La thermodynamique des solutions

E. Darmois

▶ **To cite this version:**

E. Darmois. La thermodynamique des solutions. Journal de Physique et le Radium, 1943, 4 (7), pp.129-142. 10.1051/jphysrad:0194300407012900 . jpa-00233838

HAL Id: jpa-00233838
https://hal.science/jpa-00233838

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SÉRIE VIII. — TOME IV. N° 7. JUILLET 1943.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

Par E. DARMOIS.

Sommaire. — On rappelle les différentes définitions de la concentration, en insistant sur le rapport molaire. Les applications de la thermodynamique aux solutions doivent viser des buts pratiques. C'est pourquoi l'exposé utilise les conceptions de G. N. Lewis qui ont fait leurs preuves. L'enthalpie, l'énergie libre, la fugacité sont définies. La fugacité partielle d'un composant en solution remplace le potentiel chimique de Gibbs. L'équation de Duhem-Margules permet de présenter simplement la loi tonométrique de Raoult que tous les physicochimistes sérieux regardent actuellement comme la loi fondamentale de la théorie des solutions; elle permet de définir la *solution idéale*. On rappelle comment les lois des solutions diluées peuvent se démontrer simplement à partir d'une hypothèse très simple. Dès que la solution n'est plus infiniment diluée, il faut faire intervenir la notion d'activité. On la définit, ainsi que le coefficient d'activité. Comme exemples pratiques d'utilisation des quantités partielles de Lewis, on traite des questions de « volume en solution » et de chaleurs de dissolution. On donne enfin quelques détails sur les *solutions régulières*, généralisation des solutions idéales.

Introduction.

Le phénomène de la dissolution est un de ceux qui ont le plus intrigué les chimistes de tous les temps. Conformément à un adage célèbre, les alchimistes croyaient que les corps ne réagissent qu'une fois dissous. Ils ont même cru un moment à l'existence d'un dissolvant universel (Alkahest); la recherche de ce dissolvant n'a pas abouti; mais c'est en le cherchant qu'ils ont trouvé par exemple les grands acides minéraux, dissolvants des métaux.

Le problème de la recherche des solvants a conservé toute son importance à l'heure actuelle, même pour des buts simplement pratiques, comme les séparations par dissolution fractionnée, la mise en solution des nombreux produits synthétiques actuellement employés comme revêtements, etc. Nous avons l'intention d'indiquer quelques-uns des résultats obtenus dans la recherche des règles permettant de prévoir quels dissolvants il faudra employer pour un produit donné et en même temps de prévoir la solubilité. Pour la recherche de ces règles de solubilité, la loi de Raoult est d'un grand secours, d'où la nécessité de la présenter de nouveau et plus généralement de revenir sur la thermodynamique des solutions.

A. Généralités.

QU'EST-CE QU'UNE SOLUTION ? — Bien que les divers auteurs diffèrent beaucoup d'opinion sur la définition d'une solution, il semble qu'on puisse s'accorder sur la suivante : la dispersion d'un « corps dissous » dans un milieu convenable, le « solvant ». Nous aurons l'occasion de revenir sur la nature des particules ultimes du corps dissous.

Nous appellerons comme d'usage, *composants* d'une solution les substances pures à l'aide desquelles elle pourra être préparée. Il pourra y avoir quelque ambiguïté dans le choix des composants; par exemple une solution d'acide sulfurique dans l'eau peut se préparer, soit avec SO_3 et H_2O, soit avec SO_4H_2 et H_2O, soit même avec les trois substances. Il sera toujours possible de réduire le nombre des composants au minimum, ici à deux; la solution est *binaire*.

Les propriétés d'une solution dépendront, en outre de la pression et de la température, de sa composition, ou comme on dit la plupart du temps pour une solution binaire, de sa *concentration*.

Rappelons que, à une température donnée, la concentration du corps dissous ne peut dépasser une certaine valeur qui correspond à la solution *saturée*. Les solutions de concentration inférieure sont dites non saturées.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:0194300407012900

DÉFINITION DE LA CONCENTRATION. — Pour définir la concentration d'une solution on emploie concurremment plusieurs procédés.

Le *titre* est le nombre de grammes du corps dissous pour 1 (ou 100) g de mélange. Cette notation a l'avantage d'être symétrique pour le solvant et le corps dissous et d'être en outre indépendante de la température.

La concentration en volume est très usitée en titrimétrie, en polarimétrie; elle désigne le nombre de grammes de corps dissous contenus dans un certain volume de solution (1 dl en polarimétrie). En titrimétrie, on donne plutôt le nombre de molécules-grammes [*moles* (1)] contenues dans 1 l de solution. Cette notation particularise le corps dissous; elle dépend de la température; la solution se dilate quand T augmente et sa teneur par litre diminue.

La *molarité* désigne le nombre de moles du corps dissous mélangées à 1000 g de solvant, notation indépendante de T.

Le rapport molaire nous sera beaucoup plus utile. Si n_1 moles du composant n° 1 sont mélangées à n_2 moles du composant n° 2, on appelle rapports molaires des deux composants les deux fractions $x_1 = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)}$ et $x_2 = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)}$. On a évidemment $x_1 + x_2 = 1$. Cette notation est symétrique pour les deux composants; elle est aussi indépendante de T. De plus si le nombre des composants est supérieur à deux, elle se généralise immédiatement.

