conduire le plus simplement aux résultats cherchés. Je donnerai d'abord le calcul des expériences de M. Würtz sur le bromhydrate d'amylène, calcul qui a déjà été donné par M. Horstmann pour une formule analogue que ce savant avait déduite de certaines hypothèses relatives à l'entropie.

1^{er} EXEMPLE. — *Dissociation du bromhydrate d'amylène.* — M. Würtz a reconnu qu'entre 153 et 360 degrés la densité de ce corps diminue de moitié; ce qui indique une dissociation totale dans cet intervalle de température :



La formule d'équilibre est, dans ce cas :

$$\log \frac{pp'}{p''} - 500 \int \frac{13}{T^2} dT = \text{constante.}$$

Je suppose la chaleur latente moléculaire $L = 13$ indépendante de la température, faute de renseignements sur les chaleurs spécifiques des corps en réaction. L'intervalle de température compris par les expériences est assez faible pour qu'il n'en résulte pas d'erreur notable. L'intégrale a alors pour valeur

$$\int \frac{13}{T^2} dT = -\frac{13}{T} = \text{constante.}$$

Les logarithmes qui figurent dans la formule sont des logarithmes népériens; si l'on voulait employer les logarithmes ordinaires, il suffirait de diviser la constante 500 de la formule par 2,3026, ce qui donnerait pour la nouvelle constante la valeur 220.

Les pressions sont exprimées dans la formule en kilogrammes par mètre carré; mais il est loisible de les exprimer au moyen d'une unité quelconque : en atmosphère, en millimètre de mercure. Cela ne fait que changer la valeur de la constante d'intégration.

L'expérience ne donne pas directement les pressions

individuelles des corps en présence; elle donne généralement la pression totale P , et certaines données, telles que la densité par rapport à l'air, d'où il est facile de déduire le coefficient de dissociation x , c'est-à-dire le rapport de la quantité de gaz dissocié à celle qui existerait si la décomposition était totale. Il est donc intéressant de mettre en évidence dans la formule ces grandeurs P et x .

Dans le cas actuel, en admettant qu'il n'y a pas d'excès d'aucun des deux gaz constituants, on a les trois relations :

$$\begin{aligned} P &= p + p' + p'', \\ p &= p', \\ x &= \frac{p}{p + p''}. \end{aligned}$$

D'où l'on déduit :

$$\log P + \log \frac{x}{1-x^2} - 500 \frac{13}{T} = \text{constante.}$$

Toutes les expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, $\log P$ est invariable et peut être réuni à la constante du second membre; on peut, d'autre part, multiplier par 10 le terme $\frac{x}{1-x^2}$ pour éviter les logarithmes négatifs. Il vient :

$$\log 10 \times \frac{x}{1-x^2} - 500 \frac{13}{T} = \text{constante.}$$

Enfin, la densité par rapport à l'air, D , est reliée au coefficient de dissociation x par la relation :

$$D = \frac{5,24}{1-x},$$

dans laquelle 5,24 est la densité de vapeur théorique du bromhydrate d'amylène.

Il faut, pour déterminer la constante, partir d'une expérience donnée, qui servira ensuite à calculer à l'aide de la

formule, le coefficient de dissociation et ensuite la densité pour toutes les autres températures. Il n'est pas indifférent de prendre pour point de départ une expérience ou une autre ; la détermination de la constante se fait avec plus de précision, comme il est aisé de s'en rendre compte, lorsqu'on se sert d'expériences dans lesquelles le coefficient de dissociation est voisin de 0,5.

En me servant des deux expériences :

Température.	Densité.
215	4,12
236,5	3,83

dont j'ai pris la moyenne, j'ai eu comme point de départ pour le calcul de la constante :

$$\begin{aligned} T &= t + 273 = 498, \\ x &= 0,50. \end{aligned}$$

D'où l'on déduit :

$$\log 10 \cdot \frac{x}{1-x^2} + \frac{10.000}{T} = 24,2.$$

On pourrait successivement donner à T diverses valeurs, calculer la valeur $\frac{x}{1-x^2}$, puis réduire une équation du second degré pour avoir x, ou inversement se donner x et calculer T. Il n'y aurait pas de difficultés sérieuses dans le cas actuel ; mais, dans d'autres circonstances, il n'en serait plus de même ; x serait donné par une équation du degré supérieur, et la fonction de T serait une intégrale assez complexe. Il est beaucoup plus simple, dans tous les cas, de procéder de la façon suivante :

1° Dresser le tableau des valeurs du logarithme en fonction de x, dont on trace ensuite la courbe ;

2° Faire la même opération pour les valeurs de l'intégrale en fonction de T ;

3° Rapprocher les valeurs du logarithme et de l'inté-

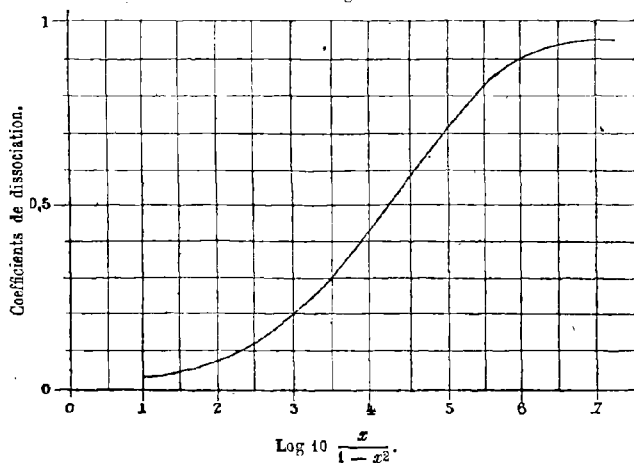
grale en tenant compte de la constante pour en déduire les valeurs correspondantes de la température et du coefficient de dissociation.

Je reproduis ci-dessous les résultats de ces calculs; j'ai joint au premier tableau les valeurs de la densité en fonction du coefficient de dissociation, qu'il est nécessaire de connaître pour la comparaison des résultats du calcul avec ceux de l'expérience.

1^{er} TABLEAU. — Calcul du logarithme.

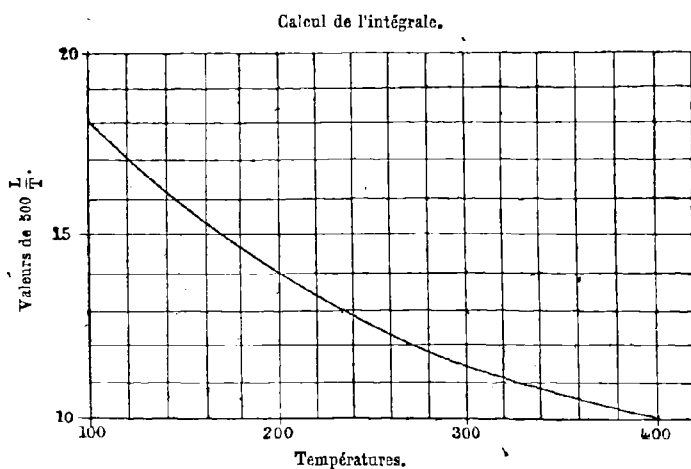
x	$\frac{x}{1-x^2}$	$\log_{10} \frac{x}{1-x^2}$	D
0,05	0,05	1,60	5,1
0,1	0,11	2,30	4,97
0,2	0,23	3,05	4,73
0,3	0,35	3,50	4,46
0,4	0,5	3,87	4,20
0,5	0,65	4,20	3,96
0,6	0,95	4,55	3,70
0,7	1,38	4,95	3,45
0,8	2,25	5,40	3,17
0,9	4,7	6,03	2,90
0,95	9,7	7,00	2,76

Calcul du logarithme.



2^e TABLEAU. — Calcul de l'intégrale $500 \frac{L}{T}$.

t	$500 \frac{L}{T}$	log	x	D
150	23,7	0,5	0,018	5,20
200	21	3,2	0,23	4,67
250	19,1	5,1	0,73	3,35
300	17,35	6,85	0,95	2,73
350	16,50	8	0,98	2,66

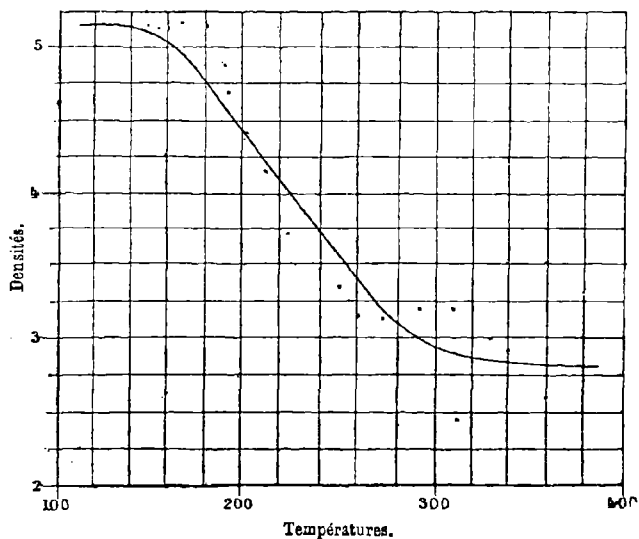


116 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

3^e TABLEAU. — Résultats comparés du calcul et de l'expérience.

t	x	D	
		Calculée	observée
153	0,02	5,20	5,37
158,8	0,03	5,18	5,18
165	"	5,14	5,14
171,2	"	5,11	5,16
173,1	0,06	5,09	5,18
185,5	"	4,95	5,12
193,2	"	4,82	4,84
195,5	0,18	4,76	4,66
205,2	"	4,52	4,39
215	0,39	4,22	4,12
225	0,50	3,96	3,69
id.	"	3,96	3,68
236,5	"	3,70	3,83
248	0,71	3,40	3,30
262,5	0,82	3,11	3,09
272	0,88	2,85	3,11
295	0,95	2,76	3,19
305,3	"	2,73	3,19
314	"	2,705	2,98
319,2	"	2,70	2,88
360	0,98	2,66	2,61

Densités théoriques et expérimentales.



Il est très important, dans ces comparaisons du calcul et de l'expérience, de laisser en évidence les résultats bruts de l'expérience, la densité dans le cas actuel. On aurait pu comparer le coefficient de dissociation tiré de la formule avec celui déduit des densités observées, mais cette manière de faire est fautive, car les relations entre les erreurs relatives des résultats d'observations et celles des grandeurs que l'on en déduit, ne sont généralement pas assez évidentes pour sauter aux yeux, et l'on est exposé à se tromper considérablement sur les accords ou désaccords apparents de la théorie et de l'expérience.

En jetant les yeux sur la dernière courbe, on voit que l'accord est aussi satisfaisant qu'il peut l'être, étant données les irrégularités bien évidentes des expériences.

La courbe des coefficients de dissociation montre que la presque totalité de la décomposition s'effectue dans un intervalle de température relativement restreint, entre 170 et 290 degrés. C'est là un fait qui se reproduit dans tous les phénomènes d'équilibre; la forme de la fonction d'équilibre permet d'en rendre aisément compte

$$\log P + \log \frac{x}{1-x^2} + \frac{L}{T} = \text{constante.}$$

Si nous supposons P constant, la différentielle sera

$$dx \left(\frac{1}{x} + \frac{2x}{1-x^2} \right) - \frac{L}{T^2} dT = 0.$$

La valeur de $\frac{dx}{dT}$, c'est-à-dire la valeur de la variation de la dissociation avec la température, dépend de la grandeur de la parenthèse, qui part de l'infini pour aller à l'infini en passant par un minimum quand x varie de 0 à 1. Il en résulte que pour les valeurs de x voisines de 0 et de 1 la tangente à la courbe est sensiblement horizon-

tale, la variation de x est très lente. Cette variation passe par un maximum pour les valeurs intermédiaires de x ; et ce maximum est d'autant plus grand que la valeur de $\frac{L}{T}$, est plus considérable; c'est-à-dire qu'à température égale, plus une réaction dégage de la chaleur, plus l'intervalle de température dans lequel se produit la majeure partie de la dissociation est resserré.

Si au lieu de considérer l'influence d'une variation de température, nous considérons celle d'une variation de pression à température constante, nous arriverons aux mêmes conclusions.

L'équation différentielle est

$$\frac{dP}{P} + dx \left(\frac{1}{x} + \frac{2x}{1-x^2} \right) = 0.$$

L'influence de la parenthèse se manifeste de la même façon; quant au coefficient de $\frac{dP}{P}$, c'est la différence du nombre de molécules existant dans un état du système et dans l'état opposé. Ici cette différence est égale à l'unité; c'est pour cela que le coefficient de $\frac{dP}{P}$ ne paraît pas. Comme pour la température, la variation de la dissociation avec la pression est d'autant plus rapide que la grandeur de ce coefficient est plus considérable, c'est-à-dire d'autant plus rapide que la variation de volume amenée par la réaction est plus forte.

Enfin, dans le cas particulier où la chaleur de réaction est nulle, le coefficient est indépendant de la température; il est indépendant de la pression si le changement de volume est nul. On retrouve donc ainsi cette conséquence déjà énoncée du principe d'opposition de l'action à la réaction.

Nous aurons encore occasion de rencontrer la même

forme de courbe pour les coefficients de dissociation dans les systèmes liquides.

2^e EXEMPLE. — *Dissociation de l'acide carbonique.* — On ne possède sur ce sujet que des expériences peu nombreuses et peu précises; je traiterai pourtant cette question avec quelques détails à cause de l'importance qu'elle présente au point de vue des applications pratiques. Cette dissociation de l'acide carbonique influe sur la production des températures élevées obtenues par la combustion des matières carbonées, sur le développement de la pression dans la combustion des matières explosives, etc. Il est donc utile de s'assurer si la théorie permet de coordonner les résultats épars fournis par l'expérience.

Nos premières connaissances sur la dissociation de l'acide carbonique sont dues à H. Sainte-Claire Deville. Il montra, par l'emploi du tube chaud et froid, que le coefficient de dissociation sous la pression atmosphérique est à 1.300 degrés voisin de 0,002, et à la température de combustion du mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène voisin de 0,4. Cette température serait, d'après les expériences que nous avons faites, M. Mallard et moi sur ce sujet, d'environ 3.000 degrés.

Postérieurement, M. Crafts a montré par la détermination du coefficient de dissociation de l'acide carbonique que son coefficient de dissociation à 1.500 degrés était inférieur à 0,01.

Enfin, dans les recherches que nous avons faites, M. Mallard et moi, sur la combustion des mélanges explosifs, nous avons reconnu par l'étude de la loi de refroidissement que la dissociation ne devenait notable qu'au-dessus de 2.000 degrés. Nous avons estimé qu'à cette température, sous une pression de 6 atmosphères, elle ne devait pas atteindre 0,05. De plus, nous avons montré qu'à 3.300 degrés, température de combustion du mélange

tonnant en vase clos, la dissociation était déjà assez avancée. On pourrait la calculer si l'on connaissait la chaleur spécifique de l'acide carbonique à cette température. En admettant la loi de variation de cette chaleur spécifique que j'ai déduite des expériences de Wiedmann rapprochées des nôtres :

$$\text{Chal. spécif. vraie à press. const.} = 6,8 + \frac{7,2}{1.000} T,$$

on trouve un coefficient de dissociation de 0,34 environ. En admettant, au contraire, une loi de variation exponentielle que nous avons donnée d'abord, nous avons trouvé pour le coefficient de dissociation une valeur plus forte 0,39. Cet écart provient de ce que les déterminations de chaleurs spécifiques sont toutes à des températures inférieures à 2.000°. Pour arriver à 3.300°, il faut une extrapolation de 1.500° et des formules suffisamment concordantes entre 0 et 2.000° divergent au contraire considérablement quand on arrive à 3.000°.

On obtient, en effet, pour les chaleurs spécifiques moyennes de C^*O^* entre 0 et 3.300° :

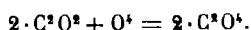
$$\begin{array}{ll} \text{par la formule linéaire.} & C^m = 18 \\ \text{— exponentielle.} & C^n = 16 \end{array}$$

Voyons maintenant l'application de la formule générale; en gardant la même notation que pour le bromhydrate d'amylène et supposant qu'il n'y a pas d'excès d'un des composants, on a les relations :

$$\begin{aligned} P &= p + p' + p'', \\ p &= 2p', \\ x &= \frac{p}{p + p''}, \\ \log P + \log \frac{x^2}{(2+x)(1-x)^2} + 500 \int \frac{2L}{T^2} dT &= \text{constante}; \end{aligned}$$

on a $2L$ sous l'intégrale, en appelant L la chaleur molé-

culaire de formation de l'acide carbonique, parce que, pour éviter les équivalents fractionnaires sous le logarithme, on l'a calculé pour la formation de deux molécules d'acide carbonique



Cette chaleur latente, qui est $L_0 = 68^{\text{cal}}$ à la température ordinaire, est beaucoup moindre aux températures élevées. On peut exprimer cette variation en fonction des chaleurs spécifiques des corps en présence par la formule connue

$$L = L_0 + \sum c(T - T_0);$$

admettant la constance des chaleurs spécifiques des gaz parfaits, afin de simplifier les calculs, et pour l'acide carbonique la formule linéaire donnée plus haut, il vient

$$L = 68 + \left(3,4 - \frac{3,6T}{1.000}\right) (T - T_0).$$

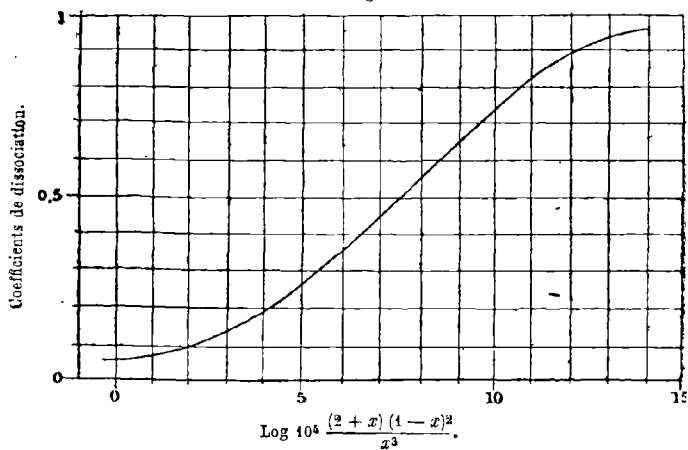
Je donne, dans les tableaux et les courbes ci-dessous, les résultats du calcul de la formule en prenant comme point de départ l'expérience de H. Sainte-Claire Deville :

$$x = 0,4 \quad \text{pour} \quad \begin{cases} P = 1^{\text{atm}}, \\ t = 3.000. \end{cases}$$

1^{er} TABLEAU. — *Calcul du logarithme.*

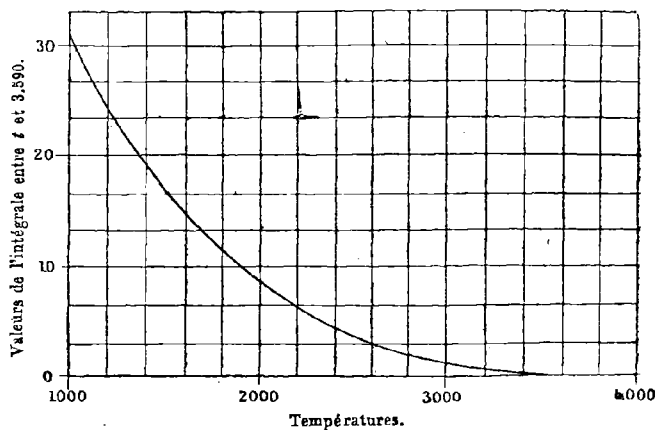
x	$\frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$	$\log 10 \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$
0,95	116	13,96
0,9	25	12,43
0,8	4,5	10,71
0,5	0,2	7,59
0,2	0,0057	4,04
0,1	0,00059	1,79
0,05	0,000068	-0,40

Calcul du logarithme.

2^e TABLEAU. — Calcul de l'intégrale.

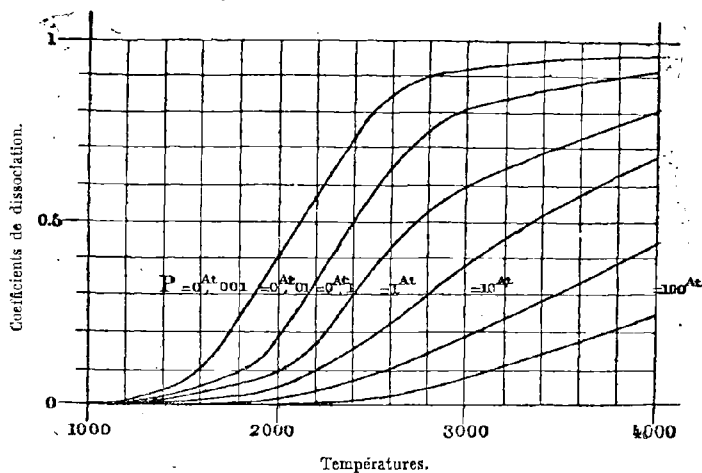
t	T	$\frac{1}{10^3} T^2$	$\sum c$	$\sum c(T-T_0)$	L	$10^3 \cdot 800 \frac{2L}{T^2}$	$\int_{3.500}^T$
1.000	1.273	1.620	1,2	1,2	68,8	41,2	31
1.500	1.773	3.160	2,9	4,35	63,6	21	16,3
2.000	2.273	5.160	4,8	9,6	58,4	11,3	8,5
2.500	2.773	7.700	6,4	16	52	6,7	4
3.000	3.273	10.700	8,3	25	43	4	1,4
3.500	3.773	14.100	10,1	35	33	2	0

Calcul de l'intégrale.



3^e TABLEAU. — *Résultats définitifs du calcul.*Valeur du coefficient de dissociation à diverses températures
et sous diverses pressions.

t	$P=0^{atm},001$	$P=0^{atm},01$	$P=0^{atm},1$	$P=1^{atm}$	$P=10^{atm}$	$P=100^{atm}$
1.000	0,007	0,003	0,0013	0,0006	0,0003	0,00013
1.500	0,07	0,035	0,017	0,008	0,004	0,002
2.000	0,4	0,125	0,08	0,04	0,03	0,015
2.500	0,81	0,6	0,4	0,19	0,09	0,04
3.000	0,94	0,8	0,6	0,40	0,21	0,10
3.500	0,96	0,85	0,7	0,53	0,32	0,15
4.000	0,97	0,9	0,8	0,63	0,45	0,25

Variation de la dissociation avec t et P .

Ces chiffres concordent avec l'expérience d'une façon inespérée, comme le montre le tableau de comparaison ci-dessous :

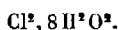
TEMPÉRATURE	PRESSION	COEFFICIENT DE DISSOCIATION	
		calculé	observé
1.300	1 ^{atm}	0,003	> 0,002
1.500	1	0,008	< 0,01
2.000	6	0,035	< 0,05
3.000	1	0,27	0,34
3.300	10		

On voit par l'inspection des courbes ci-dessus que sous la pression de 1/1000 d'atmosphère la variation de la dissociation se produit presque en totalité dans l'intervalle de température comprise entre 1.600 et 2.800 degrés. La courbe présente un point d'inflexion très accentué comme pour le bromhydrate d'amylène. Aux pressions supérieures, la même forme ne semble plus se dessiner. C'est qu'à mesure que la pression s'élève la température de dissociation s'élève, et plus la température est élevée, plus les variations de l'intégrale, et par suite celles du coefficient de dissociation, deviennent lentes. La chaleur latente diminue de plus en plus en tendant vers zéro, tandis que le dénominateur croît de plus en plus rapidement. Si donc on poursuivait le calcul jusqu'à la température où la chaleur latente devient nulle, la tangente à la courbe serait horizontale; c'est-à-dire le coefficient de dissociation atteindrait un maximum qu'il ne pourrait jamais dépasser, quelle que soit la température. Ce maximum serait d'autant plus faible que la pression sous laquelle on opérerait serait plus forte. Ce résultat est en désaccord avec une idée assez généralement répandue, qu'à une température suffisamment élevée, la dissociation de tous les corps deviendrait complète. Il est évidemment impossible pour l'acide carbonique de songer à vérifier cette prévision de la théorie; mais il est d'autres cas dans lesquels on a déjà reconnu l'existence du maximum de dissociation. Je citerai les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur la dissociation du chlorure de silicium; celles de M. Ditte sur l'hydrogène sélénié. Le maximum doit correspondre à la température pour laquelle la chaleur latente de réaction devient nulle.

3^e EXEMPLE. — *Dissociation de l'hydrate de chlore.* — La seule partie intéressante de ces vérifications expérimentales est celle qui a trait à la loi d'équilibre isotherme

$$p^n \cdot p'^{n'} \dots p''^{-n''} \dots = \text{constante},$$

attendu que la loi relative à l'influence des variations de température est au-dessus de toute discussion. Cette vérification sera d'autant plus concluante qu'elle portera sur des cas où les exposants n, n', \dots auront des valeurs plus différentes les unes des autres. En cherchant parmi les réactions chimiques connues, j'en ai trouvé une remplissant parfaitement les conditions voulues, c'est la dissociation de l'hydrate de chlore. La formule de ce composé est, d'après les expériences de M. Roozeboom,



La chaleur de formation de ce corps est, d'après une détermination que j'ai faite, de

$$17^{\text{cal}} \text{ pour } \text{Cl}^2(73^{\text{sr}}) + n\text{H}^2\text{O}^2(\text{liquide}),$$

ou

$$105^{\text{cal}} \text{ pour } \text{Cl}^2 + 8\text{H}^2\text{O}^2(\text{gazeux}).$$

La formule générale d'équilibre est :

$$\log pp^8 + 500 \frac{105}{T} = \text{constante},$$

en négligeant la variation de la chaleur de réaction avec la température, qui est insignifiante, attendu que les expériences sont comprises dans un intervalle de 15° .

Si l'on s'en tient à l'équilibre isotherme, l'équation différentielle

$$\frac{dp}{p} = -8 \frac{dp'}{p'}$$

montre que de très faibles variations dans la tension de la vapeur d'eau amèneraient des variations relatives considérables dans la tension du chlore. C'est là une conséquence facile à soumettre au contrôle de l'expérience. La tension de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux dépend de la nature du liquide qui mouille les cristaux. Il est impossible de décomposer ceux-ci sans qu'il se forme d'eau liquide, car la quantité de vapeur qui sature le

chlore devenu libre, n'est qu'une fraction très faible des huit équivalents d'eau de combinaison. Dans les conditions ordinaires, le liquide formé est une dissolution de chlore dans l'eau, dont la tension de vapeur ne diffère pas d'une façon appréciable de celle de l'eau pure, vu la faible solubilité du chlore. Mais on peut faire varier très simplement cette tension de vapeur en faisant dissoudre dans l'eau une quantité un peu notable d'un corps étranger, par exemple de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique. En faisant l'expérience, j'ai reconnu que, conformément à ces prévisions, l'addition d'un sel dans l'eau fait, en diminuant la tension de vapeur de l'eau, brusquement monter celle du chlore.

On peut calculer la tension p' de la vapeur d'eau en partant du point de congélation T_0 de la liqueur et admettant qu'à cette température la glace et la liqueur ont la même tension de vapeur :

$$\log p' - \log 4^{\text{mm}},6 + 500 \left(\frac{1,4}{T_0} + \frac{11}{T} - \frac{12,4}{273} \right) = 0.$$

$4^{\text{mm}},6$ est la tension de la glace à zéro d'après Regnault; $1^{\text{cal}},4$ sa chaleur de fusion; $9,4$ sa chaleur de volatilisation, et 11 la chaleur de volatilisation de l'eau de la dissolution saline que l'on a considérée comme égale à celle de l'eau pure.

	Température
Eau pure	0°
Na Cl, 100 ^{gr} dans un litre . . .	— 6
— 200 — . . .	— 17
H Cl, 36 ,5.	— 3

Le tableau suivant donne la comparaison des de l'expérience et du calcul.

Résultats des expériences.

NATURE de LA DISSOLUTION	TEMPÉRA- TURES	$p(\text{H}_2\text{O})$	$p(\text{Cl})$	
			observé	calculé
H ₂ O pure.	0	4,6	247	"
NaCl, 100 ^{gr} .	"	4,35	375	386
HCl, 36 ^{gr} .5.	"	4,45	340	322
H ₂ O pure.	2	5,33	307	311
NaCl, 100 ^{gr} .	"	5,04	452	487
HCl, 36 ^{gr} .5.	"	5,15	405	410
NaCl, 200 ^{gr} .	3,8	5,49	770	875
H ₂ O pure.	4	6,18	395	388
NaCl, 100 ^{gr} .	"	5,85	570	603
HCl, 36 ^{gr} .5.	"	5,97	500	513
H ₂ O pure.	6	7,17	495	486
HCl, 36 ^{gr} .5.	"	6,93	615	635
NaCl, 100 ^{gr} .	7	7,3	770	851
H ₂ O pure.	9,8	9,50	770	750

Pour deux expériences du tableau correspondant avec température de 3°,8 et 7°, il y a un très grand écart entre l'observation et le calcul. Ces deux expériences, faites dans des conditions particulières, sont certainement fautives, mais j'ai tenu à ne supprimer dans cette comparaison aucune des données expérimentales. En général, la température était maintenue stationnaire à une valeur quelconque et on attendait que la tension fût devenue stationnaire; cela demandait, dans l'appareil, qui était de petites dimensions, un quart d'heure au plus. Dans les deux expériences incriminées on a procédé autrement; on s'est proposé de trouver la température pour laquelle la tension de dissociation était exactement égale à la pression atmosphérique, soit le jour de l'expérience 770 millimètres. Pour arriver à réaliser cette égalité entre la tension de dissociation et la pression atmosphérique, on a dû faire varier alternativement la température dans un sens et dans l'autre; par suite de variations trop rapides, l'équilibre n'aura pas été atteint au moment des observations. Pour ce composé, en effet, la tension de dissociation n'atteint sa valeur limite qu'avec une très grande lenteur.

4^e EXEMPLE. — *Bicarbonate d'ammoniaque*. — Comme dernière application de la formule, je ferai le calcul pour le bicarbonate d'ammoniaque dont l'étude expérimentale n'a pas encore été faite; il serait intéressant de vérifier les prévisions théoriques formulées avant toute expérience.

$$\begin{aligned} \text{C}^3\text{O}^1 + \text{H}^3\text{O}^2 + \text{AzH}^3 &= \text{AzH}^1\text{O}, \text{H}^1\text{O}, 2\text{CO}^2, \\ L &= 30^{\text{cal}}, 4, \\ \log p \cdot p' \cdot p'' - 500 \int \frac{30,4}{T^2} dT &= \text{constante.} \end{aligned}$$

La température de volatilisation de ce sel sous la pression atmosphérique est de 77°,5. Il en résulte qu'à cette température

$$p = p' = p'' = \frac{760}{3} = 253^{\text{mm}}.$$

L'équation d'équilibre isotherme étant

$$p \cdot p' \cdot p'' = \text{constante},$$

on peut immédiatement construire le tableau suivant d'une série de valeurs de ces trois pressions compatibles avec l'état d'équilibre à cette même température. Il suffit de multiplier ces trois valeurs égales p , p' , p'' , par des puissances de 10 positives et négatives telles que leur produit soit égal à l'unité. Pour avoir d'autres valeurs il n'y a plus qu'à interpoler :

p	p'	p''
0 ^{mm} ,253.	25 ^{mm} ,3	2530 ^{mm}
id.	2 ^{mm} ,53	25300
25 ^{mm} ,5	253 ^{mm} ,0	2530
id.	25 ^{mm} ,3	25300
id.	2 ^{mm} ,53	255000
2 ^{mm} ,53	253 ^{mm} ,0	25300
id.	25 ^{mm} ,3	253000
id.	2 ^{mm} ,53	2530000

On voit donc qu'à température constante la tension de dissociation peut prendre une valeur quelconque au-des-

sus d'un certain minimum qui correspond à l'égalité de valeur des trois pressions p , p' et p'' .

Tension de vapeur d'un mélange de liquides.

— Je traiterai, comme dernier cas, les tensions de vapeur des mélanges de liquides; mais sur ce point les données expérimentales sont encore insuffisantes pour arriver à établir, d'une façon seulement probable, la formule complète d'équilibre.

Dans le cas de déformation nulle, c'est-à-dire dans le cas où, ni la composition du liquide, ni celle de la vapeur ne change, la loi rigoureuse d'équilibre (la loi de Mariotte et Guy-Lussac étant admise) est

$$\frac{dP}{P} - 500 \frac{L dT}{T^2} = 0.$$

La formule de l'équilibre isotherme des systèmes gazeux précédemment admise, appliquée à un semblable système, donne pour condition d'équilibre, dans le cas où la composition du liquide reste invariable et où celle de la vapeur seule change,

$$n \frac{dp}{p} + n' \frac{dp'}{p'} - 500 \frac{L dT}{T^2} = 0,$$

n et n' étant le nombre de molécules qui se condensent simultanément pour un changement de volume effectué à température constante, c'est-à-dire le nombre de molécules existant dans un même volume du mélange liquide. La chaleur latente L peut être écrite, en appelant L_1 la chaleur latente du premier liquide, L_2 celle du second et λ la chaleur dégagée par le mélange de n et n' molécules des deux liquides,

$$L = nL_1 + n'L_2 + \lambda,$$

ce qui donne

$$n \frac{dp}{p} + n' \frac{dp'}{p'} - 500 \frac{nL_1 + n'L_2 + \lambda}{T^2} dT = 0,$$

équation s'appliquant seulement dans le cas où la composition du liquide reste invariable; pour compléter la formule, il faut tenir compte de cette variation; le plus simple serait de demander la loi à l'expérimentation directe. A défaut de documents sur ce sujet, on peut faire les hypothèses suivantes assez plausibles. Appelons P et P' les tensions maxima de vapeur des deux liquides purs; ce sont les limites vers lesquelles tendent p et p' quand la proportion de l'un ou de l'autre des liquides tend vers zéro. Il semble, d'autre part, assez naturel que p et p' dépendent de la chaleur de dissolution mutuelle des deux liquides λ . Ces diverses conditions sont satisfaites par la relation

$$p^n \cdot p'^{n'} = P^n \cdot P'^{n'} \cdot \Phi(\lambda),$$

à la condition que $\Phi(\lambda)$ tende vers l'unité quand n ou n' tendent vers zéro. Cette condition serait remplie par une fonction exponentielle telle que A^λ , attendu que λ tend vers zéro en même temps que n ou n' .

Cette équation peut encore s'écrire

$$n \log p + n' \log p' = n \log P + n' \log P' + \varphi(\lambda),$$

ou, en tenant compte de la relation connue des tensions de vapeur,

$$\left. \begin{aligned} n \frac{dp}{p} + n' \frac{dp'}{p'} + dn \log p \\ + dn' \log p' - 500 \int \frac{dnL + dn'L_2}{T^2} dT + d\varphi(\lambda) \end{aligned} \right\} = \text{constante.}$$

Cette équation, ajoutée à celle donnée plus haut, en mettant en évidence les différentielles totales, donne

$$\left. \begin{aligned} d(n \log p) + d(n' \log p') - 500 d \left(n \int \frac{L}{T^2} dT \right) \\ - 500 d \left(n' \int \frac{L_2}{T^2} dT \right) - \frac{500 \lambda dT}{T^2} + d\varphi(\lambda) \end{aligned} \right\} = \text{constante.}$$

Cette équation doit être intégrable, ce qui exige que

l'expression

$$500 \frac{\lambda dT}{T^2} + d\varphi(\lambda)$$

soit une différentielle exacte.

Mais λ s'annule avec n et n' et, d'autre part, doit varier avec T ; on peut, dans une première approximation, mettre cette expression sous la forme

$$\lambda = 500 f(T) n^a n'^b.$$

Pour que l'équation d'équilibre soit homogène, il faut que λ soit du premier degré en n et n' , ce qui exige que $\int(T)$ renferme en dénominateur le volume du liquide à la puissance $a + b - 1$. On doit alors avoir, pour que l'expression soit une différentielle exacte,

$$\varphi(\lambda) = + 500 n^a n'^b \int \frac{f(T)}{T^2},$$

ce qui donne finalement pour la formule générale d'équilibre :

$$\left. \begin{aligned} \log p^a p'^{n'} - 500 n \int \frac{L_1 dT}{T^2} - 500 n' \int \frac{L_2 dT}{T^2} \\ - 500 n^a n'^b \int \frac{f(T)}{T^2} \end{aligned} \right\} = \text{constante},$$

ou, en faisant disparaître les chaleurs latentes de volatilisation et les remplaçant par les tensions maxima, ce qui est plus commode pour les applications :

$$\log \left(\frac{p}{P} \right)^n \left(\frac{p'}{P'} \right)^{n'} - 500 n^a n'^b \int \frac{f(T)}{T^2} = 0.$$

Si l'on se proposait de soumettre cette formule au contrôle de l'expérience, on pourrait commencer par supposer $a = b = 1$ et $f(T) = K$. On ne compliquerait la formule que si besoin était.

J'ai laissé en évidence dans cette formule n et n' , deux

quantités variables, mais il ne faut pas oublier qu'elles ne représentent à elles deux qu'une seule variable indépendante, attendu qu'elles sont reliées par la relation

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1,$$

en négligeant le changement de volume qui accompagne la dissolution mutuelle des deux liquides. Dans cette formule N et N' sont les nombres de molécules des liquides purs qui occuperaient le même volume que le mélange des $n + n'$ molécules. Nous pouvons poser :

$$\begin{aligned} n &= xN, \\ n' &= (1-x)N'. \end{aligned}$$

Substituons dans l'équation en prenant le cas simple où $a=b=1$, et ordonnons par rapport aux puissances de x :

$$\left. \begin{aligned} x^2 \left[NN' \int \frac{F(T)}{T^2} \right] + x \left[N \log \frac{p}{P} - N' \log \frac{p'}{P'} + NN' \int \frac{F(T)}{T^2} \right] \\ + N' \log \frac{p'}{P'} \end{aligned} \right\} = 0.$$

Cette équation montre que, si l'on fixe T, p, p' , il pourra, dans certains cas, y avoir deux valeurs de x correspondant à l'état d'équilibre, mais cela n'aura pas lieu dans tous les cas; cela dépend des valeurs des coefficients de l'équation du second degré. Il faut que les deux racines soient positives et inférieures à l'unité. Les deux mélanges correspondant à chacune de ces valeurs de x pourront rester au contact à l'état d'équilibre. C'est l'explication de ce fait assez curieux qu'un mélange de deux liquides peut se séparer en deux couches de composition différente à certaines températures; tel est le cas de la solution de nicotine dans l'eau, qui se sépare vers 100° en deux couches distinctes renfermant toutes deux de l'eau et de la nicotine. C'est seulement à partir d'une certaine valeur de la température, que l'équation

ci-dessus donne deux racines comprises entre 0 et 1 et que, par suite, deux liquides différents peuvent émettre une vapeur identique, condition nécessaire pour qu'ils puissent subsister au contact.

CHAPITRE IX.

ÉQUILIBRE ISOTHERME DES SYSTÈMES LIQUIDES.

Nous n'avons jusqu'ici considéré à propos de l'équilibre indifférent que les changements de condensation résultant des variations de la pression extérieure. Mais, dans ces systèmes, on peut faire subir aux corps dissous des changements de condensation, de concentration, qui ne se manifestent par aucun changement de pression, et auxquels il semble, par suite, difficile [d'appliquer les principes de la thermodynamique.

Je crois qu'il est utile, avant d'aborder ce sujet, de résumer brièvement l'état actuel de nos connaissances sur la nature des dissolutions, beaucoup d'idées erronées circulant encore à ce sujet.

De la nature de la dissolution. — Une *dissolution* est un mélange absolument *homogène*, c'est-à-dire identique en tous ses points et dans toutes les directions. Le premier de ces caractères établit la distinction avec les mélanges mécaniques (matières pulvérulentes, émulsion), et le second caractère avec les mélanges isomorphes cristallins.

La distinction habituelle entre corps dissolvant et corps dissous est tout à fait inexacte; la tendance naturelle que nous avons à faire cette distinction provient de ce que nous considérons surtout des dissolutions aqueuses, qui, à la température ordinaire, se présentent sous le même

état physique que l'eau, et ne peuvent, par suite, laisser séparer à l'état solide que les sels dissous. Mais, au-dessous de zéro, il est aussi facile de séparer l'eau solide que le sel ; on peut aussi bien avoir une solution saturée de glace que de sel, les deux corps en présence jouent évidemment le même rôle dans ce cas. Il en est encore de même pour les dissolutions mutuelles des liquides à toute température.

Les dissolutions ne sont pas nécessairement liquides. Les verres sont, par leur homogénéité, les phénomènes de saturation et de sursaturation (dévitrification) qu'ils présentent, de véritables dissolutions. Nous avons eu, M. Mallard et moi, l'occasion d'observer ces faits avec les verres d'acide borique d'une façon plus nette qu'on n'avait encore pu le faire. Il est très facile avec la chaux d'obtenir à volonté des verres saturés d'acide borique ou de borate de chaux qui laissent déposer l'un ou l'autre de ces corps. Certains alliages métalliques, certains mélanges de glace et sels, à point de fusion minimum, doivent, par leur solidification, donner des corps présentant un certain nombre de caractères communs avec les verres et les dissolutions. Ils se distinguent des mélanges isomorphes par leur absence de cristallisation apparente.

Un des caractères les plus importants de la dissolution est la *saturation*. Deux corps à une même température ne sont généralement pas miscibles en toute proportion ; si en présence d'une petite quantité d'eau on met un grand excès d'un sel, il se formera une dissolution qui restera au contact du sel non dissous. On dit que cette dissolution est saturée. Pour un même sel, le coefficient de solubilité à saturation varie généralement avec la température. Il peut également varier à température constante avec l'état sous lequel se trouve le sel solide mis à dissoudre. Ainsi, les deux variétés dimorphes d'un même corps, la variété prismatique et la variété rhomboédrique

de l'azotate de potasse, n'ont pas, à la température ordinaire, les même coefficients de solubilité. Il en est encore de même pour les différents hydrates d'un même sel; ainsi le sulfate de chaux combiné à 0^{eq},5 d'eau est cinq fois plus soluble que le sulfate combiné à 2 éq. d'eau. Des différences semblables s'observent pour les différents hydrates du sulfate de soude. La saturation est donc un phénomène d'équilibre qui nécessite, pour être défini, la présence au contact de deux états opposés d'un même système. Parler de dissolution saline saturée quand il n'y a pas de sel au contact de la dissolution est un mot vide de sens, attendu qu'il y a autant de saturations distinctes que d'états différents sous lequel chacun des corps des mélanges peut se séparer de leur dissolution mutuelle. L'habitude très répandue de considérer la saturation comme un état défini à une température donnée est aussi fautive que celle qui consiste à attribuer à une vapeur une tension de saturation sans préciser le corps au contact duquel elle se forme. La tension de vapeur saturée de l'eau n'est pas la même au contact de l'eau liquide, de la glace, d'une dissolution saline, d'un hydrate effleurant.

Lorsqu'un corps solide est dissous dans l'eau, on peut se demander si la totalité de l'eau dans laquelle il est dilué joue ou non le même rôle vis-à-vis de ce corps. Dans un hydrate solide, par exemple, on peut établir parfois une division bien nette dans l'eau d'hydratation (phosphates, borates, etc.). Une partie de l'eau dite de *constitution* ne s'en va qu'à une température élevée, et ne peut être enlevée au corps sans altérer toutes ses propriétés, modifier profondément sa constitution; l'autre, dite de *cristallisation*, peut être perdue ou reprise avec la plus grande facilité; sa disparition ne modifie pas les réactions chimiques du corps considéré. De même, dans une dissolution, il est à peu près

démontré que, dans certains cas, une partie de l'eau reste à l'état de combinaison chimique avec le corps dissous, tandis que l'autre semble être à l'état de simple mélange. L'idée qui se présente la première est de supposer qu'à une température donnée le sel est au même état d'hydratation dans la dissolution que dans les cristaux obtenus par évaporation à cette température. Ainsi, à la température ordinaire, le sulfate de soude dissous serait combiné à dix équivalents d'eau, tandis qu'il serait anhydre au-dessus de 33 degrés. Mais cette hypothèse, assez séduisante, est immédiatement combattue par ce fait qu'une même dissolution de sulfate de soude peut indifféremment laisser cristalliser du sulfate à 10 HO, à 7HO, ou anhydre, suivant la nature des germes cristallins que l'on y introduit. Il ne peut donc y avoir aucune relation nécessaire entre la composition d'un sel cristallisé et celle de sa dissolution. En fait, les seuls cas où l'on puisse établir avec certitude l'existence d'hydrates stables dans les dissolutions sont ceux où ces dernières se forment en partant des sels anhydres avec un dégagement considérable de chaleur, et présentent des points d'ébullition très élevés, comme cela a lieu avec le chlorure de zinc, le chlorure de calcium, la potasse, la soude, etc. Dans la majeure partie des cas, au contraire, les sels dissous sont vraisemblablement à l'état anhydre; cela résulte très nettement des expériences de Wüllner sur les tensions de vapeurs des dissolutions.

Les sels doubles donnent lieu à des observations analogues; toutes les fois que leur formation correspond à un faible dégagement de chaleur, ce qui est le cas le plus fréquent, ils paraissent être complètement dissociés dans la dissolution entre leurs deux sels constituants. Le sel double ne prend naissance qu'en se séparant du liquide. Ces faits ont été établis par les expériences de M. Raoult sur la congélation des dissolutions salines. Les sels

doubles formés avec un grand dégagement de chaleur, comme les cyanures doubles, certains hyposulfites doubles, sont les seuls qui existent inaltérés dans leur dissolution. L'existence de sels doubles stables en dissolution se manifeste très nettement lorsqu'un des sels constituants est naturellement insoluble comme le chlorure d'argent, le chlorure cuivreux; leur dissolution dans les chlorures alcalins démontre l'existence de combinaisons multiples stables en présence de l'eau.

Ces considérations sur la nature des dissolutions doivent s'étendre aux alliages métalliques; mais sur ce sujet, les expériences sont plus difficiles et font à peu près complètement défaut. On ne peut raisonner que par analogie; les phénomènes sont d'ailleurs compliqués encore par l'isomorphisme d'un grand nombre de métaux entre eux; au lieu de se séparer du liquide par refroidissement sous forme de combinaisons à proportions définies comme le font les hydrates salins, ils doivent laisser déposer des mélanges isomorphes dont la composition varie avec celle du liquide non encore solidifié.

Ces quelques généralités rappelées, voyons maintenant par quel procédé on peut aborder l'étude de l'équilibre dans les systèmes dissous; les deux principes de la thermodynamique ne sont plus directement applicables à ces cas. Pour traiter cette question, j'aurai recours à l'artifice suivant: je considère une masse gazeuse à l'état d'équilibre au contact d'un liquide; chaque gaz ou vapeur va se dissoudre suivant sa loi de solubilité propre pour donner, d'après la loi générale d'équivalence, un système dissous également à l'état d'équilibre. La loi d'équilibre du système gazeux connue, il sera possible d'en déduire celle du système dissous à l'aide des lois de solubilité. Malheureusement, celles-ci ne sont qu'imparfaitement connues, surtout dans le cas des mélanges. Elles ne pour-

ront donc conduire qu'à des résultats seulement approchés.

Dissolution des corps solides. — Nous appliquerons d'abord cette méthode à l'étude des lois de la solubilité des corps solides. Soit un corps solide volatil comme l'iode et en même temps soluble dans l'eau. Considérons le système triple en équilibre :

Iode solide — Dissolution saturée — Vapeur d'iode.

La loi des tensions de vapeur donne :

$$\frac{dP}{P} - 500 \frac{L_1 dT}{T^2} = 0.$$

Les lois de la dissolution des gaz étendues aux vapeurs

$$\frac{dP}{P} - \frac{dC}{C} - 500 \frac{L_2 dT}{T^2} = 0.$$

Retranchant membre à membre

$$\frac{dC}{C} - 500 \frac{(L_1 - L_2)}{T^2} dT = 0;$$

où $L_1 - L_2$ n'est autre que la chaleur L de dissolution du sel, et C la condensation, qui est proportionnelle au coefficient de solubilité. On a donc

$$\frac{dC}{C} - 500 \frac{L dT}{T^2} = 0.$$

Si l'on admettait que le gaz, au lieu de suivre la loi de Henry, c'est-à-dire à température constante

$$P = KC,$$

suivait une loi plus compliquée,

$$P = KC^i,$$

on aurait la formule

$$i \frac{dC}{C} - 500 \frac{L dT}{T^2} = 0.$$

Cette hypothèse est indispensable, comme nous le ver-

rons plus loin, pour mettre d'accord, dans tous les cas, les faits et la théorie.

La chaleur latente de dissolution L est celle de dissolution d'une molécule du composé dans une dissolution de ce corps étant très près de la saturation; cela résulte de la méthode de calcul suivie. Il faut remarquer que cette quantité L diffère généralement beaucoup de la chaleur de dissolution en liqueur étendue, la seule que l'on ait déterminée jusqu'ici pour un nombre un peu considérable de sels; elle peut même être de signe contraire, c'est le cas du chlorure cuivrique, dont la dissolution en liqueur étendue dégage de la chaleur, tandis qu'elle en absorbe en liqueur concentrée.