A quelle notation donner la préférence? Pour des raisons simplement pratiques, il n'est pas indifférent d'employer l'un ou l'autre procédé. Dans les comparaisons de solubilité, un solvant apparaît meilleur ou plus mauvais qu'un autre suivant que l'on compare les solubilités suivant tel ou tel mode. Les chiffres suivants sont relatifs à la solubilité, à 25° C, du soufre dans le benzène et le toluène (concentration de la solution saturée)

	Grammes		Mol.
	pour 100.	par litre.	pour 100.
C_6H_6	2,07	18,5	0,641
C_7H_8	2,02	17,8	0,735

Suivant que l'on emploie un procédé d'évaluation ou l'autre, l'ordre des solvants peut se trouver inversé.

Une remarque s'impose à propos de tous les procédés qui utilisent les moles des composants. Quel poids moléculaire faut-il employer pour les composants en solution? Nous prendrons toujours le P. M. chimique; autrement dit nos notations ne préjugent absolument rien au sujet de l'état moléculaire des composants.

Dans beaucoup de cas, il est d'autre part difficile de faire la distinction entre le solvant et le corps dissous. C'est déjà le cas pour les couples de liquides qui se mélangent en toute proportion comme l'eau et l'alcool. Pour les solutions d'un solide, il peut sembler que le corps dissous est le corps qui se dépose quand on refroidit la solution. Mais si l'on considère par exemple une solution de NO_3Ag dans l'eau, c'est celle-ci qui cristallise quand on refroidit une solution étendue; c'est au contraire le nitrate qui se dépose avec une solution concentrée. Pour cette raison, à cause aussi de la symétrie des notations, on donne de plus en plus la préférence aux procédés qui font jouer un rôle symétrique aux différents composants de la solution.

ÉTAT DU CORPS DISSOUS EN SOLUTION. — Dans la théorie de van't Hoff [1], le solvant ne joue aucun rôle; on considère la pression osmotique comme exercée par le corps dissous, vaporisé en quelque sorte dans l'espace vide offert par le solvant. Il ne faut pas en conclure que le corps dissous est à l'état gazeux dans la solution. Dans cette hypothèse en effet, la chaleur de dissolution devrait être égale à la chaleur de vaporisation pour un corps dissous liquide et à celle de sublimation pour un corps dissous solide. Or, quand la solution est « idéale » (*voir* plus loin) la chaleur de dissolution d'un liquide est nulle, celle d'un solide égale à la chaleur de fusion. Par exemple, la chaleur de fusion de la naphtaline est 36,7 cal/g; suivent quelques chaleurs de dissolution pour divers solvants : benzène 34,5; éther 37,9; alcool 36,5; acétone 34,1; aniline 36,9. Il résulte de ces chiffres que *le corps dissous est à l'état liquide dans la solution*, comme le solvant; ses molécules sont dispersées et possèdent l'état d'agitation correspondant à l'état liquide. Ces remarques montrent une fois de plus le rôle analogue du corps dissous et du solvant; elles justifieraient un résumé préalable de nos connaissances sur l'état liquide. Nous renverrons le lecteur à notre ouvrage récent sur cette question [2].

B. Fonctions thermodynamiques. Fugacité.

Pendant assez longtemps, on s'est contenté de la théorie de van't Hoff; actuellement cette théorie joue un rôle de plus en plus effacé et il devient tout à fait nécessaire, si l'on veut comprendre le mécanisme de la dissolution, de faire intervenir explicitement les forces qui s'exercent entre les différentes molécules en solution. Il est cependant toujours utile, avant d'énoncer les interprétations mécaniques, d'employer la thermodynamique. L'application de la thermodynamique aux solutions n'a pas été aussi heureusement faite par tous les auteurs, et l'on rencontre dans la littérature correspondante un certain nombre d'erreurs. Dès 1907, G. N. Lewis a attiré l'attention sur cette question; nous suivrons d'une façon générale ses méthodes, qui permettent d'arriver à des résultats à la fois pratiques et corrects.

(1) Nous emploierons constamment cette abréviation.

Elles font jouer un rôle important à la fonction thermodynamique, que l'usage universel tend de plus en plus à appeler « énergie libre ». C'est la fonction connue $F = U + pv - TS$ (U, énergie interne; S, entropie) (2). C'est une propriété « extensive »; pour un corps pur donné, F est proportionnelle à la masse; pour un système de corps, les (F) s'ajoutent.

On tend également de plus en plus à désigner la quantité $H = U + pv$ (contenu de chaleur) sous le nom *d'enthalpie.*

On trouvera dans les cours de thermodynamique la démonstration des deux formules :

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p = -S = \frac{(F-H)}{T} \quad (3), \tag{1}$$

$$\left(\frac{dF}{dp}\right)_T = v \quad (v, \text{ volume spécifique}). \tag{2}$$

Ces deux formules s'appliquent pour un corps pur. Nous admettrons aussi que pour un système de corps, la condition générale d'équilibre est le minimum de F; autrement dit, à l'équilibre, F reste inchangée dans toute transformation infiniment petite à T et p constants.

Quand deux phases d'un corps pur sont en contact, comme l'eau et la glace, il y a une valeur de F par unité de masse pour le solide, soit F_s et une pour le liquide, F_l. Si $F_s > F_l$, la glace tend à fondre pour réaliser le minimum de F; Lewis dit que la « tendance à l'échappement » de l'eau est plus grande dans la glace que dans le liquide.

Si l'on fond, sous les conditions d'équilibre, l'unité de masse de glace, F reste inchangée pour l'ensemble, d'après ce qui précède. Or F diminue de F_s pour la glace et augmente de F_l pour l'eau, donc $F_s = F_l$. Cette condition peut remplacer l'invariance de F pour l'équilibre; d'une façon générale, si plusieurs phases d'un corps pur sont au contact, la condition d'équilibre est l'égalité de l'énergie libre par unité de masse dans chaque phase.

Si l'une des phases est un gaz parfait, la valeur de F s'écrit, pour 1 mole, $F = RT\,ln\,p + C(T)$. L'emploi de F a un inconvénient; quand $p \to 0$, $F \to -\infty$. Pour remédier à cet inconvénient, Lewis a inventé un autre critère d'équilibre, la fugacité.

La fugacité. — La pression définit F pour la phase gazeuse; p peut donc servir de mesure quantitative de F pour les phases en équilibre avec une vapeur. Mais si cette vapeur ne suit pas la loi des gaz parfaits, la valeur de F donnée ci-dessus ne s'applique plus. Lewis appelle « fugacité » une quantité f liée à l'énergie libre molaire par

$$F = RT\ln f + B(T). \tag{3}$$

A basse pression, f est identique à p pour un gaz. Pour une pression notable, f diffère de p. On peut calculer f pour chaque valeur de p si l'on connaît l'équation d'état du gaz. En combinant (2) et (3), on tire en effet

$$v = RT\left(\frac{d\ln f}{dp}\right)_T. \tag{4}$$

En intégrant (4) entre deux pressions p_0 et p, on a

$$RT\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \int_{p_0}^{p} v\,dp. \tag{5}$$

Si v (p, T) est connu, on calculera f connaissant f_0. On pourra choisir p_0 très faible, pour pouvoir poser $f_0 = p_0$.

Fugacité d'un gaz obéissant a l'équation de van der Waals. — On pose $p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$; on calcule dp en fonction de v et l'on trouve

$$\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \frac{v}{(v-b)} - \frac{v_0}{(v_0-b)} - \ln(v-b) - \ln(v_0-b) - \frac{2a}{vRT} + \frac{2a}{v_0RT}.$$

Si $p_0 \to 0$, $f_0 \to p_0$, $v_0 \to \infty$; on trouve alors

$$\ln f = \ln\frac{RT}{(v-b)} + \frac{b}{(v-b)} - \frac{2a}{vRT}. \tag{6}$$

Formule approchée pour la fugacité d'un gaz. — Il est facile de voir que si $p \to 0$ on peut écrire

$$v = \frac{RT}{p} - \alpha,$$

où α tend vers une valeur constante (4).

On a alors

$$RT\ln\frac{f}{f_0} = \int_{p_0}^{p} v\,dp = RT\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \alpha(p-p_0),$$

ce qui s'écrit, quand $p_0 \to 0$

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT}.$$

Négligeant les termes supérieurs dans $e^{-\frac{\alpha p}{RT}}$, il vient $\frac{pv}{RT} = \frac{f}{p}$, ce qu'on peut écrire

$$f = \frac{p^2}{p_{id}}, \tag{7}$$

où p_{id} est la pression qu'aurait un gaz parfait sous le volume v. Le Tableau I donne, pour CO^2 à 60° C, les valeurs de f calculées par (6) avec $a = 3{,}1 \cdot 10^6$

(2) Les notations et les appellations ne sont malheureusement pas unifiées. Certains auteurs notent F l'énergie utilisable : $U - JTS$, et ils appellent G (fonction de Gibbs) ce que nous notons F et appelons énergie libre.

(3) Nous emploierons constamment la notation $\left(\frac{dz}{dx}\right)_y$, où l'indice y veut dire « à y constant », pour désigner la dérivée partielle de z (x, y) par rapport à x.

(4) $\alpha \to \frac{a}{RT} - b$ d'après l'équation de van der Waals.

et $b = 43{,}0$; à côté sont les valeurs de $\frac{f}{p}$ et celles de $\frac{p}{p_{id}}$.

TABLEAU I.

p (atm).	f.	$\frac{f}{p}$.	$\frac{p}{p_{id}}$.
25.....	23,2	0,928	0,922
50.....	42,8	0,86	0,83
100.....	70,4	0,70	0,51
200.....	91	0,45	0,43
300.....	112	0,37	0,59

A 50 atm la formule approchée n'est fausse que de 4 pour 100. En tout cas, la fugacité est très rapidement différente de la pression.

FUGACITÉ D'UN LIQUIDE. — Elle est égale à celle de sa vapeur saturante. A 25° C le chlore liquide a une pression de vapeur de 7,63 atm. Par (7) on calcule 6,99 pour le gaz; c'est aussi la fugacité du liquide. A 0° C, la pression est 3,66, la fugacité 3,44.

VARIATION DE LA FUGACITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE. — On suppose que l'on compare 1 mole d'une substance dans un état déterminé (énergie libre F) à la même quantité sous forme de gaz parfait à la même température (énergie libre F_0). On a

$$F - F_0 = RT \ln\left(\frac{f}{f_0}\right).$$

On différentie cette équation par rapport à T, p restant constante pour les deux états

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p - \left(\frac{dF_0}{dT}\right) = R \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) + RT\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p - RT\left(\frac{d \ln f_0}{dT}\right)$$

$(f_0 = p_0 = \text{const.})$:

d'autre part

$$\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \frac{(F - F_0)}{RT},$$

d'où

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p - \left(\frac{dF_0}{dT}\right)_p = \frac{F}{T} - \frac{F_0}{T} + RT\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p$$

et enfin d'après :

$$\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p = \frac{(H_0 - H)}{RT^2}. \qquad (8)$$

La quantité $H_0 - H$ est la « chaleur idéale de vaporisation », changement de l'enthalpie de la substance (par mole) quand elle se vaporise dans le vide. La formule s'applique à un solide, à un liquide et même à la détente d'un gaz.