Le raisonnement fait plus haut suppose que le corps est volatil à la température ordinaire, ou encore qu'il possède une tension de dissociation sensible comme l'hydrate de chlore. Mais les lois de la solubilité sont évidemment générales et indépendantes de ce que le dissolvant est plus ou moins volatil que le corps considéré. La formule établie dans un cas particulier doit s'appliquer dans la généralité. On peut du reste arriver à cette formule en partant de lois expérimentales tout autres que celles de la solubilité des gaz; j'y suis arrivé en effet pour la première fois en prenant comme point de départ la loi de Wüllner sur les tensions de vapeur. Depuis, M. van T'Hoff en a donné une autre démonstration en s'appuyant sur les lois de l'osmose des dissolutions.

La méthode suivie ici ne permet pas de déterminer si le coefficient i diffère de l'unité pour les corps non volatils et encore moins, dans ce cas, de calculer sa valeur. Si l'on établit la même formule en partant de la loi de Wüllner, comme je l'avais fait tout d'abord, on voit ainsi que le coefficient i est égal au coefficient de la formule de Wüllner, qui représente la diminution proportionnelle de la tension de vapeur résultant de la dissolu-

tion d'une molécule du corps. Il existe, en réalité, un procédé plus simple pour calculer i , qui a été indiqué par M. van T'Hoff depuis la publication de mes premières recherches. Remarquant que toutes les dissolutions qui ont le même point de congélation ont la même tension de vapeur, il a montré que la valeur de i pouvait se calculer en partant des points de congélation, dont la détermination est plus facile et plus précise que celle des tensions de vapeur. Cette valeur est proportionnelle à la grandeur de Δ , que M. Raoult a appelée abaissement moléculaire moyen du point de congélation. Pour les corps gazeux qui suivent la loi de Henry et pour lesquels, par suite, la valeur de i est l'unité, on trouve que la valeur de Δ est 19. Pour les autres corps, on a d'une façon générale

$$i = \frac{\Delta}{19}.$$

Mais Δ varie un peu avec la concentration ; il en est donc de même pour i . En calculant pour i une valeur déterminée, il faut se rappeler qu'elle ne saurait rigoureusement être employée que pour des dissolutions de même concentration que celles sur lesquelles on a mesuré Δ .

Je donne dans le tableau suivant les valeurs du coefficient i , calculées d'après les expériences de M. Raoult qui se rapportent à des dissolutions renfermant environ un équivalent par litre. Je ne donne que la première décimale, cette détermination me paraissant suffisamment précise pour une grandeur qui n'est pas rigoureusement invariable. Les formules des corps sont écrites dans la notation en équivalents $H = 1^{\text{sr}}$ et $O = 8^{\text{sr}}$. Il ne faut pas oublier dans l'emploi de ces nombres que la chaleur de dissolution L doit être rapportée au même poids de matière que celui représenté par les formules ci-dessous auxquelles se rapporte la valeur de i .

Valeur de i,

ACIDES	BASES	MONOBASIQUES	POLYBASIQUES	i
$C^3O^4 - H^2S^3 - S^2O^4 - SO^4, HO - SeO^4, HO - AzO^3, HO, AzO^3, 3HO - BoO^3, 3HO - C^3H^3O^4, C^5H^4O^4 - C^8H^4O^4 - C^{12}H^8O^{12}, PhO^5, HO - AzO^4, 3HO - IO^4, HO, SiF^3, HFl - C^4H^2O^8,$		$(PhO, BaO)AzO^5,$ $Hg^2Cl^2, - Hg^2Cy^2,$	$(AgO, ZnO, CuO)(S^2O^6, Cr^2O^6),$	1,0
	$(Ba, Sr, Ca)O, HO,$	$BaO, ClO^5 - CaO, AzO^5,$ $(Al^3, Fe^2, Cr^2, 2)(Cl, Al^3, 2O, Fe^2, SO, Cr^2, 4O)AzO^5$	$2PhO(C^4H^3O^3)^2,$	1,2
		$(Ba, Sr, Mg, Ca)(Cl, I),$	$2NaO, PhO^5 - NaO, 2HO (PhO^5C^4H^3O^{11}),$ $KO, Cl^2O^8,$	1,3
	$KO, HO,$	$KO(ClO^5, Mn^2O^7) - NaO, C^4H^3O^3 -$ $Am, AzO^5 - KCy - KS, CyS - P^3Cl^4,$	$NaO, 2HO, 2BoO^3, Ag,$	1,7
		$NaO, AzO^5 - KO, C^4H^3O^3,$ $(K, Am)Cl - K^3,$		1,8
$AzO^4, HO - ClO^5, HO - HCl,$	$(Na, Li)O, HO,$	$(Na, Li)Cl - K(Br, I),$ $KO, C^2HO^3 - KS, HS,$	$(2NaO, 2AzH^4O, KOHO)S^2O^6 - NaO, HO, S^2O^6,$ $2NaO, HO, PhO^5$	1,9
$ClO^7, HO - HBr - HI,$			$2KO(S^2O^6, Cr^2O^4) - 2NaO, S^4O^4,$	2,0
$PhO^5, 3HO,$			$2(KO, NaO)C^3O^4 - 2NaO, HO, PhO^3,$	2,2
			$2NaOW^2O^4 - 2(Al^3O^3, Fe^2O^3, Cr^2O^3)3S^2O^6$	2,4
		$SnCl^3,$	$C^4K^2O^3 - 3NaO (PhO^5, Ca^2H^5O^{11}),$ $K^3Fe^2Cy^6 - K^3Fe^2Cy^6,$	2,5

Pour vérifier l'exactitude de la formule de solubilité en y introduisant les valeurs des coefficients i donnés ci-dessus, il faut s'adresser de préférence à des sels peu solubles, tous les raisonnements et calculs ci-dessus s'appliquant à des solutions étendues. J'avais commencé ce travail de vérification quand a paru le travail de M. van T'Hoff auquel je me suis déjà reporté plusieurs fois. Il contient le tableau suivant, qui confirme l'exactitude de la formule d'une façon beaucoup plus complète qu'on n'aurait pu l'espérer. On peut le voir en comparant les chaleurs de dissolution mesurées directement avec celles qui ont été calculées au moyen de la formule d'après les courbes de solubilité :

CORPS	FORMULES	TEMPÉ- RATURES	SOLU- BILITÉ	i	L	
					calculé	trouvé
Acide oxalique	$C^2H^2O^6$.	0 10	5,2 8	1,25	8,2	8,5
Bichromate de potasse.	$K O, Cr^2 O^6$.	0 10	4,6 7,4			
Hydrate de baryte . . .	$Ba O, Aq.$	0 10	1,5 2,22	1,34	8,1	7,6
Hydrate de chaux . . .	$Ca O, H O.$	13,6 54,4	0,129 0,103			
Azotate de baryte . . .	$Ba O, Az O^3$.	0 9	5,2 8,5	1,10	4,4	4,7
Chlorure mercurique . .	$Hg^2 Cl^2$.	10 50	6,57 11,84			
Chlorate de potasse . .	$K O, Cl O^5$.	0 15,37	3,3 6,03	1,78	11	10
Acide borique	$Bo O^3, 3 H O.$	0 12	1,947 2,92			
Borax	$Na O, 2 H O,$ $2 Bo O^3$	0 10	2,83 4,65	1,78	13,7	12,9

Forme des courbes de solubilité. — La formule générale $i \frac{dC}{C} - \frac{1}{AR} \frac{LdT}{T^2} = 0$ rend immédiatement compte des formes singulières et restées inexpliquées jusqu'ici qu'affectent les courbes de solubilité.

Elle montre d'abord, d'accord en cela avec la loi de l'opposition de la réaction et de l'action, que la solubilité croît, décroît ou reste stationnaire avec la température suivant que la chaleur de dissolution est positive, négative ou nulle. Je ne reviendrai pas sur ce sujet, que j'ai déjà traité plus haut.

Pour étudier de plus près la forme des courbes, prenons la dérivée seconde, dont dépend la grandeur et le signe du rayon de courbure; on trouve, en négligeant le terme $\frac{2}{T}$ et supposant i égal à l'unité :

$$\frac{d^2 C}{dT^2} = \frac{dC}{dT} \left(\frac{1}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{500 L}{T^2} \right)$$

C'est donc un produit de deux facteurs dont le premier $\frac{dC}{dT}$ s'annule en changeant de signe en même temps que L , le second se compose de deux termes de signe contraire, car l'expérience montre que pour tous les corps connus $\frac{dL}{dT}$ est négatif. Les valeurs de ces deux termes varient avec la nature du corps et la température; les limites extrêmes dans les sels étudiés jusqu'ici sont :

pour $500 \frac{L}{T^2}$, de 0 à 0,1,

pour $\frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, de ∞ à 0,001.

Il en résulte que, suivant le cas, le second facteur sera positif, nul ou négatif. Il en sera donc de même pour le produit des deux; il en résultera des variations correspondantes pour le rayon de courbure qui donnera une courbe concave, convexe, ou présentant un point d'inflexion.

Discutons la courbe de solubilité de $-\infty$ à $+\infty$ pour un sel fictif quelconque se dissolvant en absorbant une quantité assez considérable de chaleur à la température

prise comme point de départ, et partons d'une température où le coefficient de solubilité C soit encore infiniment petit.

La formule

$$\frac{dC}{dT} = C \cdot \frac{500 \cdot L}{T^2}$$

montre que l'inclinaison de la tangente sera infiniment petite au début, et la formule

$$\frac{d^2C}{dT^2} = \frac{dC}{dT} \left(\frac{1}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{500 \cdot L}{T^2} \right)$$

montre que le rayon de courbure sera infiniment grand et positif. La courbe sera donc asymptote à l'axe des x .

En faisant croître la température, C et $\frac{dC}{dT}$ augmentent,

mais $\frac{d^2C}{dT^2}$ diminue par suite de la diminution de L qui fait

tendre la parenthèse vers 0. Le rayon de courbure passe par un minimum, puis il recommence à croître pour devenir infini pour une certaine valeur de L qui annule la parenthèse; il change ensuite de signe. La courbe présente donc là un point d'inflexion, de part et d'autre duquel elle possède sur une certaine longueur une allure sensiblement rectiligne. T continuant à croître, L finit par s'annuler, et en même temps $\frac{dC}{dT}$; la solubilité passe

par un maximum et la courbe de solubilité présente une tangente horizontale. Le rayon de courbure

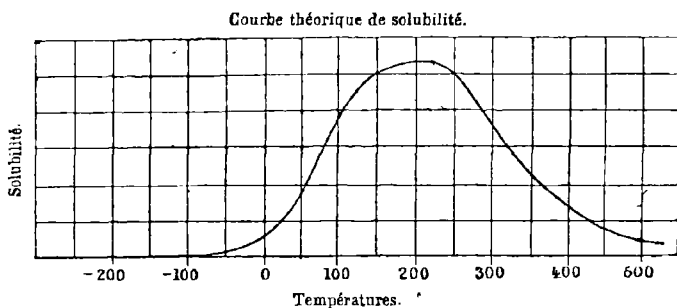
ne devient pas infini parce qu'en même temps que $\frac{dC}{dT}$

s'annule, le terme $\frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ devient infini, de telle sorte

que le produit reste fini. Après ce maximum $\frac{dC}{dT}$ change

de signe, mais il n'en est pas de même pour $\frac{d^2C}{dT^2}$. En

continuant cette discussion on retrouverait un second point d'inflexion et une seconde branche asymptote à l'axe des x . De telle sorte que la forme théorique normale d'une courbe de solubilité serait la suivante :



Il n'existe pas de corps dont la courbe de solubilité reproduise dans son ensemble la courbe théorique dessinée ci-dessus; cela tient à ce que l'intervalle de température le plus considérable dans lequel nous avons déterminé jusqu'ici des solubilités est de 200° ; depuis -20° jusqu'à $+180^{\circ}$. Et il faudrait peut-être un intervalle de 1000° pour avoir la courbe complète. Chaque corps ne donne qu'un fragment de la courbe; mais, pour un choix convenable, il est facile de trouver des corps différents dont les courbes réunies bout à bout reproduisent assez bien la forme théorique.

Le début de la courbe, la portion asymptotique à grand rayon de courbure, est fourni par certains sels de potasse peu solubles, tels que le bitartrate.

La portion à rayon de courbure minimum s'observe dans un certain nombre de sels dont la dissolution absorbe une grande quantité de chaleur, comme l'azotate et le chlorate de potasse, ou certains sels très hydratés: le sulfate, le carbonate, le borate de soude.

Le point d'inflexion est donné par les sels très nombreux dont les courbes de solubilité semblent être recti-

lignes. Ce ne sont pas réellement des droites, car en prolongeant par l'expérience ces courbes, on trouve vers les basses températures une convexité naissante tournée vers l'axe des abscisses, c'est le cas du chlorure de sodium; et en les prolongeant vers les températures élevées on a, au contraire, une concavité. Le fait a été reconnu par M. Coppet (*) pour le chlorure de potassium; ce savant cite cette particularité comme un fait étrange, contraire aux analogies connues. Cela augmente la valeur de cette vérification de la théorie, elle ne résulte certainement pas d'une idée préconçue, d'une interprétation forcée des expériences.

Le maximum de solubilité s'observe d'une façon très nette pour le sulfate de chaux à la température prévue de chaleur de dissolution nulle.

Le point d'inflexion descendant, compris entre une concavité et une convexité, est très nettement accusé sur la courbe de solubilité de l'hydrate de chaux dressée par M. Lamy (**).

Enfin, la dernière branche asymptotique est donnée par certains sels de chaux et de baryte peu solubles, notamment les carbonates, sulfates.

L'équation de la courbe de solubilité étant de la même forme que celle des tensions de vapeur, il semble que ces deux courbes devraient présenter des analogies plus nombreuses qu'elles ne le font. Cette divergence tient à ce que, tandis que les variations des chaleurs latentes sont du même ordre de grandeur dans les deux phénomènes, les valeurs absolues de ces chaleurs latentes, très variables d'un corps à l'autre pour la dissolution, sont au contraire sensiblement les mêmes pour la volatilisation de tous les corps qui ont des points d'ébullition

(*) Coppet, *Ann. de phys. et chim.*, 5^e série, t. XXX, p. 411.

(**) Lamy, *Ann. de phys. et chim.*, 5^e série, t. XIV, p. 145.

voisins. Les courbes de dissolution se rapprochent par leur forme générale de celles des tensions de vapeur seulement pour les corps qui ont une chaleur de dissolution considérable comme l'azotate de potasse.

J'ai admis implicitement dans les raisonnements faits plus haut que le coefficient de variation de la chaleur latente de dissolution était constant ou peu s'en faut, comme cela doit être si cette variation ne dépend que du jeu des chaleurs spécifiques. Si, pour une raison ou pour une autre, ce coefficient venait à varier lui-même d'une façon rapide, il en résulterait des perturbations dans la courbe de solubilité sur lesquelles je reviendrai à propos des équilibres complexes (page 177).

Équilibres dans les dissolutions. — Soit, par exemple, la loi de partage des acides et des bases entre deux sels neutres. En admettant comme précédemment la fiction que tous les sels sont volatils, nous aurons pour la loi d'équilibre entre leurs vapeurs :

$$\log \frac{p^n p'^n \dots}{p''^n p'''^n} + 500 \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante.}$$

D'autre part, la formule de dissolution de chaque vapeur donnera, en multipliant chaque terme par n et ajoutant :

$$\sum \log p^n - \sum \log C^n + 500 \sum \int \frac{L_i dT}{T^2} = \text{constante},$$

puis retranchant ces deux équations membre à membre :

$$\log \frac{C^n C'^n}{C''^n C'''^n} + 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante};$$

C étant le nombre d'équivalents contenus dans l'unité de volume de la dissolution; L est la chaleur latente de réaction des $n, n' \dots$ équivalents des corps dissous, pour une transformation altérant infiniment peu l'état du système; c'est-à-dire que l'on suppose dans le liquide en

expérience un nombre de molécules de chaque corps qui soit un multiple infiniment grand de n, n' , etc...

Dans le cas où l'eau n'intervient pas seulement comme dissolvant, mais joue un rôle chimique comme dans la décomposition des sels dissous, elle figure par sa concentration ou condensation propre C comme les autres corps. Mais, pratiquement, on peut se dispenser d'en tenir compte et considérer le logarithme de sa concentration comme une constante qui se confond avec la constante d'intégration du second membre. C'est qu'en effet, tandis que la concentration d'un sel peut, pratiquement, être soumise à des variations allant de 1 à 1.000 et même beaucoup plus, celle de l'eau ne peut guère varier, sauf de rares exceptions, de plus de 0,1, c'est-à-dire 10.000 fois moins. On ne commet donc, en la négligeant, qu'une erreur insignifiante en présence des incertitudes de la formule qui a été établie en s'aidant d'une loi de solubilité des vapeurs très contestable.

Voyons dans quelles limites les conséquences que l'on peut déduire de cette formule, sont vérifiées par l'expérience. En premier lieu, l'équilibre isotherme est donné par une formule exponentielle :

$$\frac{C^n C'^{n'}}{C''^{n''}} = \text{constante.}$$

On sait que les expériences de M. Schloësing sur la dissociation du bicarbonate de chaux en liqueur étendue vérifient cette formule d'une façon en quelque sorte mathématique. Ce sont ces expériences qui ont été le point de départ de toutes les tentatives faites pour arriver par des considérations théoriques à établir de semblables formules exponentielles. Dans ces derniers temps, M. Engel (*) a repris ces recherches et a montré que la même formule représentait encore les résultats de l'expé-

(*) Engel, *C. r.*, 1885, t. CI, p. 949.

rience pour des concentrations dix fois plus fortes que celles pour lesquelles elle avait été établie par M. Schloësing. C'est là une vérification très importante de la loi en question, car il est bien rare qu'une formule empirique continue à s'appliquer quand on veut l'étendre par extrapolation en dehors des limites pour lesquelles elle a été calculée. On peut donc dire que pour les dissolutions étendues la formule exponentielle est rigoureusement exacte, au moins pour des liqueurs suffisamment étendues.

Sulfate de mercure. — J'ai cherché si, pour des sels très solubles, une loi semblable s'appliquerait encore. Mes expériences ont porté sur la décomposition par l'eau du sulfate de mercure. Le tableau suivant reproduit les résultats de mes expériences ; dans une dernière colonne je donne la valeur de la fonction

$$\frac{C^n}{C'^n}$$

calculée en prenant les coefficients les plus convenables.

Décomposition du sulfate de mercure.

A la température de 13°.

Nombre d'équivalents de			Produit $\frac{C^{1,5}}{C'}$
SO ³ libre dans 10 litres. C	HgO, SO ³ dans 1 litre. C'	HO libre et combinée.	
7,52	3,18	1.100	29,5
8,80	3,88		28,7
9,70	4,70		29,2
11,5	5,92		30,5
14,2	8,90	1.090	28,7
17,2	12,90		26,8
17,5	13,0		27,0
21,0	18,0		38,2
24,0	20,2	1.080	26,0

à la température de 100°.

9,50	1,80		61,0
15,75	3,85		77,0
30,0	13,85		49,0

On voit que la formule s'applique encore avec une assez grande approximation, surtout si l'on tient compte de ce fait que la variation de concentration de l'eau, dans ces expériences, a été complètement négligée. Cette variation ne dépasse guère d'ailleurs 2 p. 100.

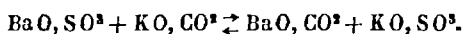
Le tableau qui précède montre qu'à chaque température le produit $C^{1,58} C'^{-1}$ est sensiblement constant, puisque, pour des variations de la teneur de la liqueur en sulfate de mercure variant dans le rapport de 1 à 7, le produit ne varie que de 1 à 1,15 à la température de 13°. On voit, de plus, que les variations du produit ne suivent aucune loi régulière, ce qui permet de les imputer aux erreurs d'expériences.

Enfin, comme dernière conséquence qualitative de la formule d'équilibre isotherme, les exposants de concentration devraient être indépendants de la température. Mes expériences sur le sulfate de mercure aux températures de 13° et de 100° montrent qu'il semble bien en être ainsi.

Mais il faut ajouter que cette dernière remarque ne peut être qu'approchée, car la chaleur latente n'étant pas seulement fonction de la température, mais aussi de la concentration, il faut, pour que l'équation différentielle soit intégrable, que l'équation d'équilibre isotherme renferme un terme fonction de la température.

On peut se proposer de soumettre à des vérifications numériques cette formule de l'équilibre isotherme dans le cas où l'on connaît i ; je citerai quelques-uns d'entre eux pour lesquels cette application a déjà été faite par M. van T'Hoff, sous une forme un peu différente.

Sulfates insolubles et carbonates alcalins. — 1° Expériences de MM. Guldberg et Waage sur la décomposition limitée du sulfate de baryte par le carbonate de potasse :



Le carbonate de baryte et le sulfate de baryte inso-

lubles existent dans la dissolution à saturation, c'est-à-dire à concentration constante, ils ne figurent donc pas dans l'équation d'équilibre qui se réduit à :

$$\frac{C_1^{1,1}}{C_1^{1,1}} = K \quad \text{pour} \quad \frac{CO_2, KO}{SO_2, KO}.$$

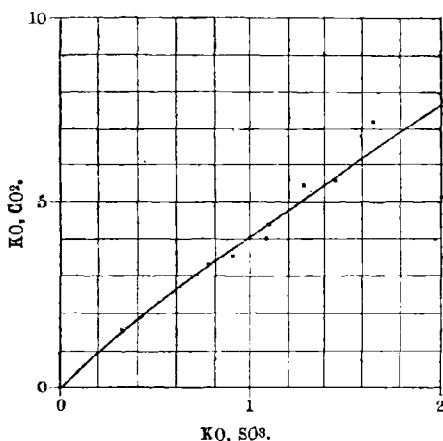
Cette équation montre tout d'abord que le rapport $\frac{C}{C_1}$ est sensiblement constant, puisque les exposants sont presque les mêmes. Il n'a varié, en effet, que de 3,8 à 4,7 pour des concentrations ayant varié dans le rapport de 1 à 4. En tenant compte de la différence des exposants, on arrive aux résultats contenus dans le tableau suivant :

C est le nombre d'équivalents KO, CO₂ par litre,
C₁ — — — — — KO, SO₂ — — —

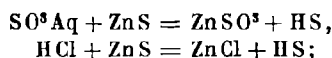
Décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de potasse.

$\frac{KO, CO_2}{C}$ observé	$\frac{KO, SO_2}{C_1}$	
	observé	calculé
1,64	0,35	0,36
3,20	0,79	0,75
3,60	0,90	0,89
4	1	
4,4	1,1	1,1
5,5	1,32	1,42
5,56	1,44	1,43
7,1	1,65	1,87

L'accord est très satisfaisant, étant donné surtout que l'on applique à des solutions assez concentrées, une formule établie dans le cas de liqueurs étendues. La courbe ci-après résume les résultats du tableau précédent.

Action de KO, CO² sur BaO, SO³.

Action des acides sur les sulfures. — 2^e Expériences de M. Ostwald sur la décomposition du sulfure de zinc par les acides :



ici les corps solubles sont au nombre de trois, le sulfure de zinc seul étant insoluble, l'équation d'équilibre est :

$$\frac{C^{1,0}}{C_{r,0,5}C_{r',0,5}} = K \quad \text{pour} \quad \frac{\text{SO}^3\text{Aq}}{\text{ZnO}, \text{SO}^3 + \text{HS}}.$$

D'après les conditions de l'expérience, les concentrations de ZnO, SO³ et HS sont identiques, parce qu'il n'y a pas de sulfate de zinc dans la liqueur acide initiale, même au contact du sulfure. Par conséquent on a :

$$C_r = C_{r'},$$

et, par suite :

$$\frac{C}{C''} = K.$$

Le tableau ci-dessous donne la comparaison de l'expérience et du calcul :

$\frac{\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}}{\text{C}}$ observé	$\frac{\text{HS}}{\text{C}_r}$	
	observé	calculé
0,500	1,190	1,200
0,250	0,592	0,600
0,125	0,300	
0,062		
	0,153	0,150

L'accord est absolu.

Pour l'attaque par HCl on aurait de même :

$$\frac{\text{C}_i^{\text{I},3}}{\text{C}_r^{0,6} \text{C}_i^{\text{I},3}} = \text{K} \quad \text{pour} \quad \frac{\text{HCl}}{\text{ZnCl} + \text{HS}},$$

ou en remarquant que $\text{C}_i = \text{C}_r$,

$$\frac{\text{C}_i^{\text{I},1}}{\text{C}_r} = \text{K},$$

ce qui conduit à dresser le tableau suivant :

$\frac{\text{HCl}}{\text{C}}$ observé	$\frac{\text{HS}}{\text{C}_r}$	
	observé	calculé
1	0,0411	0,0315
0,5	0,0190	0,0185
0,250	0,00864	
0,125		
	0,00396	0,00403

L'accord existe encore entre la théorie et l'expérience tout en étant un peu moins satisfaisant, surtout pour la première expérience.