ÉNERGIE LIBRE PARTIELLE MOLAIRE D'UN CONSTITUANT DANS UNE SOLUTION. — On définit cette quantité pour le composant n° 1 par la formule

$$\bar{F}_1 = \left(\frac{dF}{dn_1}\right)_{n_2, n_3, \ldots},$$

où F est l'énergie libre totale du mélange qui contient n_1 moles du n° 1, n_2 du n° 2, etc. Les $(\bar{F}_1)$ dépendent de p, T, et de la composition du mélange c'est-à-dire des (n).

Considérons une grande quantité d'un mélange de cette composition; ajoutons-lui n_1 moles du n° 1; F augmente par définition de $n_1\bar{F}_1$. Opérons de même pour le n° 2, etc. F aura augmenté en tout de

$$F = n_1\bar{F}_1 + n_2\bar{F}_2 + \ldots. \qquad (9)$$

Or, on aura ainsi fabriqué précisément en plus le mélange de n_1 moles du n° 1, etc. Donc (9) représente F pour ce mélange. La formule (9) s'applique pour des (n) quelconques; on peut y faire varier la composition d'une façon quelconque, à p et T constants. Cette variation entraînera une variation de F qui s'écrit

$$dF = n_1\, d\bar{F}_1 + n_2\, d\bar{F}_2 + \ldots + \bar{F}_1\, dn_1 + \bar{F}_2\, dn_2 + \ldots.$$

D'après la définition des (F_1), $dF = \left(\frac{dF}{dn_1}\right)_{n_2} dn_1 + \ldots$, ce qui s'écrit $dF = \bar{F}_1\, dn_1 + \ldots$. Ce qui prouve que

$$n_1\, d\bar{F}_1 + n_2\, d\bar{F}_2 + \ldots = 0. \qquad (10)$$

Cette formule importante, due à Gibbs, montre que, si l'on change la composition d'une solution, les $(\bar{F}_1)$ qui dépendent de cette composition, changent; mais leurs variations ne sont pas indépendantes.

FUGACITÉ D'UN COMPOSANT D'UNE SOLUTION. — On la définira par $\bar{F}_1 = RT \ln f_1 + B_1(T)$. Notre critère général d'équilibre s'appliquera alors aux systèmes comprenant des solutions. Quand la fugacité d'un composant sera la même dans toutes les phases en contact, ce composant n'aura aucune tendance à passer d'une phase dans une autre. La fugacité partielle généralise la notion de potentiel chimique d'un composant d'après Gibbs.

AUTRES QUANTITÉS PARTIELLES MOLAIRES. — On voit de suite que n'importe quelle quantité « extensive » analogue à F aura aussi des valeurs partielles molaires. Exemples : H, S.

Une quantité dont nous ferons souvent usage est le *volume molaire partiel*; il est défini par $\bar{v}_1 = \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{n_2} \cdots$; V, volume total de la solution.

En différentiant les deux équations (1) et (2) par rapport à n_1, et en tenant compte de ce qu'on peut inverser l'ordre de deux dérivations par

rapport à n_1 et p, on obtient les deux équations

$$\left(\frac{d\bar{F}_1}{dp}\right)_{T,n_2,\ldots} = \bar{v}_1, \qquad (11)$$

$$\left(\frac{d\bar{F}_1}{dT}\right)_{p,n_2,\ldots} = \frac{(\bar{F}_1 - \bar{H}_1)}{T}. \qquad (12)$$

Les mêmes équations s'appliquent aux fugacités partielles sous la forme

$$\left(\frac{d\ln f_1}{dT}\right)_{T,n_2,\ldots} = \frac{\bar{v}_1}{RT}, \qquad (13)$$

$$\left(\frac{d\ln f_1}{dp}\right)_{p,n_2,\ldots} = \frac{(H_1^0 - \bar{H}_1)}{RT}, \qquad (14)$$

$H_1^0 - \bar{H}_1$ est la chaleur idéale de vaporisation du composant n° 1 passant de la solution dans le vide.

ÉQUATION DE DUHEM-MARGULES. — Dans l'équation (10) supposons que le changement de composition soit obtenu par la variation de n_1 seul. Comme les rapports $\frac{n_2}{n_1}$, etc. interviennent seuls pour déterminer la composition et que les (n) sont proportionnels aux rapports molaires, on peut écrire (10) sous la forme

$$x_1\left(\frac{d\bar{F}_1}{dx_1}\right)_{p,T} + x_2\left(\frac{d\bar{F}_2}{dx_1}\right)_{p,T} + \ldots = 0,$$

ou, en introduisant les fugacités

$$x_1\left(\frac{d\ln f_1}{dx_1}\right)_{p,T} + x_2\left(\frac{d\ln f_2}{dx_1}\right)_{p,T} + \ldots = 0. \qquad (15)$$

Soit une solution *binaire*, comme $x_1 + x_2 = 1$, $dx_1 = -dx_2$; on aura alors

$$x_1\left(\frac{d\ln f_1}{dx_1}\right)_{p,T} = x_2\left(\frac{d\ln f_2}{dx_2}\right)_{p,T}.$$

Pour des vapeurs approchant de l'état parfait, l'on écrira

$$x_1\left(\frac{d\ln p_1}{dx_1}\right)_{p,T} = x_2\left(\frac{d\ln p_2}{dx_2}\right)_{p,T}. \qquad (16)$$

C'est cette relation qui a été obtenue par Duhem [3].

Supposons qu'on ait tracé, comme dans la figure 1, la courbe des pressions partielles de vapeur des deux composants en fonction du rapport molaire de l'un d'eux. La relation (16) montre qu'au point de même x, les deux inclinaisons des deux courbes sont dans un rapport déterminé.

$$\frac{\frac{dp_1}{dx_1}}{\frac{dp_2}{dx_2}} = \frac{\frac{p_1}{x_1}}{\frac{p_2}{x_2}}. \qquad (17)$$

Si l'une des deux courbes est une droite, $\frac{dp_1}{dx_1} = \frac{p_1}{x_1}$; la même égalité a lieu pour le composant n° 2, donc la deuxième courbe est aussi une droite. On dit dans ce cas que le mélange suit la loi de Raoult ou qu'il est *idéal*. On a alors

$$p_1 = p_1^0 x_1 \qquad \text{et} \qquad p_2 = p_2^0 x_2. \qquad (18)$$

p_1^0 et p_2^0 sont les deux pressions de vapeur des deux liquides purs.

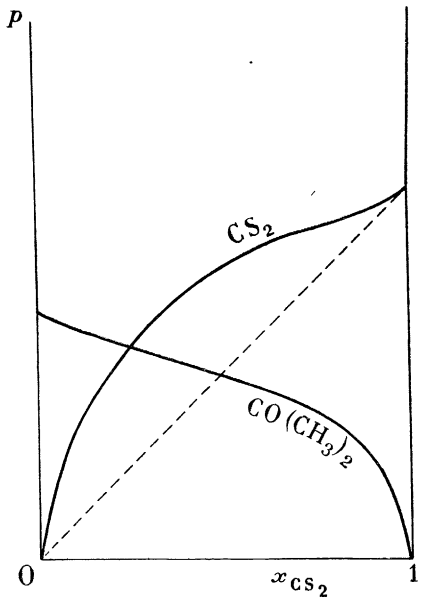

Fig. 1. — Pressions partielles du mélange acétone-sulfure de carbone.

C. Les solutions idéales. La loi de Raoult.

Le concept de « solution idéale » présente à peu près les mêmes avantages que celui de « gaz parfait ». Lewis emploie d'ailleurs l'expression de « solution parfaite ». Ce concept fournit une norme pour la classification des solutions; étant donnée une solution inconnue, il donne une première approximation pour les propriétés de cette solution. Enfin, comme nous le verrons, pour les solutions non électrolytiques, il est exact à la limite pour les solutions infiniment étendues.

La définition d'une solution idéale varie suivant les auteurs; pour la suite, il sera commode d'adopter la définition suivante (Ewan) : « un mélange idéal est celui qui obéit à la loi de Raoult dans toute l'étendue des concentrations, à toute température et à toute pression ».

Il est entendu que nous appelons loi de Raoult la loi dite « tonométrique » exprimée par les équations (18) et qui règle l'abaissement de pression de vapeur de l'un des liquides (solvant) quand la concentration du deuxième (corps dissous) varie (5). Le

(5) En tenant compte de $x_1 + x_2 = 1$, la loi peut s'écrire

raisonnement simple suivant permet de prévoir cette loi, au moins pour certains mélanges.

La pression de vapeur d'un liquide est une résultante des forces intermoléculaires et du mouvement thermique, celui-ci tendant à expulser des molécules vers la phase gazeuse, celles-là tendant à les retenir dans la phase liquide. Imaginons un mélange de deux composants très semblables, comme par exemple les deux antipodes optiques d'un corps actif ou les deux xylènes ortho et méta. Si l'on remplace

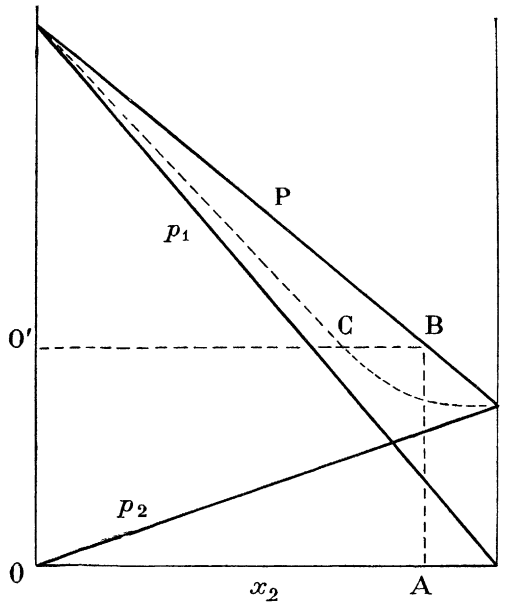

Fig. 2. — Graphiques de la loi de Raoult.

une partie du n° 1 par du n° 2, ce deuxième composant n'intervient que comme un diluant du premier; les forces subies par une molécule de l'espèce n° 1 sont les mêmes dans le mélange que dans le n° 1 pur. A température constante, le mouvement thermique reste constant; le nombre des molécules n° 1 qui s'échappent vers le gaz est seulement changé en proportion de leur nombre dans le liquide, donc aussi la pression de vapeur dans la même proportion. Cette proportion est celle que nous avons appelée plus haut la fraction molaire. D'où la loi tonométrique de Raoult, applicable aux deux constituants volatils d'un mélange : « La pression partielle de vapeur d'un constituant est proportionnelle à son rapport molaire dans le mélange ». Ce qui s'écrit $p_1 = k_1 x_1$ et $p_2 = k_2 x_2$. Comme la loi est exacte pour toute valeur des x, en faisant $x = 1$ on trouve évidemment la pression du liquide pur. La loi de Raoult doit être sûrement valable pour deux isotopes, deux isomères optiques; l'expérience a montré qu'elle s'appliquait au couple bromure d'éthylène-bromure de propylène (Zawidski), aux mélanges de carbures saturés, au couple Cl_4Sn — Cl_4Ti, etc. (6).