Arrivons maintenant à l'influence de la variation de température. La formule montre tout d'abord que, conformément au principe de l'opposition de la réaction à l'action, le sens de la déformation dépend du signe de la chaleur latente. Mes expériences sur le sulfate de mer-

cure et le chlorure d'antimoine confirment pleinement ces prévisions. La décomposition endothermique du sulfate de mercure croît par l'élévation de température; la décomposition exothermique du chlorure d'antimoine croît par un abaissement de température. L'expérience se fait très simplement en prenant une dissolution à l'état d'équilibre et parfaitement limpide. On voit un nouveau précipité se former en chauffant ou refroidissant la liqueur, suivant le cas.

L'équation pour le système liquide étant semblable à celle du système gazeux, nous devons retrouver les mêmes particularités dans la forme générale des courbes d'équilibre. J'ai montré à propos de la dissociation du bromhydrate d'amylène que, comme conséquence de la forme logarithmique des équations, l'intervalle dans lequel se produisait la majeure partie de la dissociation était assez resserré et l'était d'autant plus que la chaleur latente de réaction était plus considérable. Le même fait s'observe dans la dissociation des systèmes dissous, notamment des hydrates salins. Je citerai, par exemple, les hydrates du chlorure de cobalt, du chlorure cuivrique. Les changements de la coloration et de toutes les autres propriétés de la dissolution qui résultent des variations de la concentration ou de la température indiquent bien nettement que ces sels existent à différents états d'hydratation dans la liqueur. Dans le cas du chlorure de cuivre au moins ces changements sont accompagnés d'un dégagement de chaleur énorme. Il en résulte que la dissociation de l'hydrate le plus élevé doit devenir à peu près complète dans un intervalle de température très resserré. J'ai reconnu que cet intervalle n'est, en effet, que de 20°, comptés depuis le moment où la coloration bleue du premier hydrate commence à se modifier, jusqu'au moment où la coloration verte du second hydrate devient invariable.

Les éléments manquent actuellement pour tenter des vérifications numériques relatives à cette influence de la température; on ne connaît pas, en général, les chaleurs latentes de réaction dans les conditions de concentration correspondant à l'état d'équilibre. Et dans les systèmes liquides il n'est pas possible, comme dans les systèmes gazeux, de négliger l'influence de la concentration sur les chaleurs latentes. Il n'y a qu'un cas où cette chaleur latente soit facile à déterminer, c'est lorsqu'elle est nulle. Une simple expérience qualitative suffit pour le reconnaître. Dans ce cas, l'équilibre n'est pas influencé par les variations de température. Cette valeur exceptionnelle des chaleurs latentes de réaction se rencontre beaucoup plus fréquemment qu'on ne pourrait le penser; il suffit de citer toutes les doubles décompositions des sels neutres s'effectuant en liqueur étendue sans former de sels doubles, ni donner de précipités. C'est une propriété générale des sels neutres bien connue, qui est désignée habituellement sous le nom de thermo-neutralité des sels. Il en est de même encore pour les acides de même force; le partage de la base entre les deux acides doit être indépendant de la température. C'est bien là, en effet, le résultat des expériences de M. Thomsen.

CHAPITRE X.

ÉQUILIBRES COMPLEXES.

Je n'ai étudié jusqu'ici que les équilibres simples, c'est à-dire ceux dans lesquels le système considéré n'existe simultanément que sous deux états différents. Mais il peut arriver que le même système puisse exister sous trois états différents et même plus. Je citerai par exemple l'eau, qui peut exister sous la forme *solide*, *liquide* ou

gazeuse. Quelles sont les lois spéciales de ces équilibres complexes?

Il y a deux cas bien distincts à considérer : celui dans lequel les trois états du système sont juxtaposés sans mélange et celui dans lequel il y a des mélanges plus ou moins complets.

Systèmes hétérogènes. — Étudions d'abord le premier cas. Comme exemple, on peut citer les trois états de l'eau et de tous les corps en général, la dissolution des sels qui peuvent exister à plusieurs états d'hydratation, etc... Il faut pour qu'il y ait équilibre, d'après la loi d'équivalence formulée plus haut, que chaque corps soit isolément en équilibre avec les deux autres. Si nous considérons des conditions de pression, de concentration telles que cet équilibre ait lieu, il est facile de voir que l'on ne peut faire varier ces facteurs sans détruire l'équilibre. Prenons par exemple le cas de la vapeur d'eau, les deux équations d'équilibre avec l'eau et la glace sont :

$$\log p - 500 \int \frac{L dT}{T^2} = K,$$

$$\log p - 500 \int \frac{L' dT}{T^2} = K',$$

La valeur de p est la même dans les deux équations au point d'équilibre; en retranchant membre à membre on a :

$$500 \int \frac{L - L'}{T^2} dT = K - K',$$

qui montre que la valeur de T , pour laquelle il y a équilibre, est entièrement déterminée. Par suite toute modification de la température actuelle détruit l'équilibre triple. C'est là un résultat bien connu sur lequel je n'insisterai pas. Pour qu'il en soit autrement et qu'une infinité de températures soient compatibles avec l'état d'équilibre, il faudrait que $L = L'$; alors l'équation se réduirait à

$$0 = 0;$$

mais on ne connaît pas de corps pour lesquels la chaleur de fusion soit nulle.

Le même raisonnement montrerait que, dans la dissolution des sels à pression constante, il n'y a qu'une seule température pour laquelle l'équilibre entre les différents hydrates du même sel soit possible.

Lors donc qu'on modifie la température, l'équilibre triple ne peut subsister; il faut de toute nécessité que l'un des trois corps disparaisse pour que le système puisse rester en équilibre, mais peu importe celui qui disparaît, l'équilibre devient de nouveau possible. Il y a donc indétermination dans la direction de transformation du système triple; suivant les cas, ce sera l'un ou l'autre des trois systèmes doubles possibles qui prendra naissance. Par exemple, en refroidissant au-dessous de zéro le système triple : *glace, eau, vapeur*, il pourra se produire le système *glace-vapeur*, c'est le cas normal qui se réalise quand on ne prend aucune précaution spéciale; le système *eau en surfusion-vapeur*, pourra être obtenu en enlevant du système triple la glace et en continuant le refroidissement lentement dans des vases de petites dimensions. Enfin, le système *glace-eau* sera obtenu en plaçant le système triple dans un vase résistant ou le volume accordé à la vapeur soit nul; le gonflement accompagnant la formation de la glace remplira le vase, et à partir de ce moment, les pressions qui se développeront par la réaction des parois du vase maintiendront le système double en équilibre.

Mais ces divers systèmes n'ont pas le même degré de stabilité. Le système le plus condensé, celui où il n'existe ni vapeur, ni corps dissous, n'est évidemment possible que si on n'offre pas au corps dilaté le volume nécessaire pour se former. Parmi les deux systèmes contenant le corps à l'état de vapeur ou de corps dissous, il y en a un qui est plus stable que l'autre, c'est celui dans lequel

la tension de vapeur, le coefficient de solubilité, sont les plus petits; c'est-à-dire celui dans lequel la quantité d'énergie mécanique devenue libre par le fait de la réaction d'équilibre est minimum.

Si nous reprenons les équations d'équilibre *eau-vapeur* et *glace-vapeur* au point d'équilibre triple :

$$\begin{array}{ll} \text{Eau.} & \frac{dp}{dT} = p \cdot 500 \frac{L}{T^2}, \\ \text{Glace.} & \frac{dp'}{dT} = p \cdot 500 \frac{L+L'}{T^2}, \end{array}$$

en appelant L la chaleur de vaporisation de l'eau et L' la chaleur de fusion de la glace.

Le coefficient angulaire $\frac{dp'}{dT}$ de la tangente à la courbe de la glace est plus grand que celui de l'eau; ils sont dans le rapport des chaleurs latentes de vaporisation :

$$\frac{\frac{dp'}{dT}}{\frac{dp}{dT}} = \frac{L+L'}{L}.$$

Il en résulte que la courbe de la glace passe en dessous de celle de l'eau aux températures inférieures à zéro, tandis qu'elle passe au-dessus aux températures supérieures. Le système stable au-dessous de zéro est donc *glace-vapeur* et au-dessus de zéro *eau-vapeur*.

La vérification directe de ces différences de tension de vapeur de l'eau et de la glace établies d'une façon certaine par la théorie ne peut pas être vérifiée directement par l'expérience; les grandeurs qui entrent en jeu sont à peine des dixièmes de millimètre, c'est-à-dire inférieures aux limites de précision que comportent de semblables observations. La faiblesse de l'écart des pressions tient, d'une part, à ce que la tension de la vapeur au point triple est très faible, environ 4 millimètres, et, d'autre part, que la chaleur de fusion de la glace est très faible par rapport à celle de volatilisation de l'eau dont elle n'est

que les 0,15. Mais il était probable que parmi les phénomènes d'équilibre triple semblable on en trouverait qui se prêteraient mieux à l'expérimentation directe.

Hydrate de chlore. — J'ai réussi, en effet, avec l'hydrate de chlore, qui présente toutes les conditions désirables pour rendre les expériences faciles. Sa tension de dissociation à zéro est relativement considérable; elle est de 240 millimètres, c'est-à-dire 80 fois plus considérable que la tension de vapeur d'eau et sa chaleur latente de dissociation varie du simple au triple suivant que l'eau s'élimine à l'état solide ou à l'état de glace. J'ai trouvé pour la chaleur de combinaison du chlore et de l'eau liquide 17 calories. L'équation d'équilibre, en négligeant les variations de L dans le petit intervalle de température qu'embrassent les expériences, est :

$$\log p + 500 \frac{17}{T} = \text{constante.}$$

L'équation relative au cas où l'eau s'élimine à l'état de glace, s'obtient en diminuant L de huit fois la chaleur latente de fusion de H^2O^s solide, soit 11^{cal},2, ce qui donne, pour L' , 6 calories :

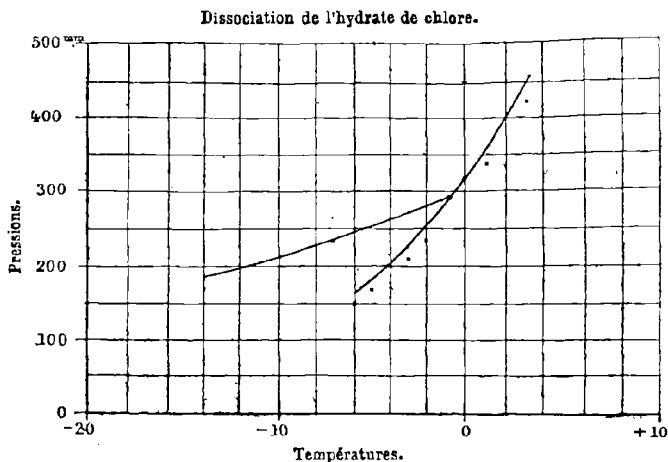
$$\log p + 500 \frac{6}{T} = \text{constante.}$$

Ces formules peuvent se déduire de la formule générale dont je me suis servi précédemment dans le cas où l'eau était supposée s'éliminer à l'état de vapeur. Il suffit d'en retrancher huit fois l'équation relative aux tensions de la vapeur d'eau. On ne doit pas oublier que dans les deux formules ci-dessus la constante d'intégration varie avec la nature de la dissolution considérée, cela résulte des variations correspondantes que présente la constante de l'équation des tensions de la vapeur d'eau. Il serait impossible sans cela d'obtenir une équation des tensions du chlore où ne figurent pas les tensions de la vapeur d'eau.

160 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

Dans mes expériences, le point triple, qui est celui de congélation de la dissolution de chlore mouillant les cristaux, correspondait à la température de -1° . Cette eau tenait une petite quantité d'acide chlorhydrique qui la rendait nettement acide et a suffi pour abaisser son point de congélation un peu plus que ne l'aurait fait la présence du chlore seul. La présence de cet acide chlorhydrique était due à ce que, pour éviter avec certitude la présence d'air qui aurait faussé toutes les mesures de tension, j'ai employé le chlore tel qu'il sortait de l'appareil producteur sans le laver. A cette température la tension du chlore p commune aux deux courbes, a été de 290 millimètres. Le tableau suivant donne la comparaison du calcul et de l'expérience jusqu'à -6° , température la plus basse à laquelle il a été possible de maintenir l'eau en surfusion. On n'est même arrivé à une température aussi basse qu'en employant l'eau sous forme d'humidité imbibant un papier filtre; les orifices capillaires où elle est logée permettent de la maintenir beaucoup plus facilement à cet état hors d'équilibre.

TEMPÉRATURES	PRESSIONS			
	EAU LIQUIDE		EAU SOLIDE	
	Observé	Calculé	Observé	Calculé
+ 3	420	458		
+ 1	340	364		
- 0	320	323		
- 1		290		290
- 2	230	259		
- 3	210	233		
- 3,5	»	»	262	266
- 4	205	206		
- 5	146	183		
- 6	153	164		
- 7	»	»	230	236
- 14	»	»	175	185



Je n'ai considéré jusqu'ici qu'un cas simple, celui où il n'y a qu'un seul corps volatil; des considérations analogues peuvent être étendues au cas de plusieurs corps volatils; seulement la discussion est un peu plus embrouillée parce que la présence dans la formule d'un nombre de variables supérieur à deux, ne permet plus de représenter par une courbe visible aux yeux la loi d'équilibre. Supposons, par exemple, deux corps gazeux et un corps solide, tel serait le cas de la dissociation d'un sel ammoniacal, qui, dans l'intervalle de température considéré, pourrait éprouver une transformation telle qu'un changement dimorphique. On aurait alors deux surfaces se coupant suivant une ligne commune qui serait pratiquement une isotherme. C'est elle qui serait l'équivalent du point triple. En augmentant le nombre des variables, on voit sans peine comment la discussion doit être poursuivie.

Supposons maintenant que le corps qui éprouve le changement d'état au point triple ne soit plus le corps solide

ou liquide, mais l'un des gaz qui se condenserait parce que sa vapeur acquiert une tension égale à sa tension maxima; par exemple dans l'équilibre de la vapeur d'eau et de l'hydrogène en présence du fer. L'équation, dans ce cas, est :

$$\log \frac{p}{p'} - 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

qui renferme trois variables indépendantes et représente par conséquent une surface. Supposons que la tension de la vapeur d'eau p' arrive à égaler sa tension maxima qui est définie par l'équation

$$\log p' - 500 \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante}.$$

L'eau se condensera et, à partir de ce moment, la tension de la vapeur p' ne sera plus arbitraire, étant définie par l'équation ci-dessus. Ajoutant membre à membre les deux équations :

$$\log p - 500 \int \frac{L + L'}{T^2} dT = \text{constante}.$$

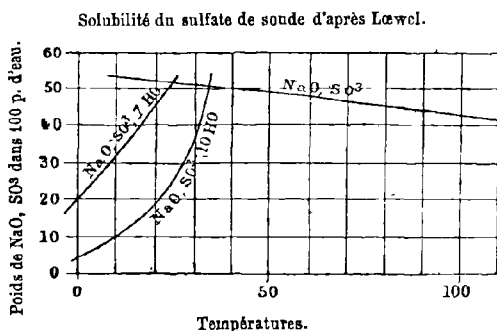
L'équation d'équilibre se réduit alors à une simple courbe; elle est d'ailleurs comprise tout entière dans la surface générale d'équilibre. De telle sorte que, dans ces cas, la discontinuité résultant du changement d'état de la vapeur d'eau se manifeste par la limitation brusque de la partie utile de la surface d'équilibre.

Solubilité des hydrates salins. — Nous retrouverons dans les systèmes liquides exactement les mêmes particularités puisque les équations d'équilibre sont de forme identique. Prenons la dissolution des sels

$$i \log C - 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

un changement brusque dans la valeur de la chaleur de dissolution du sel résultant d'une modification dimor-

phique, d'un changement d'hydratation, de la fusion, amènera certainement un changement brusque dans l'inclinaison de la courbe de solubilité, ou plus exactement chaque variété de sel aura une courbe de solubilité distincte et ces courbes se couperont au point de transformation mutuelle des variétés différentes de sel. L'angle des tangentes aux deux courbes en ce point dépendra de la différence des chaleurs de dissolution. Cette existence, pour un même sel, de plusieurs courbes de solubilité se coupant à angle vif a été signalée depuis longtemps par Loewel dans le sulfate de soude et le carbonate de soude. Il a montré que les courbes du sulfate anhydre et du sulfate à dix molécules ne se raccordaient pas, mais se rencontraient sous un angle très net et se prolongeaient au delà de leur point d'intersection situé à 33 degrés. Il a réussi à déterminer la solubilité du sulfate à dix molécules d'eau jusqu'à 35°,⁵ et celle du sulfate anhydre jusqu'à 17 degrés. Il a reconnu aussi l'existence d'une troisième courbe de solubilité relative à un nouvel hydrate : le sulfate à sept molécules. Je reproduis ci-dessous la courbe résumant les expériences de Loewel sur ce sujet :



Les chimistes n'ont généralement pas accordé à ces expériences importantes l'attention qu'elles méritaient. Pendant longtemps on ne s'est pas préoccupé de l'in-

fluence du changement d'hydratation sur la solubilité des sels; dans ces dernières années seulement, M. Coppet (*) a signalé la même discontinuité dans les courbes de solubilité du bromure et de l'iodure de sodium. Mais il s'en faut encore beaucoup que les chimistes acceptent la nécessité absolue d'un changement brusque de la direction des courbes de solubilité correspondant à tout changement brusque dans la nature du sel. Je rappellerai à ce propos la discussion que j'ai eue (**) avec MM. Chancel et Parmentier au sujet de la solubilité de l'isobutyrate de chaux. Je ne reviendrai pas sur ce sujet, ces savants ne s'étant pas décidés à publier les chiffres bruts de leurs expériences. M. Étard (***), dans un travail important sur la solubilité des sels, a conclu également de ses recherches que les changements d'hydratation des sels n'amenaient que des variations progressives dans l'allure des courbes de solubilité. Il admet que celles-ci peuvent être considérées comme formées de segments de droites se raccordant par des arcs de cercle. Mais la plupart des sels étudiés par M. Étard se prêtent mal à démontrer l'existence ou la non-existence des raccords anguleux des courbes; l'angle des tangentes est généralement trop petit pour pouvoir se manifester au milieu des causes d'erreurs que présente la détermination des coefficients de solubilité surtout au voisinage des points de transformation; il est très difficile souvent de savoir lequel des deux hydrates se trouve au contact de la liqueur, ou même si les deux ne s'y trouvent pas à la fois. La vérification de la théorie ne peut être faite que sur les sels dont les hydrates successifs présentent des écarts considérables dans le nombre de leurs équivalents d'eau,

(*) Coppet, *Ann. de phys. et chim.*, 3^e série, t. XLIX, p. 32.

(**) *C. r.*, t. CIV, p. 679.

(***) *C. r.*, t. XCVIII, p. 992, 1276, 1432.

comme le fait le sulfate de soude. Pour tous ceux-ci, la loi en question est hors de discussion, on est donc en droit de l'étendre aux sels pour lesquels les changements de direction sont plus faibles et ne peuvent être mis en évidence par l'expérience directe.

Il serait intéressant de vérifier cette conséquence de la formule, qu'au point de transformation le rapport des tangentes est égal au rapport des chaleurs de dissolution

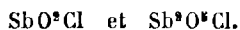
$$\frac{\frac{dC}{dT}}{\frac{dC'}{dT}} = \frac{L}{L'}$$

Lorsqu'on suit pour un même sel, à des températures croissantes, les changements brusques de direction de la courbe accompagnant les transformations du sel, la théorie veut que la rotation brusque de la tangente à la courbe se fasse toujours dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre. Cela résulte de ce que toutes les transformations réversibles produites par une élévation de température (changement d'hydratation, etc.) sont nécessairement accompagnées d'une absorption de chaleur. Ces prévisions sont conformes à l'expérience dans tous les cas étudiés jusqu'ici.

Lorsque l'on part d'un point triple, la direction que prend l'équilibre est indéterminée; il peut suivre l'une ou l'autre des deux courbes de solubilité. Mais comme pour la tension de vapeur, l'équilibre le plus stable correspond au système dans lequel le coefficient de solubilité est le moindre. Si donc on se place à une température inférieure à celle correspondant à un point triple, le sel dont la chaleur de dissolution est la plus grande sera le plus soluble, mais sa dissolution ne sera pas très stable et pourra laisser cristalliser l'hydrate suivant dont la chaleur de dissolution et la solubilité sont moindres. L'expérience est très nette avec le sulfate de soude anhydre,

le gypse déshydraté; mis au contact de l'eau, ces sels donnent une dissolution plus concentrée que celle du sel hydraté, qui laisse bientôt précipiter ce dernier. C'est ce que l'on appelle vulgairement une solution *sursaturée*; ce n'est en réalité qu'une dissolution saturée du sel pris sous un état qui n'est pas le plus stable dans les conditions considérées. J'ai montré ailleurs le rôle important de ces phénomènes de sursaturation dans la cristallisation des précipités amorphes, dans le durcissement des mortiers (*). Ils interviennent d'une façon exactement semblable dans les cristallisations produites avec l'intervention des agents minéralisateurs. Un système hors d'équilibre placé au contact d'un dissolvant ou d'un volatilisant convenable s'y diffusera en quantité assez considérable pour pouvoir s'en précipiter sous forme cristallisée, si cet état est le plus stable dans les conditions de l'expérience, et possède par suite un coefficient moindre de solubilité.

Décomposition des sels par l'eau. — Comme exemple un peu plus compliqué d'équilibre complexe dans les dissolutions, je citerai la décomposition par l'eau du chlorure d'antimoine. Celle-ci peut se faire de deux façons différentes en donnant l'un ou l'autre des oxychlorures :



L'équation d'équilibre relative à la formule de chacun de ces précipités représente une surface distincte d'équilibre. L'intersection de ces deux surfaces est une ligne suivant laquelle les deux oxychlorures se trouvent en équilibre au contact des mêmes liqueurs. A la température ordinaire, la composition de la dissolution de transition est, d'après mes expériences :

(*) *Ann. des mines*, mai-juin 1887.

HCl	70 ^{sr}
SbCl ³	9
H ₂ O	963

4.042^{sr} = 1 litre.

Les portions de ces surfaces situées au delà de la ligne d'intersection correspondent encore à un état d'équilibre qu'il est possible de réaliser, mais seulement d'une façon passagère.

On obtient alors des liqueurs sursaturées qui restent d'abord limpides, mais laissent précipiter au bout d'un temps plus ou moins long l'oxychlorure supérieur. Pour réaliser l'expérience, on procède de la façon suivante : dans une dissolution concentrée de chlorure d'antimoine on ajoute peu à peu de l'eau en agitant vivement. Chaque goutte d'eau donne un précipité blanc de l'oxychlorure inférieur qui se redissout bientôt. En continuant ainsi, on obtient une liqueur limpide ou laiteuse dont l'état d'équilibre correspond à la formation de l'oxychlorure Sb³O⁵Cl. En l'abandonnant à elle-même ou même en l'agitant vivement, elle se prend en masse avec formation d'oxychlorure SbO²Cl. La précipitation de ce dernier composé n'est limitée aux fortes concentrations que par une quantité d'acide chlorhydrique libre dans la liqueur bien plus considérable.

Formation des précipités. — Il y a une catégorie d'équilibres complexes dans les dissolutions qui présente une grande importance, ce sont les équilibres qui se rattachent à la formation des précipités; ceux-ci amènent dans les équilibres des modifications spéciales dont les lois sont connues sous le nom de lois de Berthollet. Deux sels solubles mêlés ensemble donnent généralement lieu à un échange partiel des acides et des bases; il se produit un certain état d'équilibre qui varie avec la température, la concentration des liqueurs, suivant les lois établies plus haut. Cette variation est progressive et gé-

néralement très lente, sinon nulle, tant qu'il ne se forme aucun précipité, parce que les doubles décompositions entre sels dissous ne donnent *généralement* lieu à aucun dégagement de chaleur, à aucune variation du nombre total de molécules. Tel sera le cas de la double décomposition du sulfate de soude et du chlorure de calcium en liqueurs étendues. Mais en augmentant la concentration, il arrivera un moment où l'un des sels atteindra sa limite de solubilité et commencera à se précipiter. A partir de ce point, la loi d'équilibre éprouvera une variation brusque dans son allure, comme cela arrive au point triple. L'augmentation de la concentration totale n'amènera plus d'augmentation correspondante de la concentration du sel insoluble qui demeure invariable; pour que l'équilibre subsiste, il faut, à partir de ce moment, que la concentration du second sel, se formant en même temps que le sel insoluble, augmente beaucoup plus rapidement. Le coefficient de transformation, qui jusque-là était resté à peu près invariable, se met à croître d'une façon continue. La réaction d'abord simplement limitée devient de plus en plus complète. En reprenant l'exemple cité plus haut du sulfate de soude et du chlorure de calcium, le simple partage qui se produit en liqueur étendue se rapproche de plus en plus d'une réaction complète une fois que le sulfate de chaux commence à se précipiter.