La loi de Raoult se représente simplement par le graphique de la figure 2. Les deux droites inclinées donnent p_1 et p_2; celle qui joint les deux points des liquides purs donne la pression totale de vapeur $P = p_1 + p_2$. P est en effet fonction linéaire de x_2; on a

$$\left.\begin{array}{l} p_2 = p_2^0 x_2 \quad \text{et} \quad p_1 = p_1^0(1 - x_2), \\ \text{donc} \\ P = p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0). \end{array}\right\} \qquad (19)$$

La vapeur qui surmonte le mélange n'a pas du tout la composition de celui-ci; il est commode d'avoir cette composition sur le même graphique. Pour cela, soit l'abscisse $OA = x_2$ et $AB = P$, on trace la ligne $P = \text{const.}$, passant par B et l'on porte $O'C = \frac{p_2}{P} = x'$; c'est le rapport molaire du n° 2 dans la vapeur. La courbe pointillée donne la variation de x avec x_2.

Les deux rapports peuvent être assez différents. Supposons par exemple $p_1^0 = 4p_2^0$; on a $x'_2 = \frac{x_2}{4 - 3x_2}$, pour $x_2 = 0{,}8$, on trouve $x'_2 = 0{,}5$. Le composé volatil n° 1 est évidemment enrichi dans la vapeur. Ce cas est à peu près celui du mélange Cl_4C — Cl_4Sn pour lequel, à 40° C, on a

$$p_1 = 211^{mm} \quad \text{et} \quad p_2 = 51^{mm}\,Hg.$$

La figure ci-contre change avec T. Si on connaît la variation de p_1^0 et p_2^0 avec T, on peut calculer la courbe d'ébullition sous pression constante. Par exemple, si $P = 760$ mm, la relation (19) permet le calcul de x_2; la relation (18) donne ensuite P_2 et le rapport $\frac{p_2}{760}$ est x'_2. Le Tableau III donne par exemple les nombres pour Cl_4C — Cl_4Sn.

TABLEAU II.

T° C.	77.	80.	90.	100.	110.	114.
p_1^0.....	760	836	1112	1450	1880	-
p_2^0.....	-	258	362	490	673	760
x_2.....	0	0,132	0,469	0,726	0,928	1
x'_2.....	0	0,045	0,223	0,477	0,822	1

Le graphique est représenté (*fig.* 3). On prend par exemple $T = 100°$ et l'on porte $O'R = x'_2$; $O'E = x_2$. Le lieu des points R est la *courbe de rosée*,

$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$; c'est sous cette forme que Raoult l'a énoncée (*C. R.*, 1887, **104**, 130).

(6) GUGGENHEIM (*Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 151) prétend que les vérifications directes sont très rares. C'est inexact; nous reviendrons sur ce point à propos des solutions idéales.

celui des points E la *courbe d'ébullition*. Dans le cas présent, elles vont sans singularité d'un point d'ébullition à l'autre.

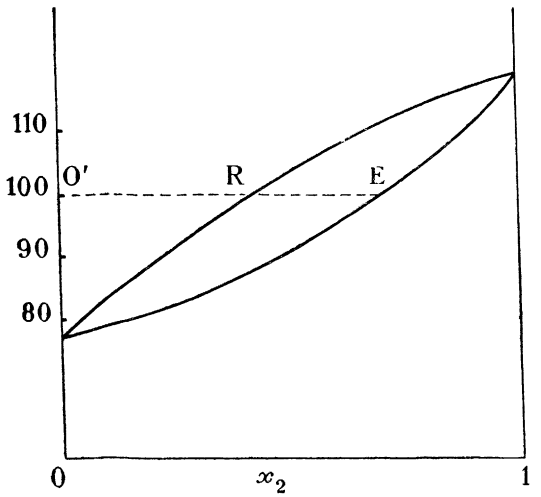

Fig. 3. — Courbes d'ébullition et de rosée pour le mélange Cl_4C-Cl_4Sn.

Remarques importantes. — (*a*) la loi de Raoult introduit naturellement la fraction molaire; la loi est en général inexacte si on la formule avec la concentration en volume. Supposons par exemple qu'on admette la relation

$$p_1 = \frac{K_1 n_1}{V}, \qquad (20)$$

où V est le volume total du mélange. Comme nous le reverrons plus loin, pour les mélanges qui suivent la loi de Raoult, on a sensiblement $V = n_1 v_1 + n_2 v_2$ où les (v) sont les volumes molaires des deux composants à l'état liquide pur. On vérifie de suite que les deux formules analogues à (18) s'écrivent

$$p_1 = \frac{p_1^0 n_1 v_1}{(n_1 v_1 + n_2 v_2)} \qquad (21)$$

et la formule analogue.

Or, les pressions partielles de vapeur sont liées par la formule de Duhem-Margules qui peut s'écrire

$$n_1 \left(\frac{\mathrm{d} \ln p_1}{\mathrm{d} n_1}\right)_{n_2, T} + n_2 \left(\frac{\mathrm{d} \ln p_2}{\mathrm{d} n_1}\right)_{n_2, T} = 0. \qquad (22)$$

La comparaison des deux relations (21) et (22) montre de suite qu'on doit avoir $n_2 (v_2 - v_1) = 0$, c'est-à-dire $v_1 = v_2$. Comme les volumes molaires des deux composants ne sont pas nécessairement égaux, (20) n'est pas non plus exacte dans le cas général. Au contraire, si $v_1 = v_2$, (21) se réduit à la relation de Raoult.