Deux sels de bases et d'acides différents mis en présence dans une dissolution donnent généralement lieu à un partage qui obéit à la relation

$$\log \frac{C^{ni} C^{n'i}}{C^{m'n} C^{m'n'}} - 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

qui montre qu'à température constante, le logarithme de la fonction de concentration doit être constant. Prenons le cas où $ni = n'i = \dots = 1$, ce qui a l'avantage de simpli-

fier le langage sans rien changer à la généralité de la discussion. Nous aurons alors

$$\frac{C \cdot C'}{C'' \cdot C''} C''' = K \text{ (constante).}$$

Je vais passer rapidement en revue les différentes conséquences qui découlent de cette formule dans les conditions les plus habituelles des doubles décompositions salines.

Si les sels C et C' sont mis en présence à équivalents égaux, l'équation se réduit à

$$\frac{C}{C''} = \sqrt{K}.$$

C'est-à-dire qu'en augmentant progressivement la quantité des sels du système initial, il se produit constamment une nouvelle double décomposition de façon à maintenir constant le rapport des deux états opposés du système.

En continuant ainsi, il arrivera un moment où l'un des sels atteindra sa limite de solubilité, soit C''' par exemple, dont j'appellerai S la concentration à saturation. On aura, à partir de ce moment, à température constante

$$\frac{C}{C''} = K \frac{S}{C}.$$

Le rapport de $\frac{C}{C''}$ ira donc en diminuant à mesure que C ira en augmentant. Le coefficient de partage constant jusque-là ira en diminuant ; la transformation du premier système dans le second deviendra de plus en plus complète par le fait de l'insolubilité d'un des corps du second système. C'est en cela que consistent les lois de Berthollet ; l'insolubilité d'un des corps ne rend pas la transformation, qui serait naturellement limitée, absolument complète ; elle la rend seulement plus complète et d'autant plus :

1° Que le coefficient de partage K est plus petit;

2° Que le coefficient de solubilité S du sel précipité est plus petit.

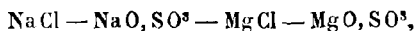
On ne tient généralement pas compte dans l'application des lois de Berthollet de l'influence de la grandeur de ce coefficient de partage propre aux sels dissous. Si on ne le fait entrer en ligne de compte, on ne peut s'expliquer comment des sels également insolubles tels que le sulfate de baryte et de plomb, ne peuvent pas être employés indifféremment à la précipitation de l'acide sulfurique. On peut encore moins s'expliquer les exceptions complètes que présentent ces lois, exceptions qui se rencontrent surtout dans les déplacements mutuels des acides. Ainsi l'acide carbonique ne précipite pas d'une dissolution de chlorure de calcium le carbonate de chaux, l'acide oxalique ne précipite que très incomplètement l'oxalate de chaux, malgré la solubilité infiniment faible de ces deux sels. Cela tient à ce que dans ce cas le coefficient K est énorme et par suite le produit KS peut prendre une valeur encore notable malgré la faible valeur de S . S'il en est ainsi, si le partage dépend en grande partie de la valeur de K , il semblerait que les lois de Berthollet soient complètement illusoires. En réalité, elles ont une valeur très grande et sont d'une application fréquente parce que K , le coefficient de partage diffère peu de l'unité dans la majeure partie des cas. Sa grandeur dépend principalement, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Berthelot, de celle de la chaleur de réaction L . Elle prend des valeurs finies se rapprochant de l'unité, quand L tend vers zéro. Or cette valeur particulière de L est beaucoup moins exceptionnelle qu'on ne serait tenté de le croire, car d'après la loi de la thermo-neutralité saline, elle se trouve réalisée dans les doubles décompositions *simples* de tous les sels neutres, c'est-à-dire dans celles où il ne se produit ni sels doubles, ni dissociation notable

des sels en présence. Dans l'action des acides sur les sels, la chaleur de déplacement n'est que plus rarement nulle; aussi les lois de Berthollet semblent-elles souvent en défaut. On ne doit les employer que dans les déplacements mutuels des acides, dont la chaleur de saturation est la même. Ces particularités n'avaient pas échappé à Berthollet, qui avait bien spécifié que ses lois ne s'appliquaient qu'aux doubles décomposition des sels neutres, ou aux déplacements mutuels soit des acides, soit des bases de même force, expression un peu vague, qui a été précisée par M. Berthelot au moyen de la considération des chaleurs de saturation par les bases. Ce n'est que postérieurement que l'on a donné à ces lois une généralité qu'elles ne comportaient pas.

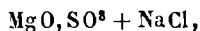
Si au lieu d'un sel du système final, c'était un sel du système initial qui arrivait à sa limite de solubilité, la transformation deviendrait de moins en moins complète à mesure qu'on augmenterait la quantité des deux sels introduits dans la dissolution. C'est évidemment le cas inverse du précédent.

L'influence des variations de température sur la grandeur du coefficient de partage K est sensiblement nulle toutes les fois que la chaleur de réaction L est très petite, c'est-à-dire dans tous les cas où les lois de Berthollet sont applicables. Néanmoins l'influence des variations de température joue un rôle considérable dans les applications des lois de Berthollet, parce qu'elle intervient en modifiant la solubilité relative des divers corps en présence. Il pourra arriver, en effet, suivant que l'on opère à froid ou à chaud, que ce sera un sel de l'un ou l'autre groupe qui arrivera à sa limite de solubilité le premier; par suite, le sens dans lequel la réaction tendra à devenir plus complète; sera renversé. C'est ce qui se passe dans le traitement Balard des eaux-mères des

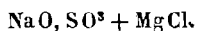
marais salants. Le système complexe dissous :



donne par évaporation à la température ambiante :



tandis qu'au-dessous de zéro il se forme exclusivement :



Cela résulte de l'inégale variation de solubilité des deux sulfates avec la température. Le sulfate de soude complètement insoluble aux basses températures se précipite quand on refroidit le mélange ; en évaporant à la température ordinaire, c'est le sulfate de magnésie qui se dépose le premier.

Il pourra arriver au contraire qu'en changeant la température, la solubilité moindre passe d'un sel à l'autre du même état du système. On pourra, dans ce cas, utiliser ces différences d'insolubilité pour rendre la réaction absolument complète par des alternatives de précipitation à chaud et à froid qui permettront d'éliminer celui des sels qui s'est accumulé dans la dissolution et s'oppose par sa présence à ce que la réaction devienne totale. Ce cas est réalisé par la double décomposition de l'azotate de soude et du chlorure de potassium. A chaud, il se dépose du chlorure de sodium et à froid de l'azotate de potasse.

Une fois que l'un des sels a commencé à se précipiter, si l'on continue à augmenter la concentration, sans changer la température, un second sel pourra atteindre à son tour sa limite de solubilité et la loi d'équilibre subira de nouveau une variation brusque. Le second sel qui se précipitera pourra appartenir soit au même système que le premier, soit au système opposé.

Supposons d'abord qu'il appartient au même système :

à partir de ce moment, la valeur de C'' et C''' demeure invariable, il en est de même pour C et C' . C'est-à-dire que si l'on ajoute des quantités croissantes de sels du premier système, ils se transformeront intégralement en sels du second système, qui se précipiteront au fur et à mesure. C'est ainsi qu'en évaporant une dissolution à équivalents égaux de chlorure de magnésium et de sulfate de soude, on obtient un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium rigoureusement exempt des sels introduits primitivement dans la dissolution.

Si, au contraire, les deux sels arrivés à saturation appartiennent au système opposé, le rapport de concentration des deux autres sels $\frac{C}{C'}$ demeure constant. Ce cas se présente, par exemple, dans l'action du sulfate de potasse sur le carbonate de baryte. Les expériences de MM. Guldberg et Waage ont montré, en effet, que le rapport était constant et égal à 4 :

$$\frac{C(KO, CO^2)}{C''(KO, SO^3)} = 4.$$

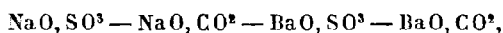
C'est encore ce qui arriverait dans la préparation de l'azotate de potasse si l'on continuait l'évaporation à chaud jusqu'au moment où le chlorure de potassium commencerait à se précipiter. A partir de ce moment, le rapport $\frac{KO, AzO^5}{NaO, AzO^5}$ deviendrait constant.

J'ai considéré jusqu'ici le cas simple où le système initial mis en expérience consistait en un mélange de deux sels pris à équivalents égaux. Mais la formule donnée plus haut est indépendante de cette hypothèse :

$$\frac{C \cdot C'}{C'' \cdot C'''} = K.$$

Partons d'un mélange à équivalents égaux et ajou-

tons un excès de l'un des sels de façon à faire croître C' . L'équilibre sera nécessairement altéré, une nouvelle quantité du système initial sera transformée, et C diminuera. Si nous accroissons alors la concentration générale du système par évaporation ou autrement, l'altération des conditions d'équilibres résultant de l'excès de C' , de l'action de masse de ce corps, pourra faire que le premier corps qui atteindra sa limite de solubilité ne sera plus le même que si l'on n'avait pas ajouté un excès de C' ; le nouvel équilibre qui se substituera au premier sera donc aussi différent. Le sens dans lequel la réaction tendra à devenir la plus complète pourra n'être pas le même que primitivement. C'est ainsi que dans le système :

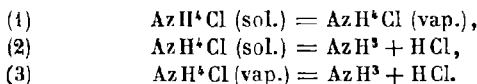


la présence d'un excès de carbonate de soude, en diminuant la concentration du sulfate de baryte pour augmenter celle du carbonate, pourra faire que ce dernier sel arrive à saturation le premier. On obtiendra alors, par le procédé bien connu de Dulong, la décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude. Cette réaction que l'on présente souvent comme une exception aux lois de Berthollet en est, au contraire, une confirmation éclatante.

Il faut se rappeler, du reste, dans toute cette discussion, que les solubilités des sels dans les dissolutions salines plus ou moins concentrées sont beaucoup plus faibles que dans l'eau pure, et que leurs rapports ne restent pas nécessairement les mêmes.

Systèmes homogènes. *Vaporisation des sels d' AzH^3 .* — Arrivons maintenant au second cas des équilibres complexes; celui où plusieurs des états opposés du système peuvent être mêlés; tel est le cas de la va-

porisation du chlorhydrate d'ammoniaque déjà cité. Je rappelle les trois équilibres simultanés qui sont en présence :



La généralisation de la loi d'équivalence nous a conduits à admettre que la tension de vapeur du système complexe était égale à la somme des tensions de vapeur des deux systèmes simples (1) et (2) supposés isolés. Voyons si cette conséquence peut s'accorder avec les lois d'équilibres établies jusqu'ici.

Soit L la chaleur latente de vaporisation d'une molécule de $\text{AzH}^{\text{+}}\text{Cl (vap.)}$; L_1 la chaleur latente de vaporisation d'une molécule de mélange $(\text{AzH}^{\text{+}} + \text{HCl})$. Soient P et P_1 les pressions de chacun de ces systèmes gazeux; n et n_1 le nombre de molécules de chacun de ces systèmes existants actuellement, et m le nombre de molécules de $(\text{AzH}^{\text{+}} + \text{HCl})$ produites par la dissociation d'une molécule de $\text{AzH}^{\text{+}}\text{Cl}$.

Les lois des tensions de vapeur des systèmes simples (1) et (2) et du système complexe sont :

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} - 500 \int \frac{L dT}{T^2} &= 0, \\ \frac{dP_1}{P_1} - 500 \int \frac{L_1 dT}{T^2} &= 0, \\ n \frac{dP}{P} + n_1 \frac{dP_1}{P_1} - 500 \int \frac{nL + n_1 L_1}{T^2} dT &= 0. \end{aligned}$$

La loi d'équilibre du système simple gazeux (3), en remarquant que la chaleur de dissociation du système gazeux $= L - mL_1$, donne :

$$\frac{dP}{P} - m \frac{dP_1}{P_1} - 500 \frac{L - mL_1}{T^2} dT = 0.$$

Il est bien évident que les valeurs de P et P_1 , satisfaisant

aux deux premières équations, satisfont aussi aux deux autres. L'hypothèse énoncée plus haut n'entraîne donc aucune contradiction. Mais, néanmoins, elle ne résulte pas nécessairement des équations générales de l'équilibre.

On peut se proposer de chercher si ces équations n'entraînent pas, entre la tension de vapeur du système simple et celle du mélange, certaine relation nécessaire, qui comprendrait l'égalité comme cas particulier. En appelant p et p_1 , les pressions dans les deux systèmes mélangés de $\text{AzH}^{\cdot}\text{Cl}$ vap. et $\text{AzH}^{\cdot} + \text{HCl}$ que nous ne supposons plus égales aux pressions P et P_1 des systèmes isolés, les deux dernières équations deviennent :

$$\begin{aligned} n \frac{dp}{p} + n \frac{dp_1}{p_1} - 500 n \frac{L + n_1 L_1}{T^2} dT &= 0; \\ \frac{dp}{p} - m \frac{dp_1}{p_1} - 500 \frac{L - m_1 L_1}{T^2} dT &= 0, \end{aligned}$$

d'où l'on tire, en les rapprochant des deux premières :

$$\begin{aligned} n \left(\frac{dp}{p} - \frac{dP}{P} \right) + n_1 \left(\frac{dp_1}{p_1} - \frac{dP_1}{P_1} \right) &= 0, \\ \left(\frac{dp}{p} - \frac{dP}{P} \right) - m \left(\frac{dp_1}{p_1} - \frac{dP_1}{P_1} \right) &= 0, \end{aligned}$$

ce qui exige que l'on ait :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} - \frac{dP}{P} &= 0 \quad \text{ou} \quad p = KP, \\ \frac{dp_1}{p_1} - \frac{dP_1}{P_1} &= 0 \quad \text{ou} \quad p_1 = K_1 P_1. \end{aligned}$$

Cette relation retombe sur le cas d'égalité des pressions en faisant $K = 1 = K_1$.

Il serait très important de pouvoir démontrer expérimentalement l'exactitude de cette hypothèse ; je ne connais malheureusement pas de phénomène s'y prêtant. Les courbes de tension rentrant dans cette catégorie présenteraient une allure toute différente de celle des corps se vaporisant sans altération. On sait que ces dernières ont des formes très régulières et très sembla-

bles. Tracées sur un même tableau pour un grand nombre de corps différents, elles sont toutes sensiblement parallèles et ne se rencontrent jamais. Pour un corps, au contraire, dont la vapeur se dissocie, la courbe devrait monter bien plus rapidement et venir, par suite, couper ses voisines.

Dissolution. — On rencontre dans les systèmes liquides des phénomènes d'équilibre semblables ; je discuterai seulement ici un cas simple : celui de la dissolution. Considérons, par exemple, un sel comme le chlorure de cuivre qui peut exister dans la dissolution à deux états d'hydratation différents : le sel vert et le sel bleu. A chacun de ces hydrates existant seul dans la dissolution doit correspondre une courbe particulière de solubilité, et à leur mélange en équilibre une troisième courbe. C'est cette dernière seule qui sera stable, mais les autres peuvent néanmoins avoir une existence réelle, quoique passagère. Avec les sels de chrome, par exemple, on peut avoir, outre la solution mixte, la solution verte et la solution violette, mais ces deux-là seulement d'une façon passagère. D'après le principe d'équivalence, le coefficient de solubilité correspondant à la solution mixte devra être la somme des coefficients de solubilité des deux dissolutions simples, de même que, pour la vaporisation mixte, la tension de vapeur est la somme des tensions simples. Mais c'est là un renseignement théorique sans grand intérêt pratique ; il ne peut être vérifié par l'expérience, car on ne connaît dans aucun cas les courbes de solubilité simple.

On peut néanmoins, en suivant une marche un peu différente, arriver dans ce cas à quelques conséquences sur la forme des courbes de solubilité. J'ai étudié, en discutant la formule des courbes de solubilité :

$$\text{Log } G - \frac{500}{t} \int \frac{LdT}{T^2} = \text{constante},$$

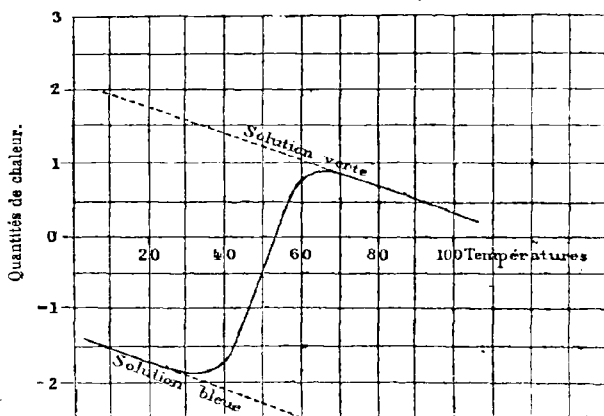
l'influence des variations de la chaleur de dissolution L . J'ai montré que, par suite du jeu des chaleurs spécifiques, L allait en diminuant avec la température pour tous les sels connus jusqu'ici; d'où il résulte l'existence d'un maximum dans les courbes.

J'ai montré, en second lieu, que toutes les transformations réversibles du sel correspondant à un gain de chaleur, amènent également une augmentation de la chaleur de dissolution. Par suite, aux points d'arrêt, les tangentes à la courbe se déplacent toujours dans le sens des aiguilles d'une montre quand on suit la direction des températures croissantes.

De ces deux chefs, par conséquent, il ne doit jamais y avoir de minimum dans les courbes de solubilité; puisque la chaleur de dissolution ne peut passer par zéro que dans une seule direction, en partant d'une valeur positive pour arriver à une valeur négative. Si, au contraire, la transformation réversible se produit dans la dissolution, correspondant toujours à un gain de chaleur, elle amènera une augmentation de la chaleur de dissolution. Il en résultera que, pour des chaleurs de dissolution faibles, il pourra se produire un changement de signe dans un sens opposé à la direction normale. La courbe présentera en ce point un minimum. On connaît un sel présentant un minimum de solubilité, c'est l'isobutyrate de chaux. Si la théorie est exacte, on doit, à la même température, constater une variation de toutes les propriétés de la dissolution : densité, chaleur spécifique, conductibilité électrique, tension de vapeur, comme cela a lieu avec le chlorure de cuivre dissous. Ce serait là une conséquence intéressante à soumettre au contrôle de l'expérience.

La transformation d'un sel dissous ne se fait pas subitement et totalement comme pour un sel solide dont les deux états opposés ne sont pas miscibles; elle est seule-

ment progressive, mais d'autant plus rapide que la chaleur gagnée par le système dans sa transformation est plus considérable. La courbe représentant en fonction de la température la proportion pour cent de l'un des deux états est asymptote à deux horizontales et présente en son milieu un point d'inflexion. Il en résultera que la courbe représentative de la chaleur de dissolution mixte présentera une forme analogue et se raccordera tangentielllement aux courbes des chaleurs de dissolution des deux variétés opposées du sel. Le dessin suivant représente une courbe théorique semblable qui ne doit pas différer beaucoup de celle du chlorure de cuivre pour une concentration voisine de 200 grammes par litre.

Chaleur de dissolution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Voyons l'influence de cette variation de la chaleur de dissolution sur le rayon de courbure des courbes de solubilité. Je reprends la formule :

$$\frac{d^2C}{dT^2} = \frac{dC}{dT} \left(\frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT} + \frac{500}{T^2} \right).$$

Cherchons, comme nous l'avons fait dans le cas général, les points singuliers de la courbe, c'est-à-dire les maxima, minima, et les points d'inflexion.

Les maxima et minima correspondent aux valeurs nulles de $\frac{dC}{dT}$ et, par suite, de L . Il y en aura normalement un et accidentellement trois. Dans ce dernier cas, la courbe présentera un minimum entre deux maxima. Ce serait le cas de l'isobutyrate ; mais les deux maxima sont en dehors des limites de température abordables par l'expérience.

Les points d'inflexion correspondant aux valeurs nulles de la parenthèse, sont normalement au nombre de deux, accidentellement au nombre de quatre et plus rarement de trois. Pour les déterminer, il suffit de tracer les courbes ayant pour ordonnée :

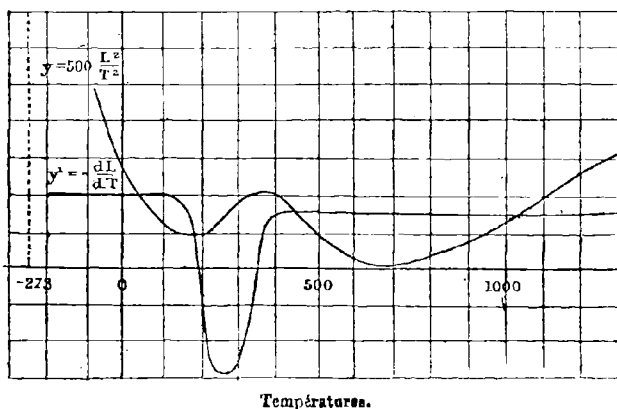
$$\text{la première } y = \frac{500L^2}{T^2},$$

$$\text{la seconde } y' = -\frac{dL}{dT}.$$

Leurs points d'intersection donnent les températures correspondant à ces points d'inflexion.

Je donne ci-dessous un exemple théorique de ces deux courbes :

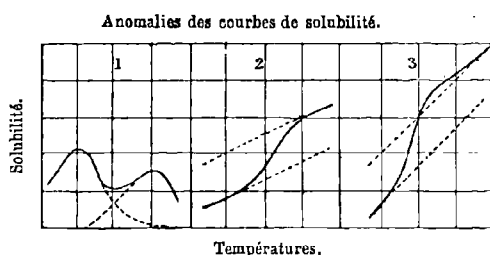
Points d'inflexion des courbes de solubilité.



Deux des points d'intersection peuvent se réunir en un seul; on a alors en ce point un contact de troisième ordre entre la courbe de solubilité et sa tangente; c'est-à-dire un énorme méplat dans la courbe de solubilité.

Il faut remarquer que, par suite de ce fait que la transformation du système dissous se fait à peu près complètement dans un intervalle limité de température, la courbe totale de solubilité se compose, en réalité, de deux fragments des courbes de solubilité de chacun des systèmes simples se raccordant par un fragment de courbe complexe correspondant à la période d'équilibre.

Je donne ci-dessous quelques exemples théoriques de courbes de solubilité représentant les cas les plus intéressants :



La courbe n° 1 présente un maximum, un minimum et deux points d'inflexion supplémentaires;

La courbe n° 2, seulement un point d'inflexion supplémentaire;

La courbe n° 3, deux points d'inflexion supplémentaires, c'est à ces derniers cas que se rapporte la courbe de la page précédente.

Ces anomalies seront réunies dans un intervalle de température d'autant plus resserré que la variation de la chaleur de dissolution résultant de la transformation du sel dissous est plus considérable.

Il serait intéressant de rechercher parmi les sels ceux

qui pourraient présenter de semblables anomalies. A l'isobutyrate de chaux déjà cité, on pourrait ajouter, sans doute, le chlorure de calcium, le chlorure de cobalt. Le chlorure de cuivre, auquel j'avais pensé tout d'abord, ne présente aucune particularité parce que, dans toute l'échelle des températures abordables, la transformation d'équilibre ne se produit que pour des dilutions de la dissolution bien supérieures à celles de saturation.

Une semblable discussion pourrait facilement être étendue à d'autres systèmes liquides en équilibre, mais cela ne présente pas d'intérêt en l'absence de données expérimentales permettant un contrôle quelconque. Il suffit seulement de retenir que, dans ces phénomènes complexes, les courbes représentatives des résultats d'expérience peuvent présenter des anomalies singulières à première apparence, et qu'il ne faut pas les rectifier de sentiment en attribuant à des erreurs d'expérience les gibbosités que l'on peut rencontrer.

CHAPITRE XI.

CONSTANTE D'INTÉGRATION.

Toutes les relations numériques établies jusqu'ici se présentent sous forme d'équations différentielles; c'est une conséquence nécessaire de leur origine commune. Elles découlent des deux principes de la thermodynamique qui peuvent se ramener, comme l'on sait, aux deux lois suivantes :

La variation de l'énergie interne d'un système matériel et la variation de son entropie sont des différentielles exactes.