(*b*) On n'emploiera la pression partielle que pour les pressions faibles; quand la vapeur ne suit plus la loi des gaz parfaits, il faut écrire la loi de Raoult

$$f_1 = f_1^0 x_1 \quad \text{et} \quad f_2 = f_2^0 x_2. \qquad (23)$$

où les (f) sont les fugacités des deux composants. Quand la concentration sera variable, nous aurons l'occasion d'employer les expressions équivalentes

$$\frac{\mathrm{d} f_1}{f_1} = \frac{f_1}{x_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\mathrm{d} f_1}{\mathrm{d} x_1} = f_1^0 \quad \text{ou encore} \quad \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d} x_1^2} = 0. \qquad (24)$$

D'après la définition de f, supposons qu'on transporte 1 mole du liquide pur dans la solution idéale, où le rapport molaire est x_1, la variation d'énergie libre est

$$\Delta F_1 = RT \ln \left(\frac{f_1}{f_1^0}\right) = RT \ln x_1. \qquad (25)$$

(*c*) Les gaz se mélangent en toute proportion; à basse pression un mélange gazeux est évidemment un mélange idéal. La fugacité cesse d'être égale à la pression dès que celle-ci devient notable, d'où des complications qui ont déjà été aperçues par van't Hoff [4]. Supposons un mélange $H_2 - N_2$ à pression élevée; comment définir la pression partielle des deux composants? On imagine d'habitude une paroi de platine semi-perméable à l'hydrogène et qui sépare le mélange d'un récipient d'hydrogène pur; à l'équilibre la pression partielle de H_2 est celle qui s'établit dans le gaz pur. Mais ce raisonnement est inexact puisque, à l'équilibre, ce sont les fugacités qui sont égales. D'où la nécessité d'une *définition* des pressions partielles. Lewis *pose* $p_1 = x_1 P$ et il admet finalement qu'un mélange gazeux est toujours idéal, ce qui n'est pas en contradiction avec les expériences, d'ailleurs peu nombreuses. Pour les faibles pressions, les difficultés ne sont pas toutes absentes. Voir à ce sujet une longue polémique de Fredenhagen et autres [5].

D. La solution diluée.

La notion de solution diluée a joué un rôle important dans le développement de la physicochimie; les lois des solutions diluées sont en réalité celles des solutions infiniment diluées. Ces différentes lois se tirent les unes des autres. Nous rappellerons pour mémoire les procédés élémentaires qui permettent, à partir de la loi de Raoult, de trouver les lois de la cryoscopie, de l'ébullioscopie, de la pression osmotique. Nous croyons intéressant de montrer comment toutes ces lois peuvent, à l'aide de la fugacité, se déduire d'une hypothèse très simple. Supposons que, comme plus haut, on porte x_2 en abscisse et f_2 en ordonnée; quand $x_2 \to 0$, *il suffit de supposer que* $\frac{\mathrm{d} f_2}{\mathrm{d} x_2}$ *reste fini* (7).

(7) Si le corps dissous est dissociable en solution (*voir* plus loin) $\frac{\mathrm{d} f_2}{\mathrm{d} x_2} \to 0$. Nous laisserons de côté ce cas.

Loi de Henry. — Quand $x \to 0$, $\frac{df}{dx} \to \frac{f}{x}$, d'où immédiatement $f_2 = kx_2$. La loi est vraie, même si le solvant est complexe. La solution diluée a, à ce point de vue, les propriétés d'une solution idéale. La constante k ne peut être calculée en général; c'est seulement si la solution est idéale dans toute l'étendue des concentrations que $k = f_2^0$.

Comme la solution est diluée, f coïncide avec p, d'où la forme habituelle de la loi de Henry : la pression de vapeur est proportionnelle à la concentration du corps dissous volatil. La loi s'applique d'ailleurs aux différentes formes d'évaluation de la concentration, avec des (k) différents.

Loi de distribution d'un corps dissous entre deux solvants (Nernst). — Si ce corps dissous est infiniment dilué dans les deux solvants, on a $f_2'' = k''x_2''$ et $f_2' = k'x_2'$, d'où $\frac{x_2'}{x_2''} = \frac{k''}{k'}$ puisque les (f) sont égaux.

Loi de Raoult. — Elle résulte de la formule de Duhem-Margules. Celle-ci s'écrit

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_2}.$$

En solution diluée du n° 2, le deuxième membre est égal à l'unité; le premier l'est donc aussi et cela donne de suite $f_1 = f_1^0 x_1$. La constante est la valeur de f_1 pour $x = 1$, c'est-à-dire pour le solvant pur.

Loi de la pression osmotique de van't Hoff. — La présence du corps dissous abaisse la pression de vapeur du solvant; on peut ramener cette pression à sa valeur initiale en augmentant la pression sur la solution, de P_0 à P, $P - P_0$ est la pression osmotique. On peut donc ajouter du corps dissous à condition d'augmenter P; l'équilibre subsiste, f_1 reste constant, on a donc

$$d \ln f_1 = 0 = \left(\frac{d \ln f_1}{dx_2}\right)_p dx_2 + \left(\frac{d \ln f_1}{dP}\right)_{x_2} dP.$$

D'où l'on tire, d'après la définition du volume molaire partiel $\frac{dP}{dx_2} = \frac{RT}{\bar{v}_1}$. En solution diluée du n° 2, $\bar{v}_1 = v_1$, on aura donc

$$\frac{d(P - P_0)}{dx_2} = \frac{(P - P_0)}{x_2} = \frac{RT}{\bar{v}_1}.$$

Pour les faibles valeurs de x_2, $P - P_0 = \frac{RTx_2}{v_1}$ ou sensiblement $P - P_0 = \frac{RTn_2}{n_1 v_1}$. Enfin $n_1 v_1$ est à peu près le volume de la solution; on retrouve ainsi la formule de van't Hoff.