Les équations d'équilibre reposant sur ces deux lois sont intégrables, mais elles renferment alors une cons-

tante arbitraire d'intégration que l'on peut déterminer si l'on connaît dans un état donné d'équilibre les grandeurs correspondantes des divers facteurs. C'est ainsi que j'ai procédé dans les vérifications numériques données ci-dessus, je suis toujours parti d'un ensemble de données expérimentales correspondant à un des états du système.

Dans le cas de l'acide carbonique par exemple, je suis parti de la valeur du coefficient de dissociation 0,4 à la température de 3.000°. Mais les déterminations faites à ces températures élevées sont très difficiles et même rarement possible. Pour la vapeur d'eau par exemple, on ne possède aucune donnée qui permette de faire le même calcul que pour l'acide carbonique. Il est possible cependant de tourner cette difficulté en partant de systèmes maintenus en équilibre sous l'influence de l'électricité. Soit l'équation d'équilibre correspondant à l'électrolyse de l'eau liquide pour deux molécules

$$0,006 \log \frac{P}{T} - 92 \frac{E}{T} - 2 \int \frac{69}{T^2} dT = 2K,$$

ou, en appelant p et p' les pressions de l'hydrogène et de l'oxygène,

$$0,002 \left(2 \log \frac{p}{T} + \log \frac{p'}{T} \right) - 92 \frac{E}{T} - 2 \int \frac{69}{T^2} dT = 2K.$$

Retranchons l'équation des tensions de vapeur de l'eau pour deux molécules

$$0,002 \cdot 2 \log \frac{p''}{T} - 2 \int \frac{9}{T^2} dT = 2K'.$$

On obtient, pour les cas où la force électromotrice est nulle, l'équation

$$0,002 \left(2 \log \frac{p}{T} + \log \frac{p'}{T} - 2 \log \frac{p''}{T} \right) - 2 \int \frac{60}{T^2} dT = 2(K - K'),$$

qui n'est autre que l'équation de dissociation de la vapeur d'eau.

La constante K' est connue; pour avoir K , on peut partir de la force électromotrice de la pile à gaz qui, à la pression de 760 et la température de zéro, diffère peu de 1 volt. — On trouve, tout calcul fait et en convenant de prendre l'intégrale du terme en T à partir de $+ 273^\circ$, c'est-à-dire du point de fusion de la glace :

$$2 K = 0,006 \log \frac{10333}{273} - \frac{92}{273} = - 0,36.$$

On en déduirait, pour la vapeur d'eau, à la température de 3.000° et sous la pression atmosphérique, un coefficient de dissociation de 0,37; c'est-à-dire que la vapeur d'eau se comporte d'une façon tout à fait semblable à celle de l'acide carbonique.

Il est bien vraisemblable que la constante d'intégration doit, comme les coefficients de l'équation différentielle, être une fonction déterminée de certaines propriétés physiques des corps en présence. La détermination de la nature de cette fonction amènerait la connaissance complète des lois de l'équilibre. Elle permettrait de déterminer *a priori*, indépendamment de toute nouvelle donnée expérimentale, les conditions complètes d'équilibre correspondant à une réaction chimique donnée.

On n'est pas arrivé jusqu'ici à déterminer la nature exacte de cette constante; on peut seulement, en s'aidant de la loi générale d'équivalence que j'ai énoncée plus haut, montrer qu'il existe certaines relations précises entre les constantes relatives aux phénomènes de dissociation simple, et celles qui se rapportent aux réactions plus complexes de double décomposition de substitution. Ces relations permettraient de calculer immédiatement les dernières de ces constantes si l'on connaissait les premières.

Avant d'aborder cette étude, il faut préciser le sens

que je donne à ce mot : constante d'intégration. Une intégrale définie, c'est-à-dire prise entre des limites déterminées ne comporte pas de constante semblable. Reprenons par exemple l'équation des tensions de vapeur simplifiée, en admettant la constance de la chaleur de vaporisation,

$$\frac{dP}{P} - 500 \frac{LdT}{T^2} = 0,$$

qui, intégrée entre les limites T et T_0 , donnera :

$$\int_{T_0}^T \frac{dP}{P} - 500 \int_{T_0}^T \frac{LdT}{T^2} = 0,$$

ou, tous calculs faits, en admettant que L est indépendant de T :

$$\log \frac{P}{P_0} + 500 L \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = 0,$$

équation qui ne comporte pas de constante.

Mais faisons passer dans le second membre les termes constants en T_0 et P_0 dont l'ensemble est une constante, il vient :

$$\log P + 500 \frac{L}{T} \text{ constante;}$$

c'est la forme sous laquelle j'ai employé jusqu'ici cette équation. Le premier membre est l'intégrale définie entre des limites particulières et indépendantes pour chacun des termes de l'équation. Pour le terme en P l'intégrale est prise entre P et l'unité, pour le second terme entre la température T et $l'∞$. Il en résulte que la constante du second membre dépend des unités de pression, de température et de ses limites arbitraires 1 et $l'∞$.

Application de la loi générale d'équivalence. — Reprenons l'exemple simple de l'eau sous ses trois états au point triple. Il y a trois lois d'équilibre relatives :

l'une à la vaporisation de la glace;
 la seconde à la fusion de la glace;
 la troisième à la vaporisation de l'eau.

Les trois équations correspondantes doivent être satisfaites par des valeurs communes des deux facteurs de l'équilibre. Il en résulte une équation de condition qui se réduit à :

$$K = K' - K'',$$

en appelant K, K', K'' les trois constantes d'intégration. Cela résulte immédiatement de ce qu'une condition semblable se trouve naturellement remplie par les coefficients des deux facteurs de l'équilibre. Soit en effet les trois équations de vaporisation et fusion de la glace, de vaporisation de l'eau, dans lesquelles L et L' sont les chaleurs latentes de vaporisation de la glace et de l'eau à volume constant, V et V' les volumes de ces deux corps.

$$(1) \quad \text{Vaporisation de la glace.} \quad AR \log \frac{P}{T} - AV \frac{P}{T} + \frac{L}{T} = K,$$

$$(2) \quad \text{Vaporisation de l'eau. . .} \quad AR \log \frac{P'}{T} - AV' \frac{P'}{T} + \frac{L'}{T} = K',$$

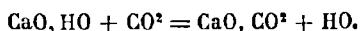
$$(3) \quad \text{Fusion de la glace. . . .} \quad A(V - V') \frac{P''}{T} + \frac{L' - L}{T} = K''.$$

Ces trois équations étant satisfaisantes au point triple pour des valeurs communes de la pression et de la température, il vient, en faisant la somme algébrique des trois équations (1), (2), (3) :

$$K - K' + K'' = 0.$$

J'ai supposé, pour simplifier les formules, V, V' et L, L' indépendants de P et de T ; mais le raisonnement serait identiquement le même en prenant l'équation complète.

La même relation entre les constantes d'intégration existe dans les phénomènes de substitution et de dissociation. Soit par exemple l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de chaux



L'équation d'équilibre est :

$$AR \log \frac{P}{P'} + \frac{L - L'}{T} = K,$$

en appelant L et L' les chaleurs de dissociation du carbonate et de l'hydrate de chaux. A chaque température les tensions de dissociation correspondantes de l'hydrate et du carbonate de chaux doivent satisfaire à l'équation ci-dessus. Soient les équations de dissociation :

$$AR \log \frac{P}{T} + \frac{L}{T} = K',$$

$$AR \log \frac{P'}{T} - \frac{L'}{T} = K''.$$

On en déduit comme plus haut

$$K = K' - K''.$$

D'une façon générale le même raisonnement montrerait que, si l'on considère deux cycles de réaction équivalents, la somme algébrique des constantes de l'équation d'équilibre relative à chaque réaction est la même pour les deux cycles. Or toute réaction chimique complexe peut être remplacée par un cycle de réaction ne comprenant que des combinaisons et des décompositions; par conséquent la constante d'intégration relative à une réaction chimique quelconque peut être déduite des constantes relatives aux phénomènes de dissociation simple; de même pour les transformations dimorphiques, changements d'état, ces constantes peuvent se déduire de celles de la vaporisation simple.

Tensions de vapeur. — Le problème de la détermination des lois complètes de l'équilibre se trouve donc ainsi considérablement réduit. Il ne reste qu'à déterminer les constantes de la vaporisation simple, de la dissociation simple, qui permettront de calculer immédiatement les constantes de tous les autres changements

d'état et réactions chimiques. Pour rechercher si ces constantes sont reliées par certaines lois simples qui permettraient de calculer *a priori* celles que l'expérience n'a pas fait connaître encore, il faut dresser le tableau de celles de ces constantes qui sont aujourd'hui expérimentalement connues.

Je donne ci-dessous ces calculs pour les phénomènes de vaporisation simple. Prenons d'abord la formule approchée que l'on obtient en négligeant la variation de la chaleur latente avec la température

$$0,002 \log P + \frac{L}{T} = K.$$

Si nous prenons P égale à la pression atmosphérique, c'est-à-dire 10.333 kilogrammes, T sera la température normale d'ébullition qui est donnée par les courbes de tension de vapeur; L est la chaleur latente de vaporisation rapportée à un poids moléculaire. On peut l'emprunter aux données calorimétriques ou la déduire des courbes des tensions de vapeur. La première méthode est moins précise par suite des difficultés que présentent les mesures calorimétriques en dehors de la température ambiante et par suite des anomalies des densités de vapeur, qui entraînent des variations correspondantes des poids moléculaires. Pour se servir des courbes des tensions de vapeur, on emploie l'équation différentielle

$$0,002 \frac{dP}{dT} \cdot \frac{T}{P} = \frac{L}{T},$$

qui permet de calculer $\frac{L}{T}$ en prenant deux expériences voisines du point d'ébullition.

Les chiffres suivants permettront de juger du degré d'accord des deux méthodes du calcul de $\frac{L}{T}$.

Corps volatils.	$\frac{L}{T}$	
	d'après les tensions.	d'après les mesures calorimétriques
Hg	0,0220	0,0245
C ²⁰ H ¹⁶	0,0230	0,0217
SO ²	0,0238	0,0235
C ² H ⁴ O ²	0,0260	0,0250
C ² H ⁶ O ²	0,0278	0,0280

Voici les résultats du calcul rangés par ordre croissant des valeurs de K.

La valeur de $0,002 \log P = 0,002 \log 10.333 = 0,0185$.

Corps volatils.	$\frac{L}{T}$	K	
PhCl ³ , Ph blanc	0,0212	0,0397	} Valeur moyenne de K = 0,0406
CO ² , HS, CS ² , C ¹² H ⁶ , C ² Cl ⁶	0,0214	0,0399	
C ² H ⁴ HCl, C ² H ⁴ HBr			
S, C ² Cl ⁴ , SiCl ⁴ , C ² HCl ³	0,0216	0,0401	
Hg.	0,0220	0,0405	
Br, IH, C ² H ⁴ , C ²⁰ H ¹⁶ , C ² H ¹⁰ O ²	0,0230	"	
SO ² , AzH ³ , BoCl ³ , C ² H ⁴ HCl	0,0238	0,0413	
HO.	0,0256	0,0441	
C ² H ⁴ O ² , C ¹⁰ H ¹² O ² , C ² H ⁴ O ⁴	0,0260	0,0445	
C ² H ⁶ O ²	0,0278	0,0463	

On reconnaît, à première vue, sur le tableau ci-dessus, que, pour les corps les plus différents ayant des points d'ébullition variant de -78° à $+448^{\circ}$, les valeurs de K sont peu différentes (*). L'alcool, qui s'éloigne le plus, doit sans doute être mis de côté; Regnault fait remarquer que ce corps a toujours présenté dans ses expériences des anomalies inexplicables; il est très vraisemblable que sa déshydratation entraîne la formation de petites quantités d'éther et que, par suite, les expériences ont

(*) Cette loi a été énoncée pour la première fois par Deprez sous une forme un peu différente : Les chaleurs latentes de volatilisation de tous les corps sont proportionnelles à leur densité de vapeur mesurée à la température d'ébullition.

porté sur un mélange de liquides et non sur un composé défini. On peut en dire autant du groupe précédent, alcool méthylique, acide acétique, etc. De telle sorte que l'eau est le seul corps pour lequel la constante soit certainement supérieure à 0,0413. En la laissant de côté, on voit que pour tous les autres corps, la constante reste comprise entre 0,0397 et 0,0413, ce qui donne une valeur moyenne de 0,0406, précisément égale à celle du mercure. Les écarts de part et d'autre de la moyenne sont donc de 2 p. 100 en plus ou en moins.

On ne saurait contester qu'il y ait là l'indication d'une loi relative aux constantes des tensions de vaporisation; elle devra être recherchée en partant de la loi plus approchée des tensions de vapeur obtenue en tenant compte des variations de L avec la température :

$$0,002 \log P - \int \frac{L dT}{T^2} = K,$$

ou

$$0,002 \log P + \frac{L}{T} - \int \frac{dL}{dT} \cdot \frac{dT}{T} = K;$$

remarquant que $\frac{dL}{dT} = c - c'$, différence des chaleurs spécifiques, ne varie que peu ou point avec la température, on est conduit à essayer la formule

$$0,002 \log P + \frac{L}{T} - (c - c') \log T = K;$$

mais je ne suis jusqu'ici arrivé dans cette voie à aucun résultat satisfaisant.

La loi obtenue ici de l'identité approximative de la constante d'intégration des formules de tension de vapeur est trop grossièrement approchée pour présenter un intérêt pratique quelconque. Les variations de la constante, quoique assez faibles en valeurs absolues, suffisent pour entraîner des variations énormes des tensions par

suite de la relation qui existe entre la variation d'un nombre et celui de son logarithme.

L'identité rigoureuse des constantes de l'équation approchée serait incompatible d'ailleurs avec l'égalité des tensions de vapeur au point de fusion de l'eau et de la glace par exemple.

Ces constantes doivent avoir des valeur légèrement différentes et telles qu'il soit possible d'en déduire, pour les changements d'état, la fusion des corps solides, la loi de Person qui consiste, comme l'on sait, en ce que la chaleur de fusion est égale au produit de la différence des chaleurs spécifiques du corps sous ses deux états, multipliée par la température absolue de fusion diminuée de 113° :

$$\lambda = (c - c')(T - 113).$$

La loi approchée énoncée ci-dessus, de l'égalité des constantes d'intégration des formules de tensions de vapeur, n'est vraie que pour les corps qui se volatilisent sans altération; elle n'est plus du tout applicable aux mélanges liquides dont la composition change par le fait même de l'évaporation. L'étude de la courbe des tensions de vapeur d'un corps permet ainsi de décider si l'on a affaire à une espèce chimique définie et stable ou à un mélange. Il suffit d'en déduire la valeur de la constante et voir si elle se rapproche de la valeur normale 0,00306. Comme application de cette méthode, je citerai l'étude du phosphore rouge. On trouve pour sa constante :

Ph rouge ordinaire. 0,00645,

c'est-à-dire plus du double du nombre moyen. Cela indique que le phosphore rouge ordinaire n'est pas une espèce chimique définie, mais très vraisemblablement un mélange à proportion variable de phosphore blanc et phosphore rouge cristallisé. Cette manière de voir est d'accord avec les expériences de MM. Troost et Haute-

feuille sur la chaleur de formation du phosphore rouge; ces savants ont reconnu que la quantité de chaleur dégagée par la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge était d'autant plus considérable que le phosphore rouge avait été préparé à une température plus élevée et qu'elle atteignait sa plus grande valeur pour le phosphore rouge cristallisé. Cela indique bien que la constitution du phosphore rouge ordinaire est éminemment variable comme peut l'être celle d'un mélange. On ne peut pas opposer à l'existence d'un mélange de phosphore blanc son insolubilité dans le sulfure de carbone. Cela prouve simplement que l'on n'a pas affaire à un simple mélange mécanique. Dans un mélange homogène le phosphore rouge suffit pour protéger le phosphore blanc contre l'action dissolvante du sulfure de carbone; de même que, dans les verres, la silice protège le silicate de soude qui lui est intimement mêlé contre l'action dissolvante de l'eau.

Cette différence, entre les constantes des équations relatives aux corps isolés et aux mélanges, se traduit, comme je l'ai déjà dit plus haut, par des allures différentes des courbes de tensions reconnaissables à première vue. Toutes les courbes ayant même constante ont un air général de parallélisme; elles ne se coupent pas les unes les autres quand on les trace sur un même tableau. Celles qui ont une constante différente s'élèvent plus ou moins rapidement et vont couper toutes leurs voisines.

Tensions de dissociation. — On peut, pour les phénomènes de dissociation simple, faire les mêmes comparaisons que pour la vaporisation. Il y a plusieurs cas à considérer dans la dissociation suivant qu'il intervient dans les réactions un ou plusieurs corps gazeux, suivant que les corps solides ou liquides sont ou non miscibles. Je prendrai d'abord le cas le plus simple, celui

où un seul corps se trouve à l'état gazeux, et où les corps solides ou liquides ne sont pas miscibles; c'est, par exemple, le cas de la dissociation du carbonate de chaux. La formule approchée d'équilibre est encore dans ce cas :

$$0,002 \log P - \frac{L}{T} = K.$$

On déduit des courbes des tensions de dissociation les valeurs suivantes de K :

Corps dissociés.	$\frac{L}{T}$	K	
Pd ² H.	0,0230	0,0415	} Valeur moyenne de K : 0,0421
CaO, CO ²	0,0234	0,0419	
IrO ²	0,0243	0,0428	
C ² Az ³ — CaO, HO — ZnCl, 3 AzH ³	0,0278	0,0463	
CaI, 3 AzH ³	0,0287	0,0472	
AgCl, 3 AzH ³	0,0291	0,0476	

On voit qu'ici encore les valeurs de K varient peu, quoique notablement plus que pour la vaporisation. Mais il est impossible de décider si ces variations sont réelles ou résultent seulement des erreurs de mesures toujours très grandes dans ces expériences. Les trois premiers corps Pd²H, CaO, CO² et IrO² sont les seuls pour lesquels les courbes de tension de dissociation soient déterminées avec une précision relative; les variations de la constante sont relativement faibles, elles n'atteignent pas 2 p. 100 en plus ou en moins de la valeur moyenne 0,0421. Les causes d'erreur que comportent les expériences sur les corps que j'ai laissés de côté sont les suivantes.

Le paracyanogène, qui a été étudié par MM. Troost et Hautefeuille, donne, d'après ces savants, des tensions trop faibles aux basses températures à cause de la lenteur de la transformation et beaucoup trop fortes aux températures élevées à cause de la décomposition du cyanogène avec mise en liberté d'azote.

L'hydrate de chaux se prêterait à des expériences assez

précises si l'on réussissait à éviter d'une façon complète la condensation de l'eau dans le manomètre, mais je n'ai pu y arriver.

Les chlorures ammoniacaux ont été étudiés par M. Isambert à une époque à laquelle on ne soupçonnait pas encore la lenteur extrême avec laquelle les tensions de dissociation s'établissent. Ces expériences, qui ont eu une importance considérable en donnant la démonstration définitive de la loi des tensions fixes des dissociations, ont, en général, été conduites trop rapidement pour donner avec certitude la valeur absolue de cette tension de dissociation. J'ai essayé de reprendre quelques-unes de ces expériences en maintenant très longtemps les températures stationnaires, j'ai obtenu des résultats voisins de ceux de M. Isambert, mais présentant des irrégularités que je n'ai pu arriver à faire disparaître, aussi ai-je abandonné cette étude.

La valeur moyenne de la constante des tensions de dissociation 0,0421, diffère peu de celle des tensions de vapeur 0,0406. Il en résulte que les courbes relatives à ces deux phénomènes sont sensiblement parallèles entre elles. Le fait avait déjà été signalé par M. Isambert, qui avait rapproché les courbes de ses chlorures ammoniacaux de celles de la vapeur d'eau. Il résulte, en outre, de cette égalité des constantes l'égalité des chaleurs latentes de vaporisation et de dissociation des corps qui, à la même température, ont les mêmes tensions de vapeur et de dissociation. Le fait est en contradiction avec l'idée généralement répandue que les phénomènes chimiques proprement dits mettent en jeu des quantités de chaleur plus considérables que les phénomènes prétendus physiques. S'il semble en être ainsi, c'est que l'on compare souvent des corps qui se vaporisent ou se dissocient à des températures très différentes comme le font l'eau et le carbonate de chaux. Mais si

l'on avait les données expérimentales nécessaires pour comparer la vaporisation du zinc à la dissociation du carbonate de chaux, on trouverait sans doute des chaleurs latentes très voisines. Ce rapprochement fournit donc une confirmation de plus des idées de H. Sainte-Claire Deville au sujet de l'identité des phénomènes de vaporisation et de dissociation.

Enfin, cette loi est d'accord avec ce fait bien connu que la stabilité d'un corps est d'autant plus grande que sa chaleur de formation est plus élevée. Si elle était rigoureusement exacte, il en résulterait que les températures absolues de dissociation seraient rigoureusement proportionnelles aux chaleurs latentes de dissociation. En fait, cette proportionnalité n'est qu'approchée.

Quelque approximative que soit cette loi, elle est néanmoins susceptible d'applications importantes et peut conduire à la prévision d'un certain nombre de faits intéressants. Les composés métalliques pouvant se dissocier d'une façon analogue au carbonate de chaux, sont extrêmement nombreux, je citerai les oxydes, carbonates, sulfates, azotates. La chaleur de formation de tous ces corps est connue, on peut donc en déduire leur température approximative de dissociation, et, par suite, les conditions de formation et de destruction de ces composés.

Dissociation de l'oxyde d'argent. — J'ai appliqué cette méthode d'investigation à l'oxyde d'argent. Ce corps passe pour ne pouvoir se former directement à aucune température. Il se détruit, au contraire, avec la plus grande facilité, bien que formé avec un dégagement de chaleur notable. Il y avait là une exception apparente à la règle que j'ai énoncée ci-dessus.

La décomposition de ce corps absorbe une quantité de chaleur de 14 calories, d'après les observations de Thomsen, pour la mise en liberté d'une molécule d'oxy-

gène $O^* = 32^{\text{ur}}$. En prenant pour $\frac{L}{T}$ la valeur moyenne de 0,0236, on voit que la température de dissociation sous la pression atmosphérique devrait être de 320° , avec une incertitude en plus ou en moins de 60° . Il en résulte que l'argent doit, d'une façon à peu près certaine, s'oxyder directement sous la pression atmosphérique aux températures inférieures à 260° , et l'oxyde, au contraire, se décomposer dans les mêmes conditions de pression au-dessus de 380° . Cette dernière conséquence est parfaitement conforme à l'expérience, c'est même dès 300° que la décomposition de l'oxyde commence à se produire très nettement. L'oxydation du métal, au contraire, ne se produit pas dans les conditions prévues. On ne peut pas cependant en conclure immédiatement à l'inexactitude de la loi prise comme point de départ dans ce calcul. On sait, en effet, que toute réaction chimique possible ne se produit pas nécessairement. Ce n'est, généralement, qu'au-dessus d'une certaine température qu'un système de corps mis en présence commence à entrer en réaction pour se rapprocher de son état normal d'équilibre. Au-dessous de 400° , l'hydrogène ne réagit pas sur l'oxygène, bien que l'état de stabilité corresponde à la formation de l'eau. De même, le fer, le zinc, et même le magnésium, tous corps très oxydables, ne fixent pas l'oxygène à basse température. Il est bien certain que, pour l'argent et son oxyde, il doit exister un semblable espace mort de température dans lequel aucune des deux réactions opposées ne peut se produire. Si la température à laquelle l'activité de ces corps commence à se manifester correspond à une tension de dissociation supérieure à la pression atmosphérique, il en résultera que l'argent ne pourra jamais s'oxyder sous la pression atmosphérique; il ne pourra commencer à le faire que sous la pression correspondant à la température limite

ci-dessus définie. L'oxyde d'argent commence à se décomposer à 300° , c'est à partir de cette température qu'on peut espérer oxyder l'argent. Il semble, en effet, très vraisemblable que la période d'activité commence simultanément pour les deux réactions opposées; cela résulterait de l'hypothèse qui a servi de point de départ à M. Lemoine, dans sa théorie des équilibres chimiques. Ce savant admet que l'état d'équilibre d'un système chimique correspond à des proportions des différents corps, telles que la somme algébrique des vitesses des deux transformations opposées soit nulle. Cela exige que, dès qu'une des deux réactions commence à se produire avec une vitesse sensible, il en soit de même pour la réaction opposée.

Quoi qu'il en soit de l'exactitude de ces considérations, j'ai tenté l'oxydation de l'argent à 300° et j'ai pleinement réussi. J'ai enfermé dans un tube en verre scellé un gramme d'argent pulvérulent précipité avec du permanganate destiné à fournir l'oxygène. Ces deux corps étaient séparés par un tampon de verre pilé; on faisait varier la proportion de permanganate de façon à avoir des pressions différentes de l'oxygène. Pour toutes les pressions supérieures à 15 atmosphères l'oxydation de l'argent a été très nette. Il n'a, néanmoins, jamais été possible d'oxyder totalement l'argent; on a oxydé au plus $0^{\text{sr}},5$ sur 1 gramme après trois jours de chauffe. La couche superficielle d'oxyde d'argent semble donc limiter la réaction, par un phénomène purement mécanique d'ailleurs comme cela se passe dans l'oxydation d'un grand nombre d'autres métaux.

Il résulte de cette expérience que la tension de dissociation de l'oxyde d'argent doit, à 300° , être inférieure à 15 atmosphères. En faisant directement l'expérience, j'ai reconnu qu'à cette température, après trois jours de chauffe, la tension de dissociation de l'oxyde d'argent

avait atteint 10 atmosphères. C'est seulement une limite inférieure parce que la décomposition était encore très lente à cette température, et qu'il n'est pas certain que l'équilibre fût atteint. On peut seulement en conclure qu'à 300° la tension de dissociation de l'oxyde d'argent est comprise entre 10 et 15 atmosphères.

On peut partir de cette valeur de la tension de dissociation pour calculer la chaleur latente de dissociation de l'oxyde en s'aidant toujours de la loi de l'égalité des constantes, on trouve ainsi

$$41^{\text{cal}} \text{ au lieu de } 14^{\text{cal}}.$$

Il semble donc que la valeur de la chaleur d'oxydation de l'argent soit trop forte de 25 p. 100 environ. Ou bien, si le nombre de 14 calories est exact, il en résulterait que le degré d'approximation de la loi de l'égalité des constantes est plus faible encore que je ne l'avais admis.

Travail maximum. — J'ai indiqué antérieurement comment, des constantes relatives à la dissociation simple, on pouvait déduire celles des phénomènes de substitution ou de double décomposition. En admettant dans une première approximation la loi de l'égalité des constantes de dissociation, il en résultera que toute réaction complexe pouvant être décomposée en un cycle de combinaisons ou décompositions simples analogues à celle du carbonate de chaux, aura une constante d'intégration nulle.

Prenons, par exemple, l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de chaux, dont la formule d'équilibre est

$$0,002 \log \frac{p}{p'} + \frac{L - L'}{T} = K - K' = 0.$$

La connaissance de la chaleur de réaction $L - L'$ permettra de calculer immédiatement le rapport des pressions p et p' de CO_2 et HO correspondant à l'état d'équilibre pour chaque température. On trouve ainsi que vers 100 degrés, ce rapport doit avoir une valeur voisine

de 1/10000. Il en résulte que si l'on met du carbonate de chaux en suspension dans de l'eau saturée de chaux et portée à l'ébullition, il doit se dégager de l'acide carbonique. Cette conséquence de la théorie, qui peut sembler un peu paradoxale au premier abord, est parfaitement conforme à l'expérience. J'ai pu reconnaître d'une façon très nette ce dégagement d'acide carbonique; il faut seulement avoir soin d'opérer dans un appareil hermétiquement clos pour éliminer avec certitude l'action de l'acide carbonique de l'air.

La nullité de la constante d'intégration dans ces phénomènes de substitution conduit à des conséquences pleinement d'accord avec le principe du travail maximum de M. Berthelot. Les formules montrent, en effet, qu'en dehors de la période de dissociation, c'est-à-dire aux basses températures, le système de corps qui tend à se produire d'une façon à peu près exclusive est celui qui correspond au dégagement maximum de chaleur, c'est-à-dire, dans l'exemple précédent, que l'acide carbonique doit déplacer à peu près totalement l'eau de l'hydrate de chaux; c'est bien ainsi que les choses se passent en réalité.

Dissociation des systèmes homogènes. — Jusqu'ici je n'ai envisagé que la dissociation des corps solides se décomposant d'une façon analogue au carbonate de chaux, c'est-à-dire en donnant un solide et un gaz, systèmes dont la formule d'équilibre approchée est

$$0,002 \log P + \frac{L}{T} = K.$$

C'est à ces composés seulement que peut s'appliquer la loi approximative énoncée ici : l'égalité des valeurs de la constante K.

Pour les systèmes se dissociant d'une façon plus complexe, on aurait des formules différentes; il n'y a pas lieu évidemment de chercher à rapprocher directement les

200 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

constantes de ces nouvelles formules des précédentes, parce que, ces formules n'étant pas homogènes, la valeur des constantes dépend des unités de mesure adoptées.

Mais il est possible de diviser ces systèmes dissociables en une série de familles ayant une même équation d'équilibre et de comparer entre elles les constantes d'un même groupe. Nous aurons par exemple le groupe des sels ammoniacaux analogues au chlorhydrate

$$0,002 \log pp' + \frac{L}{T} = K;$$

celui de l'acide chlorhydrique

$$0,002 \log \frac{p \cdot p'}{p''^2} + \frac{L}{T} = K;$$

celui de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique

$$0,002 \log \frac{p^2 \cdot p'}{p''^2} + \frac{L}{T} = K;$$

celui de l'hydrure de potassium

$$0,002 \log \frac{p \cdot C^i}{C''^2} + \frac{L}{T} = K.$$

Il semble, bien que l'on ne possède pas d'expérience suffisante pour l'établir, que dans chacun de ces groupes, la constante K doit conserver sensiblement la même valeur. Cela résulte de ce que, de même que dans la dissociation simple, les composés analogues présentent une stabilité croissante avec leur chaleur de formation.

Ainsi, pour le groupe de l'acide chlorhydrique, nous avons la progression :

Composés.	L	T
H ² Cl ²	44	vers 2000
H ² Br ²	27	vers 600
H ² I ²	— 4,6	vers 300

De même pour les sels ammoniacaux. Si nous négli-

geons la petite quantité de vapeur non dissociée qui peut exister dans le mélange d' AzH^3 et acide fourni par la volatilisation de ces sels, le coefficient de dissociation sera de 0,5 et par suite aura une même valeur pour tous ces sels à leur point normal d'ébullition :

Composés.	L	t	K
AzH^4Br	43,6	380	0,104
AzH^4I	44,2	350	0,105
AzH^4Cl	42,5	340	0,104
AzH^4S^2	23	50	0,105
AzH^4Cy	20,5	25	0,103

On voit que la valeur de K est sensiblement uniforme avec une valeur moyenne de 0,104.

On peut chercher à la rapprocher de celle des vaporisations ou dissociations simples, en remarquant que s'il n'y a dans le mélange gazeux ni ammoniacque, ni acide en excès, on peut appliquer la formule

$$0,002 \log P + \frac{L_1}{T} = K_1.$$

En exprimant p et p' en fonction de P, l'équation propre aux sels ammoniacaux devient

$$0,002 \log \left(\frac{P}{2} \right)^2 + \frac{L}{T} = K;$$

mais $L = 2L_1$; il vient donc, en faisant cette substitution et divisant par 2,

$$0,002 \log P + \frac{L_1}{T} = \frac{K}{2} + 0,002 \log 2 = K_1,$$

d'où

$$K_1 = \frac{K}{2} + 0,0014 = 0,0534,$$

valeur différente, sans pourtant s'en écarter énormément, de 0,0406 trouvé pour la vaporisation simple.

Cette température de dissociation des sels ammoniacaux sous la pression atmosphérique diffère de celle de

leur vaporisation simple, qui doit exister bien que nous ne puissions l'observer. Mais de ces deux phénomènes nous ne pouvons observer que celui qui se produit à la température la plus basse. Avec d'autres corps, le bromhydrate d'amylène, le perchlorure de phosphore, on peut seulement observer le point d'ébullition normal, la dissociation ne commençant à se produire qu'à une température plus élevée.

Ces différences peuvent se rattacher aux chaleurs latentes de dissociation et de vaporisation.

Reprenons l'exemple du bromhydrate d'amylène en rapportant les calculs à une molécule.

La vaporisation normale doit être donnée par la formule :

$$0,002 \log P + \frac{L}{T} = K.$$

La vaporisation dans la période de dissociation sensiblement totale serait donnée par :

$$0,002 \log P' + \frac{\frac{1}{2} L'}{T'} = K'.$$

Si nous voulons comparer les deux points d'ébullition sous la pression atmosphérique, nous aurons :

$$\frac{L}{T} - \frac{\frac{1}{2} L'}{T'} = K - K'.$$

Si $K - K'$ était rigoureusement nul, le signe de la différence $T - T'$ serait le même que celui de $2L - L'$. La chaleur de dissociation devrait donc être supérieure au double de celle de volatilisation pour que le point d'ébullition normale puisse être observé. Dans les sels ammoniacaux où on ne peut l'observer on est conduit à penser que cette condition n'est pas remplie. Le coefficient $1/2$ qui figure ici est le rapport du volume de la vapeur dissociée à la vapeur non dissociée. J'ai admis que AzH^+Cl , qui donne deux molécules de gaz dissociés, n'en

donne qu'une de vapeur comme le fait le bromhydrate d'amylène.

Les considérations que je viens de développer ici ont seulement pour but de montrer que, de même que les coefficients de l'équation différentielle d'équilibre présentent des relations très simples, ceux de la même équation intégrée doivent satisfaire à des relations semblables. Mais je n'ai pas la prétention d'avoir fait connaître ces relations. La loi approchée que j'ai indiquée est tout à fait insuffisante pour les applications ; à peine permet-elle de prévoir, à une centaine de degrés près, la température de dissociation d'un composé. Il n'est pas possible d'ailleurs de trouver une loi exacte en se contentant de l'équation approchée dont je me suis servi :

$$0,002 \log P + \frac{L}{T} = K,$$

ou

$$0,002 \log \frac{P}{T} + \frac{L'}{T} = K',$$

dans laquelle on suppose L constante ; elle ne saurait être appliquée dans un intervalle de plus d'une centaine de degrés. Il faut changer la constante K à mesure que la température varie et l'on a ainsi une série de courbes tangentes à la courbe réelle d'équilibre qui est leur enveloppe. Il devient bien évident qu'on ne peut espérer trouver une loi quelconque pour une semblable constante qui varie d'une façon continue. Pour tenir compte de la variation de L avec la température, il faut compléter ces équations par un terme convenable :

$$0,002 \log \frac{P}{T} + \frac{L'}{T} - \int \frac{dL'}{dT} \cdot \frac{dT}{T} = K.$$

Le terme $\frac{dL'}{dT}$ n'est autre chose que la différence $c - c'$ des chaleurs spécifiques à volume constant des corps en réaction. Cette équation, déjà très approchée, n'est pas

encore rigoureuse, car on a admis la loi de Mariotte et négligé le volume des corps solides ou liquides. Elle présente une approximation bien suffisante pour les pressions inférieures à 10 atmosphères. Au delà, il faut compléter la loi de Mariotte par un covolume a et tenir compte du volume V des solides. On a alors l'équation :

$$0,002 \log \frac{P}{T} - (a + V) \frac{P}{T} + \frac{L'}{T} - \int \frac{dL'}{dT} \cdot \frac{dT}{T} = K,$$

qui paraît devoir convenir jusqu'aux densités gazeuses correspondant à des pressions de 100 atmosphères à la température ordinaire.

Enfin, si l'on voulait aller plus loin, jusqu'au point critique des vapeurs, il faudrait une formule plus complexe encore, qu'il serait facile d'établir en partant de l'équation caractéristique des vapeurs de Clausius.

Ce n'est qu'avec cette formule complète que l'on peut espérer trouver pour K des lois exactes, ou définir certaines limites pour les intégrales des différents termes du premier membre telles que K reste nul.

Il semble, en effet, bien vraisemblable *a priori* que ces limites pourront être très éloignées de celles qui correspondent aux conditions normales de pression et de température sous lesquelles nous opérons habituellement, se rapprocher, par exemple, du zéro absolu, des pressions infiniment petites ou infiniment grandes, etc. Pour citer un exemple, il semble bien, d'après ce que l'on sait des vapeurs, qu'au point critique où la vapeur et le liquide se confondent, l'équation d'équilibre doit tendre vers la forme d'une identité $0 = 0$. Cela permettrait de déterminer K si l'on pouvait intégrer l'équation des tensions de vapeur entre les températures actuelles et le point critique. Ce n'est qu'avec une équation rigoureusement exacte que l'on pourrait tenter un semblable calcul.

CHAPITRE XII.

RÉSUMÉ.

Arrivé au terme de cette étude, je crois devoir résumer les résultats obtenus sur les équilibres chimiques, mais auparavant je vais chercher à préciser la place qu'occupe dans la chimie cette branche de la science.

Pour éclairer cette question, je prendrai encore comme terme de comparaison les systèmes purement mécaniques. L'étude de ces derniers peut se diviser en trois parties :

Cinématique,
Dynamique,
Résistances passives,

que l'on retrouve identiques dans les systèmes chimiques.

Le premier objet des études chimiques est l'étude des combinaisons chimiques indépendamment des circonstances qui amènent leur production, étude des proportions suivant lesquelles les corps se combinent, étude des propriétés des différents corps simples ou composés permettant de les distinguer les uns des autres, étude des phénomènes qui accompagnent les réactions chimiques : dégagement de chaleur et d'électricité. Les lois les plus importantes relatives à cette première partie de la chimie ont été établies au commencement de ce siècle, leur découverte a marqué les débuts de la chimie comme science véritable. C'est d'une façon analogue que la cinématique étudie les déplacements des différents organes, des machines, leurs propriétés générales, le transport du travail mécanique qu'ils peuvent effectuer indépendamment des circonstances qui peuvent les mettre en mouvement. Si, à première vue, il peut sembler y avoir des différences importantes entre ces

parties corrélatives de deux sciences voisines, c'est que, pouvant construire les organes des machines et les varier à l'infini, nous avons pour leur étude des facilités considérables que nous ne rencontrons pas en chimie. Il faut imaginer, par la pensée, un sauvage intelligent tombant dans notre monde civilisé et étudiant les machines qu'il y rencontre, locomotives, roues hydrauliques, sans pouvoir en construire de nouvelles ni modifier les anciennes. C'est là notre situation vis-à-vis des corps naturels, véritables machines dont nous pouvons seulement observer les déformations normales, sans les modifier par l'expérimentation.

Le second objet de la chimie est l'étude des circonstances qui amènent les déformations, les transformations réciproques des corps en présence, déformations dont l'étude particulière a dû, bien entendu, être faite antérieurement, de même que l'étude dynamique du mouvement d'une machine doit être précédée de l'étude cinématique de ses organes. Les lois relatives aux proportions des corps qui entrent en réaction établissent entre les déplacements chimiques des divers corps en présence, des liaisons semblables à celles qui existent entre les divers organes d'une machine reliée par des articulations, engrenages de forme déterminée et invariable. Nous n'avons pas besoin cependant, pour étudier le mouvement d'une machine, d'avoir une connaissance complète de ses organes, de savoir s'ils sont en bois ou en fer, si les transmissions se font par engrenages ou par courroies. Il nous suffit de connaître la grandeur des déplacements correspondants des diverses parties de la machine compatibles avec les liaisons. De même pour les études de dynamique chimique, nous n'avons pas besoin de connaître toutes les propriétés des corps en présence, il nous suffit de connaître les changements de volume, dégagement d'électricité et de chaleur, compati-

bles avec les liaisons du système, c'est-à-dire correspondant à une réaction chimique déterminée.

En chimie comme en mécanique, l'étude du mouvement, de la déformation d'un système, peut être ramenée à l'étude de l'équilibre. Tout système hors d'équilibre se déplace pour arriver à une position d'équilibre stable. Connaissant les conditions de l'équilibre, nous pouvons prévoir immédiatement le sens du déplacement d'un système quelconque.

C'est cette branche de la chimie qui a fait l'objet exclusif du présent mémoire.

La troisième partie, qui a trait aux résistances passives, ne présente en mécanique qu'une importance tout à fait secondaire, parce que, connaissant les lois qui régissent ces résistances, nous nous arrangeons dans nos machines pour les faire disparaître à peu près complètement. Dans les systèmes chimiques que nous devons prendre comme nous les trouvons, ces résistances jouent un rôle considérable, la connaissance exacte de leurs lois présenterait une importance très grande. Les résistances passives se manifestent par l'impossibilité où se trouvent certains systèmes hors d'équilibre de se rapprocher de leurs positions d'équilibre stable. Elles se distinguent des conditions influant sur l'équilibre, des facteurs de l'équilibre ou forces, en ce qu'elles s'opposent également au déplacement dans tous les sens comme le fait le frottement, ne déterminent jamais de mouvement dans aucune direction. Les résistances passives sont le plus grand obstacle que nous rencontrions dans la production des réactions chimiques déterminées, la découverte des lois qui les régissent est peut-être le plus grand pas qui reste à faire dans la chimie ; la connaissance de ces lois permettrait, sinon d'annuler ces résistances passives, au moins de les tourner dans tous les cas par des artifices convenables.

Par l'importance si grande des quelques procédés em-

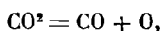
piriques que nous possédons actuellement pour échapper à l'influence de ces résistances passives, on peut prévoir le champ immense ouvert à la chimie du jour où nous aurons une connaissance des lois de ces phénomènes aussi complète que celle que nous avons des lois du frottement. Les procédés empiriques employés actuellement :

Élévation de température,
Lumière,
Action de présence,
Germes organisés,

ont été indiqués par des recherches faites au hasard, des tâtonnements qui exigent un travail énorme pour n'arriver parfois à aucun résultat; qu'il nous suffise de rappeler les tentatives sans nombre de synthèses organiques restées infructueuses.

Revenant maintenant à l'objet spécial de ce mémoire, l'équilibre chimique, je vais rappeler rapidement les résultats acquis.

Un système chimique renfermant des corps correspondant aux deux états opposés d'une même réaction, par exemple un mélange CO^2 , CO et O renfermant les corps CO^2 d'une part, CO et O de l'autre, correspondant aux deux états opposés de la réaction

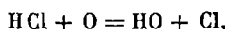


est dit en équilibre par rapport à cette réaction chimique lorsqu'il ne peut éprouver de déformation chimique, c'est-à-dire voir varier les proportions relatives des corps en présence par le fait de l'accroissement dans un sens ou dans l'autre de la réaction chimique considérée, que par suite des variations de certaines conditions, et de plus qu'il revient à son état primitif lorsque les conditions

qui ont varié reviennent à leur état primitif. En un mot, un système est dit en équilibre que lorsqu'il ne peut éprouver que des déformations réversibles.

A chaque réaction dont un système chimique peut être le siège, correspond un état d'équilibre particulier. Dire qu'un système est en équilibre doit être considéré comme une expression dénuée de sens tant que l'on n'a pas spécifié par rapport à quelle réaction on considère l'équilibre. Pratiquement, on se dispense généralement de le faire, parce que dans la plupart des cas il n'y a pas d'équivoque possible au sujet de la réaction que l'on considère.

La réversibilité, caractère nécessaire de l'équilibre, est souvent masquée par les résistances passives qui s'opposent à toute déformation dans une direction quelconque. C'est le cas du système



qui vers 400 degrés n'éprouve encore aucune transformation, quelle que soit la composition initiale du mélange. On peut, dans certains cas, tourner cette difficulté, en faisant intervenir une action de présence qui rende possible les transformations chimiques du système. Les actions de présence n'ont aucune influence sur l'état d'équilibre d'un système.

Les conditions qui influent sur l'état d'équilibre d'un système, et que j'ai appelé les *facteurs* de l'équilibre, sont :

Facteurs externes :

Pression.
Température.
Force électromotrice.

Facteurs internes :

État chimique	} des corps en présence.
État physique	
Condensation	

Le sens de la déformation d'un système produit par la variation d'un des facteurs de l'équilibre est défini par la loi suivante de réciprocité, que j'ai proposé d'appeler *loi d'opposition de l'action à la réaction* :

Toute variation d'un facteur de l'équilibre amène une transformation du système qui tend à faire éprouver au facteur considéré une variation de signe contraire à celle qu'on lui a communiquée.

C'est-à-dire que toute élévation de température provoque une réaction avec absorption de chaleur, toute élévation de pression une réaction avec diminution de volume, de même pour la force électromotrice. C'est le cas de la fusion, de la volatilisation de tous les corps, des transformations dimorphiques de l'iodure d'argent, de la boracite, de la dissociation du carbonate de chaux, de l'acide carbonique, de la solubilité des sels ; cette dernière croît ou décroît avec la température suivant le signe de la chaleur de dissolution. Toutes les fois que l'on voit une réaction chimique amenée par une élévation de température se produire avec un dégagement de chaleur, on peut être assuré qu'elle n'est pas réversible dans les conditions où elle s'est produite. On se trouve en présence d'un système maintenu hors d'équilibre par des résistances passives ; l'élévation de température a seulement, en détruisant ces résistances passives, permis au système de se rapprocher d'un état normal d'équilibre. C'est ainsi que se produit la transformation de certains oxydes métalliques en oxydes cuits, du phosphore blanc en phosphore rouge.

Cette loi d'opposition de l'action à la réaction n'est autre que la condition de stabilité de l'équilibre. Dans le cas où la déformation chimique du système peut se produire sans entraîner de variation d'un ou de plusieurs des facteurs de l'équilibre, on se trouve en présence d'un cas d'équilibre indifférent. C'est-à-dire qu'une variation

infinitement petite du facteur considéré suffit pour entraîner la transformation totale du système. C'est le cas de la fusion, de la volatilisation de l'eau, de la dissociation du carbonate de chaux, de l'électrolyse des sels à température constante. Une variation infinitement petite de la pression, de la force électromotrice, provoque une réaction complète.

En faisant varier simultanément plusieurs des facteurs de l'équilibre, on peut compenser leur action mutuelle de façon à ce que le système n'éprouve aucune déformation. Les deux principes de la thermodynamique montrent que la relation entre les variations simultanées des facteurs de l'équilibre correspondant à une déformation nulle est donnée par l'équation différentielle

$$\alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

dans laquelle α , β , γ représentent les quantités d'énergie gagnées par le système sous forme de chaleur, électricité et travail dans une même transformation effectuée à température, pression et force électromotrice constantes.

Pour intégrer cette équation, il faut demander à l'expérience les relations qui existent entre α , β , γ et les variables indépendantes T , E , P . Pour la compléter, en tenant compte de la condensation relative des corps en présence, il faut également demander à l'expérience les lois qui régissent ces phénomènes. On ne peut alors obtenir que des résultats approchés ne présentant plus les mêmes caractères de rigueur que ceux qui ont été résumés en premier lieu.

On est arrivé ainsi, pour les systèmes gazeux, à la formule

$$0,002 \sum n \log \frac{p}{T} - \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante},$$

en admettant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et

négligeant les volumes des corps qui se séparent à l'état solide ou liquide, et pour les dissolutions à la formule

$$0,002 \sum n_i \log C - \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante.}$$

Dans ces formules, les lettres ont la signification suivante :

L et L', chaleur latente de réaction, à pression et volume constants ;
 n, n', n'' , nombres de molécules entrant simultanément en réaction pour dégager la quantité de chaleur L ;
 p, p' , pressions individuelles des différents gaz ;
 C, C' , concentration des différents corps dissous ;
 i, i' , coefficients proportionnels à l'abaissement moléculaire du point de congélation.

La constante de l'intégration ne peut pas être déterminée d'une façon complète dans l'état actuel de nos connaissances ; mais il est possible d'établir des relations entre les constantes des réactions voisines, en s'appuyant sur une loi expérimentale générale, dite *loi d'équivalence* des systèmes en équilibre et qui s'énonce ainsi :

Deux éléments équivalents dans un système en équilibre, c'est-à-dire qui peuvent se substituer l'un à l'autre sans altérer l'état d'équilibre, seront encore équivalents dans tout autre système où ils pourront se substituer l'un à l'autre, et, de plus, se feront mutuellement équilibre s'ils sont opposables l'un à l'autre.

On peut citer comme exemple l'égalité des tensions de vapeur de l'eau et de la glace au point de fusion ; l'égalité des coefficients de solubilité de deux hydrates d'un sel à leur point de transformation, etc.

C'est cette loi expérimentale qui sert en statique de base à la définition des forces.

Il en résulte pour les phénomènes chimiques que la constante d'une réaction complexe est égale à la somme algébrique des constantes relatives aux réactions simples

de combinaison ou de décomposition dans lesquelles peut être décomposée la réaction complexe.

Il est probable qu'il existe des relations simples entre les constantes des réactions élémentaires, mais ces relations ne sont pas encore connues d'une façon exacte.

TROISIÈME PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

CHAPITRE XIII.

Je me suis, dans ce travail, systématiquement abstenu de formuler aucune hypothèse, non pas que je méconnaisse l'intérêt qu'elles peuvent présenter dans les recherches scientifiques, mais en chimie il a été fait un tel abus d'hypothèses, présentées par leurs auteurs comme autant de vérités évidentes ou démontrées par l'expérience, que leur emploi dans cette science est tombé dans un certain discrédit. Ainsi, craignant d'infirmer les résultats obtenus en les rapprochant des considérations théoriques, même les plus plausibles, j'ai réservé un sujet aussi délicat pour ce dernier chapitre, placé après les conclusions elles-mêmes.

Les hypothèses peuvent jouer un double rôle : servir d'abord à résumer, dans un énoncé simple, des lois expérimentales multiples. Si elles se montrent dans tous les cas d'accord avec les faits, elles finissent par perdre tout caractère hypothétique et par prendre la valeur de véritables lois physiques. C'est à cet état qu'est arrivée aujourd'hui la loi d'Ampère sur l'action mutuelle des courants élémentaires, ou encore le théorème de Carnot

auquel les vérifications expérimentales *a posteriori* ont donné une consécration beaucoup plus effective que les démonstrations directes reposant sur l'impossibilité du mouvement perpétuel. De semblables lois élémentaires permettent à l'esprit d'embrasser d'une façon beaucoup plus nette l'ensemble des faits et contribuent ainsi puissamment au développement de la science.

Les hypothèses peuvent encore servir comme moyen d'investigation en guidant vers des recherches nouvelles, mais à ce point de vue leur efficacité me semble bien moins grande qu'on ne le croit parfois. Les découvertes qu'on leur attribue sont dues le plus souvent uniquement à l'esprit d'observation des savants qui les ont employées; la meilleure preuve en est qu'en dehors des mains des expérimentateurs, les hypothèses les plus exactes sont toujours restées stériles. Les théories relatives aux équilibres chimiques en fournissent, comme je vais le montrer, le meilleur exemple.

Fonction caractéristique de M. Massieu. —

Avant de formuler aucune hypothèse au sujet des équilibres chimiques, je rappellerai brièvement la définition de deux fonctions mathématiques : l'*entropie* de Clausius et la *fonction caractéristique* H' de M. Massieu, qui jouent un grand rôle dans la théorie mécanique de la chaleur; et je montrerai comment les lois établies précédemment peuvent être exprimées au moyen de ces fonctions.

L'entropie S est l'intégrale non définie de l'expression $\frac{dQ}{T}$ qui, d'après le second principe, est une différentielle exacte pour toutes les transformations réversibles :

$$S = \int \frac{dQ}{T}.$$

Il est préférable, pour le sujet qui nous occupe ici, de

mettre cette fonction sous une forme particulière, en prenant comme variables indépendantes les facteurs de l'équilibre P, T, E . On a pour cela :

$$dQ = dU - APdV - A'E dI.$$

En appelant dV et dI , les variations du volume et de la quantité d'électricité correspondant au dégagement de chaleur dQ . D'où l'on tire :

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{T} &= \frac{dU}{T} + \frac{APdV}{T} + \frac{A'E dI}{T} \\ &= d\left(\frac{U}{T}\right) + \frac{UdT}{T^2} + Ad\left(\frac{PV}{T}\right) - AVd\left(\frac{P}{T}\right) + A'd\left(\frac{EI}{T}\right) - A'Td\left(\frac{E}{T}\right). \end{aligned}$$

D'où il vient, pour la valeur de S :

$$S = \frac{U}{T} + \frac{APV}{T} + \frac{A'EI}{T} - \int U d\left(\frac{1}{T}\right) - A \int V d\left(\frac{P}{T}\right) - A' \int I d\left(\frac{E}{T}\right).$$

La fonction caractéristique H' de M. Massieu est par définition :

$$H' = ST - U - APV - A'EI;$$

d'où il vient :

$$H' = -T \left[\int U d\left(\frac{1}{T}\right) + A \int V d\left(\frac{P}{T}\right) + A' \int I d\left(\frac{E}{T}\right) \right].$$

Je rappellerai ici les relations connues, qui permettent d'exprimer U, V, I en fonction de H' . Je les ai seulement généralisées de façon à tenir compte des phénomènes électriques :

$$U = T \frac{dH'}{dT} + P \frac{dH'}{dP} + E \frac{dH'}{dE} - H',$$

$$V = -\frac{1}{A} \frac{dH'}{dP},$$

$$I = -\frac{1}{A'} \frac{dH'}{dE}.$$

Ceci posé, je vais montrer que l'on peut exprimer très simplement au moyen de la fonction H' la condition générale d'équilibre établie pour les systèmes chimiques ho-

mogènes ou hétérogènes, en excluant seulement le cas de mélanges liquides de composition variable :

$$\alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0.$$

Remarquant que l'on a les relations :

$$\begin{aligned}\alpha &= \sum n(U + APV + A'EI), \\ \beta &= -A'EI, \\ \gamma &= -APV,\end{aligned}$$

il vient

$$\sum n \left(\frac{dH'}{dT} dT - \frac{H'}{T} dT + \frac{dH'}{dP} dP + \frac{dH'}{dE} dE \right) = 0;$$

ou, après division par T :

$$\sum n \left(\frac{dH'}{T} - \frac{H'}{T^2} \right) = 0;$$

c'est-à-dire

$$\sum nd \left(\frac{H'}{T} \right) = 0,$$

qui donne par intégration

$$\sum n \frac{H'}{T} = K.$$

La constante K dépend de la constante arbitraire de l'entropie S renfermée dans $\frac{H'}{T}$. On peut disposer arbitrairement de cette constante de façon à annuler K.

L'équation se réduit alors, après multiplication par T, à :

$$\sum nH' = 0 \quad (*);$$

(*) M. Duhem avait déjà indiqué cette relation pour les systèmes présentant une tension fixe de vapeur ou de dissociation : la vaporisation de l'eau, la dissociation du carbonate de chaux, des sels ammoniacaux. La démonstration que j'en donne est beaucoup plus générale, puisqu'elle s'applique à tous les systèmes en équilibre, sous la seule réserve que leur composition reste invariable, et aux systèmes gazeux homogènes sans aucune restriction.

H' et par suite S représentent alors des intégrales parfaitement définies. Je dois dire pourtant qu'il n'est pas absolument démontré que l'on puisse, dans tous les cas, annuler K . On est seulement conduit à l'admettre comme généralisation de la loi d'équivalence qui exige que, pour un cycle fermé de réactions, on ait entre les constantes la relation :

$$K + K' + \dots = 0,$$

condition qui est évidemment satisfaite si toutes ces constantes sont séparément nulles.

On voit donc que, dans tout système en équilibre, la fonction H' rapportée à des quantités équivalentes de matières prises sous les différents états opposés de l'équilibre a la même valeur quel que soit le nombre d'état différents du même corps ou système de corps existant simultanément à l'état d'équilibre.

Ainsi pour les systèmes *glace, eau, vapeur*, à zéro, on aura

$$H'_1 = H'_2 = H'_3.$$

Pour l'iode *solide, vapeur, dissous*, on aura la même égalité.

On remarquera que cette équation d'équilibre présente de grandes analogies avec celles de l'équilibre des systèmes mécaniques. Si l'on appelle m, m', \dots le nombre de molécules des divers composés en présence, on a

$$n = dm,$$

et, par suite, pour l'équation d'équilibre

$$\sum H' dm = 0.$$

Pour les systèmes mécaniques, l'équation générale d'équilibre est

$$\sum F dx = 0,$$

H' et F ne dépendent que de l'état actuel de chacun des corps en présence, dm et dx , au contraire, ne dépendent que des liaisons qui régissent les déplacements compatibles du système. H' est donc la véritable mesure de la force chimique de chaque corps ; c'est une grandeur inhérente au corps et indépendante des conditions dans lesquelles ils se trouve placé. On peut considérer cette force comme la résultante des forces chimiques élémentaires ou facteurs de l'équilibre : pression, température et force électromotrice, de même que la force totale d'un ressort en acier aimanté serait la résultante des trois forces élémentaires : pesanteur, tension élastique et attraction magnétique.

Cherchons maintenant quelles sont les propriétés simples que l'on pourrait attribuer à la matière pour que les lois ci-dessus énoncées en découlent. La vérification progressive de ces propriétés aujourd'hui hypothétiques finira, si elles sont exactes, par leur donner un caractère de certitude aussi grand que celui des deux principes de la thermodynamique.

Principe de Clausius. — Clausius a énoncé, il y a longtemps déjà, l'hypothèse que toutes les transformations non réversibles de la matière qui peuvent se produire amenaient une diminution de l'entropie. C'est-à-dire qu'en passant d'un état à un autre en suivant un trajet non réversible, la somme

$$\int \frac{dQ}{T}$$

était plus petite qu'en suivant un trajet réversible. Cette somme d'ailleurs est la même, d'après le théorème de Carnot, pour tous les trajets réversibles réunissant deux mêmes états du système. Quelques savants semblent admettre que c'est là une loi dont l'exactitude a été défi-

nitivement établie par Clausius. Sa démonstration repose en réalité sur un postulat : *Impossibilité de faire passer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud sans une compensation équivalente*, qui n'est pas évident par lui-même (*) et saurait encore moins être démontré directement par l'expérience. Les conséquences de cette loi vérifiées expérimentalement sont encore très peu nombreuses; on ne peut guère citer que le mélange de gaz à des pressions différentes, le contact de corps à des températures différentes. Avant d'admettre d'une façon définitive son exactitude, il faudra s'appuyer sur un nombre de faits plus considérable. Un grand nombre de calculs et de formules ont néanmoins été édifiés sur cette donnée, mais ils n'ont conduit jusqu'ici, au moins en ce qui concerne la chimie, à aucun résultat pratique un peu important. Cette hypothèse entre les mains des mathématiciens est restée stérile, pourtant elle pouvait conduire à prévoir le principe général d'opposition de l'action et de la réaction auquel nous sommes arrivés, M. Van T'Hoff et moi, par des considérations purement expérimentales.

Considérons un système en équilibre à la température T , échauffons-le à pression constante à la température $T + dT$. Pour rester à l'état d'équilibre, il devra éprouver une transformation chimique dont la chaleur latente de réaction à la température T' sera désignée par L . A la température $T + dT$ cette chaleur de réaction deviendra

$$L - (c_1 - c_2) dT.$$

Faisons décrire au système le cycle non réversible (**):

(*) Bertrand, *Thermodynamique*, p. 266.

(**) Ce raisonnement est la généralisation d'un calcul semblable donné par M. Potier, *Journal de Physique*, février 1886.

- 1° Échauffement sans réaction de T à $T + dT$;
- 2° Réaction à la température $T + dT$;
- 3° Refroidissement sans réaction de $T + dT$ à T ;
- 4° Réaction à la température T .

La variation de l'entropie suivant ce cycle doit être négative, ce qui donne, en appelant ϵ une quantité plus petite que l'unité :

$$\frac{(c_1 - c_2) dT}{T + \epsilon dT} + \frac{L - (c_1 - c_2) dT}{T + dT} - \frac{L}{T} < 0;$$

et, par suite, quand dT tend vers 0 :

$$-\frac{L dT}{T^2} < 0,$$

en négligeant le terme

$$\frac{(c_1 - c_2) (1 - \epsilon) dT^2}{T^2},$$

qui est un infiniment petit du second ordre. Ce qui veut dire que la chaleur de réaction résultant de la transformation amenée par une variation de température est de même signe que cette variation de température, c'est-à-dire que toute élévation de température d'un système en équilibre amène une déformation correspondant à une absorption de chaleur. C'est bien là l'énoncé du principe d'opposition de l'action à la réaction en ce qui concerne la température.

En ce qui concerne la pression et la force électromotrice, le raisonnement serait de tout point semblable, je ne le répète pas. On verrait qu'en tenant compte de la loi de Mariotte les travaux latents de réaction aux pressions P et $P + dP$ s'annulent mutuellement et il ne reste que les différences des travaux de compression à réaction nulle.

Toute cette démonstration peut également être faite d'une façon assez simple en faisant intervenir la fonction H' :

on déduit, en effet, du principe de Clausius la condition

$$H'_1 > H'_2,$$

pour que le système puisse passer de l'état 1 à l'état 2. Il en découle immédiatement les résultats annoncés en mettant la fonction H' sous la forme que je lui ai donnée plus haut et différenciant par rapport à T , P ou E .

Je ferai remarquer que le principe de Clausius, mis sous cette dernière forme, n'est autre que la condition de déplacement des systèmes mécaniques sous l'influence de forces dont la résultante n'est pas nulle

$$F_1 > F_2.$$

Un corps soumis à l'action de deux forces opposées et inégales se déplace dans le sens de la plus grande. C'est donc une analogie de plus entre la fonction H' et les forces mécaniques.

L'exactitude incontestable de la loi générale de l'opposition de l'action et de la réaction donne donc une vérification nouvelle et importante du principe de Clausius. Il faut remarquer cependant que la vérification ne porte en réalité que sur des cycles comprenant deux transformations irréversibles égales et de signes contraires. Il en était de même dans les phénomènes rappelés plus haut; à la détente, au refroidissement irréversibles correspondaient une compression, un échauffement également irréversibles.

Principe de Gibbs. — Une seconde hypothèse, applicable aux équilibres chimiques, a été proposée par M. Gibbs il y a quinze ans. Elle est la suivante :

L'entropie d'un mélange gazeux à l'état de transformation chimique est la somme des entropies des gaz constituants. Lorsqu'on considère un mélange gazeux de composition invariable, ce principe peut être démontré en s'appuyant sur les lois expérimentales du mélange

des gaz. Mais dès que les rapports des masses en présence varient par le fait de réactions chimiques, il n'y a plus aucune démonstration possible ni rigoureuse, ni seulement approximative. Le principe en question n'est plus qu'une hypothèse absolument arbitraire. Pour justifier son emploi, il faut établir que les conséquences qui en découlent sont dans tous les cas conformes aux résultats de l'expérience.

L'hypothèse de M. Gibbs, appliquée aux mélanges gazeux, donne, par un calcul très simple, la loi complète de l'équilibre de semblables systèmes.

Appelons S l'entropie du mélange, $S_1, S_2 \dots$ celles des gaz constituants rapportés aux poids moléculaires et $m_1, m_2 \dots$ les nombres des poids moléculaires constituant actuellement le mélange. Nous aurons la relation

$$S = \sum m.S_1.$$

Une variation quelconque de pression et de température du mélange primitivement en équilibre amènera une transformation chimique. La variation de l'entropie correspondante sera

$$dS = \sum m.dS_1 + \sum S_1.dm.$$

La quantité de chaleur mise en jeu provient tant de la chaleur de réaction que du travail de détente et de la variation de température. Pour éliminer ces deux dernières faisons éprouver au même mélange les mêmes variations de pression et de température en supposant qu'il n'y ait pas de réaction chimique. La variation correspondante de l'entropie sera

$$d_1 S = \sum m dS_1.$$

Retranchant membre à membre, il vient

$$dS - d_1 S = \sum S_1.dm,$$

en observant que l'on a

$$dS - d_1 S = \frac{L}{T},$$

L étant la chaleur latente de réaction à pression et température constantes.

Appelant $n, n' \dots$ le nombre de molécules entrant simultanément en réaction qui représentent précisément dm, dm' , et remarquant que l'on a

$$L = \sum n U + A \sum n P V,$$

il vient, en mettant l'entropie sous la forme que j'ai donnée antérieurement :

$$\sum n \int U d\left(\frac{1}{T}\right) + A \sum \int V d\left(\frac{P}{T}\right) = 0,$$

c'est-à-dire

$$\sum n H' = 0.$$

Dans l'équation ci-dessus $\sum n \cdot U$ n'est autre chose que la chaleur latente L' de réaction à volume constant, on retombe donc bien ainsi sur la formule précédemment obtenue. Pour pouvoir l'intégrer, il faut connaître l'expression de V et de U en fonction de $\frac{P}{T}$ et de $\frac{1}{T}$.

La formule caractéristique de Clausius pour les gaz et vapeurs donne entre V, P et T la relation :

$$P = \frac{RT}{V - \alpha} + \frac{f(T)}{(V + \beta)^2},$$

d'où l'on peut tirer aisément $d\left(\frac{P}{T}\right)$ en fonction de V et substituer dans l'équation d'équilibre, à condition de prendre V comme variable indépendante. Mais l'on ne connaît pas l'expression correspondante de U ; le calcul

ne peut donc pas être poussé plus loin d'une façon complètement rigoureuse.

Dans la plupart des cas, le terme $\frac{f(T)}{(V + \beta)^2}$ est assez petit pour pouvoir être négligé. On a alors :

$$V = R \frac{T}{P} + \alpha.$$

Dans ce cas, on démontre aisément (*) que U est indépendant de V, c'est-à-dire

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T c dT.$$

L'équation d'équilibre devient alors :

$$AR \sum n \log \frac{P}{T} + A \sum n \alpha \frac{P}{T} + \sum n \int U d\left(\frac{1}{T}\right) = K,$$

le second terme en α étant négligeable pour les gaz parfaits qui suivent la loi de Mariotte.

Cette formule repose à la fois sur le théorème de Carnot et sur le principe de Gibbs; l'intervention de ce dernier se fait exclusivement sentir sur la loi de l'équilibre isotherme que l'on peut aisément déduire de la formule générale.

Remarquant qu'à température constante on a, en considérant l'énergie interne comme indépendante de la pression :

$$\sum \frac{nT}{A} \int U d\left(\frac{1}{T}\right) = \text{constante},$$

il vient définitivement pour la condition d'équilibre isotherme

$$\sum n \int V dP = \text{constante},$$

(*) Bertrand, *Thermodynamique*, p. 148.

qui donne pour les gaz parfaits, en remarquant que $\frac{PV}{T} = \text{constante}$:

$$\sum n \log P = \text{constante},$$

ou

$$P^n P'^n \dots = \text{constante},$$

ce qui est bien la loi de l'équilibre isotherme établie par l'expérience.

Il y aura sans doute moyen d'étendre la même hypothèse aux mélanges liquides en attribuant à chaque corps une pression et une énergie individuelles fictives dont les sommes devront être égales à la pression et à l'énergie totales des mélanges. Ces pressions et ces énergies pourraient peut-être s'exprimer en fonction de la condensation seule de chacun des corps. On aurait ainsi la solution générale des problèmes d'équilibre chimique, à la constante près que renferme H' . Enfin, il existe bien vraisemblablement, comme je l'ai fait voir plus haut, des lois simples relatives à cette constante d'intégration, mais c'est à peine, dans l'état actuel, si l'on peut en entrevoir la nature ; je ne hasarderai à ce sujet aucune hypothèse.

On remarquera que, dans ce cas encore, pour déduire de l'hypothèse de Gibbs toutes les conséquences mathématiques qui en découlent, il a fallu l'intervention de l'expérience. C'est elle seule qui a indiqué la place importante qu'il fallait donner dans les formules aux chaleurs latentes de réaction. M. Gibbs et après lui M. Duhem (*)

(*) M. Duhem a formulé récemment une réclamation de priorité au sujet de la formule d'équilibre des systèmes gazeux. Il soutient que cette formule telle que je l'ai donnée, après M. van T'Hoff, en faisant intervenir les chaleurs latentes de réaction découle immédiatement de celle qu'il a donnée après M. Gibbs, et que j'ai reproduite plus haut. Je ne saurais admettre cette

étaient arrivés par des calculs très pénibles à une formule :

$$\sum n \log P = N' - P' \log T - \frac{M}{T}$$

applicable seulement aux gaz parfaits, N' , P' , M étant trois constantes dont l'expression développée était trop complexe pour se prêter à une détermination directe. Une semblable formule n'était donc, au moins en ce qui concerne la température, susceptible d'aucune vérification expérimentale.

prétention, car M. Duhem n'a fait intervenir dans ses formules les chaleurs latentes que dans le cas de réactions sans changement de volume, et encore n'y est-il arrivé qu'en étendant aux gaz et vapeurs la loi de Dulong et Petit (Duhem, *Potentiel thermodynamique*, p. 44 à 98).

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION	5
<i>Historique.</i>	6
<i>Applications pratiques.</i>	11
<i>Division du travail.</i>	13
<i>Unités de mesure.</i>	14

PREMIÈRE PARTIE.

LOIS RIGOUREUSES DE L'ÉQUILIBRE

CHAP. I ^{er} . DE L'ÉQUILIBRE EN GÉNÉRAL	15
<i>Nature des phénomènes chimiques.</i>	15
<i>Nature de l'équilibre; réversibilité.</i>	19
<i>Équilibres complexes.</i>	27
<i>Des variétés de l'équilibre.</i>	28
<i>Objet d'une étude sur les équilibres.</i>	31
<i>Liaisons des systèmes en équilibre.</i>	32
CHAP. II. FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE	33
GÉNÉRALITÉS.	33
FACTEURS EXTERNES	34
<i>Chaleur.</i>	34
<i>Température.</i>	34
<i>Lumière.</i>	34
<i>Électricité.</i>	36
<i>Force électromotrice.</i>	36
<i>Magnétisme.</i>	36
<i>Travail.</i>	37
<i>Pression.</i>	37
<i>Condensation superficielle.</i>	37

228 RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

	Pages
FACTEURS INTERNES	38
<i>Nature chimique</i>	38
<i>État physique</i>	38
<i>Condensation</i>	39
ACTIONS DE PRÉSENCE	43
FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE ET FORCES MÉCANIQUES.	46
CHAP. III. LOI D'OPPOSITION DE LA RÉACTION A L'ACTION.	48
<i>Température</i>	49
<i>Force électromotrice</i>	55
<i>Pression</i>	56
<i>Condensation</i>	57
CHAP. IV. LOI DE L'ÉQUIVALENCE.	59
CHAP. V. LOIS NUMÉRIQUES DE L'ÉQUILIBRE	69
<i>Existence de lois numériques</i>	69
<i>Continuité de la fonction d'équilibre</i>	70
<i>Application de la thermodynamique</i>	71
Historique.	73
Condition d'équilibre à déformation nulle	75
Application de la formule.	78
Formule des piles d'Helmholtz	84
Analogie avec la formule du travail virtuel.	87

DEUXIÈME PARTIE.

LOIS APPROCHÉES DE L'ÉQUILIBRE.	88
CHAP. VI. INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE D'É- QUILIBRE.	90
<i>Lois de Mariotte et de Gay-Lussac</i>	91
CHAP. VII. ÉQUILIBRE ISOTHERME INDIFFÉRENT	94
<i>Systèmes totalement hétérogènes</i>	96
<i>Systèmes partiellement homogènes</i>	97
<i>Dissociation de CaO, CO²</i>	98
<i>Extension illégitime de la loi des tensions fixes de dissociation</i>	100

	Pages
CHAP. VIII. ÉQUILIBRE ISOTHERME DANS LES SYSTÈMES GAZEUX.	104
<i>Dissolution des gaz.</i>	104
<i>Tensions de vapeur des solutions salines</i>	106
<i>Condensation des gaz et des vapeurs par les corps poreux.</i>	107
<i>Systèmes gazeux homogènes.</i>	108
Bromhydrate d'amylène.	111
Acide carbonique.	119
Hydrate de chlore.	124
Bicarbonate d'ammoniaque.	128
<i>Tension de vapeur d'un mélange de liquides.</i>	129
CHAP. IX. ÉQUILIBRE ISOTHERME DES SYSTÈMES LIQUIDES .	133
<i>Nature de la dissolution</i>	133
<i>Dissolution des corps solides.</i>	138
Forme des courbes de solubilité	142
<i>Équilibre dans les dissolutions.</i>	147
Sulfate de mercure.	149
Sulfates insolubles et carbonates alcalins	150
Action des acides sur les sulfures	152
CHAP. X. ÉQUILIBRES COMPLEXES.	155
<i>Systèmes hétérogènes.</i>	156
Hydrate de chlore.	159
Solubilité des hydrates salins.	162
Décomposition des sels par l'eau.	166
Formation des précipités.	167
<i>Systèmes homogènes</i>	174
Vaporisation des sels d' AzH^3	174
Dissolution des sels.	177
CHAP. XI. CONSTANCE D'INTÉGRATION.	182
<i>Application de la loi générale d'équivalence</i>	185
<i>Tensions de vapeur</i>	187
<i>Tensions de dissociation.</i>	192
Dissociation de l'oxyde d'argent	195
Travail maximum.	198
<i>Dissociation des systèmes homogènes</i>	199
CHAP. XII. RÉSUMÉ.	205

TROISIÈME PARTIE.

	Pages
CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.	213
CHAP. XIII.	213
<i>Fonction caractéristique de M. Massieu.</i>	<i>214</i>
<i>Principe de Clausius.</i>	<i>218</i>
<i>Principe de Gibbs.</i>	<i>221</i>