Loi de l'abaissement cryoscopique de van't Hoff. — De la glace étant en équilibre avec l'eau à 0°, on ajoute un corps dissous dans l'eau; on diminue la fugacité de celle-ci, donc de la glace fond, ce qui abaisse la température. On retrouve un nouvel équilibre car la fugacité de la glace diminue plus que celle de l'eau. On a en effet $\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p = \frac{L}{RT^2}$, où L est la chaleur de vaporisation de la substance en présence de vapeur diluée, plus grande pour la glace que pour l'eau.

Si f_1 est la fugacité de l'eau, f_1 change à cause de T et aussi à cause du corps dissous. Soit f_1' la fugacité de la glace, elle change seulement à cause de T. Comme f_1 et f_1' restent égales, on peut écrire $df_1 = df_1'$, soit

$$\frac{d \ln f_1'}{dT} = \frac{d \ln f_1}{dT} dT + \frac{d \ln f_1}{dx_2} dx_2.$$

A l'aide des formules démontrées plus haut, on en tire la formule

$$\frac{dT}{dx_2} = -\frac{RT^2}{L_F} [L_{F' \text{ (chaleur de fusion)}}.$$

Sans plus de difficulté on démontrerait que, dans une solution saturée de sel dans l'eau, la fugacité de celle-ci est abaissée par dissolution d'un troisième corps dans la même proportion que dans l'eau pure.

E. L'activité.

La notion est due également à Lewis (1907); elle se rattache à la très importante question de l'énergie de dilution. Quelle différence y a-t-il entre les énergies libres partielles molaires d'une substance dissoute à deux concentrations différentes? D'après ce que nous avons déjà dit, on a

$$\Delta F = \overline{F} - \overline{F}' = RT \ln\left(\frac{f}{f'}\right),$$

où les (f) sont les fugacités de la substance aux deux concentrations. Dans tout ce qui suivra, les fugacités n'interviendront jamais que par leur rapport; il sera alors commode de choisir un certain état de référence pour la substance étudiée. Dans cet état, la fugacité est appelée f_0; en transportant 1 mole de cet état à un autre où la fugacité est f, on fera intervenir le quotient $a = \frac{f}{f_0}$. C'est ce quotient qu'on appelle « activité » dans le nouvel état. La définition tient donc dans la formule $\Delta F = RT \ln a$.

Comme, à T donné, a est proportionnelle à f, les formules comme (13) et (15) s'appliquent de suite en remplaçant f par a.

Le choix de l'état de référence est jusqu'à un certain point arbitraire. Pour les solutions de non-électrolytes, surtout concentrées, il est avantageux de choisir comme état de référence *le liquide pur* (8).

(8) Cette convention n'est employée par Lewis que pour le solvant; pour le corps dissous, il se sert de la convention que l'on retrouvera pour les électrolytes dissous : $\frac{a}{x} \to 1$ quand $x \to 0$.

Dans ces conditions, les relations de Raoult s'écrivent simplement $a_1 = x_1$ et $a_2 = x_2$. Pour les solutions idéales, l'activité des deux composants coïncide donc avec leur rapport molaire. Pour les solutions non idéales, a et x sont différents. Le rapport $\frac{a}{x}$ a reçu le nom de *coefficient d'activité*. Nous le noterons γ; on aura donc $\gamma = 1$ pour les solutions idéales; pour une solution quelconque, la valeur de γ indiquera la façon dont la solution s'écarte de l'idéalité. Nous retrouverons le coefficient d'activité au moment où nous étudierons les écarts à la loi de Raoult.

F. Retour sur les quantités partielles molaires.

Nous verrons plus tard que si deux composants liquides donnent un mélange idéal, la variation de volume et le dégagement de chaleur pendant le mélange sont nuls. Autrement dit, d'une part le volume molaire, d'autre part l'enthalpie molaire sont les mêmes à l'état dissous et pour le corps dissous pur. Il est alors important de chercher comment on peut obtenir, à partir des mesures faites sur les solutions, les quantités partielles que nous désignons par $\bar{v}$ et $\bar{H}$.

Obtention des volumes molaires partiels. — Nous raisonnerons sur une solution binaire. $\bar{v}$ se déduit des mesures de densité des mélanges par plusieurs méthodes indiquées par Lewis.

La méthode analytique brutale consiste à construire, en fonction de n_2, la courbe des volumes de solution contenant une certaine quantité de solvant (noté n° 1). L'inclinaison de la tangente donne $\bar{v}_2$.

Un procédé graphique très simple repose sur une propriété de la courbe du volume molaire en fonction de x_2. On appellera mole de solution la quantité $x_1M_1 + x_2M_2$, où les (M) sont les P. M. des composants.

En un point de la courbe (*fig.* 4) correspondant à une valeur de x_2, on trace la tangente; elle coupe les deux ordonnées extrêmes en C et C'. On a simplement $AC = \bar{v}_1$; $A'C' = \bar{v}_2$. La démonstration pour AC est la suivante. L'équation de la tangente est $y - v = (x - x_2)\cdot\frac{dv}{dx_2}$. En y faisant $x = 0$, on a $AC = y_0 = v - x_2\cdot\frac{dv}{dx_2}$. Supposons n_1 variable et n_2 constant, comme $v = \frac{V}{n_1 + n_2}$, où V est le volume total, on a de suite $\frac{dV}{(n_1+n_2)} - \frac{V\,dn_1}{(n_1+n_2)^2}$, d'autre part $dx_2 = \frac{-n_2\,dn_1}{(n_1+n_2)^2}$. Enfin

$$y_0 = v - x_2\left(\frac{V}{n_2} - \frac{v_1}{x_1}\right) = v_1.$$

Au lieu du volume molaire, on peut porter directement en ordonnée le volume spécifique (de 1 g de mélange) et en abscisse le titre. La même méthode donne les volumes spécifiques partiels; on obtient les volumes molaires en multipliant par les P. M.

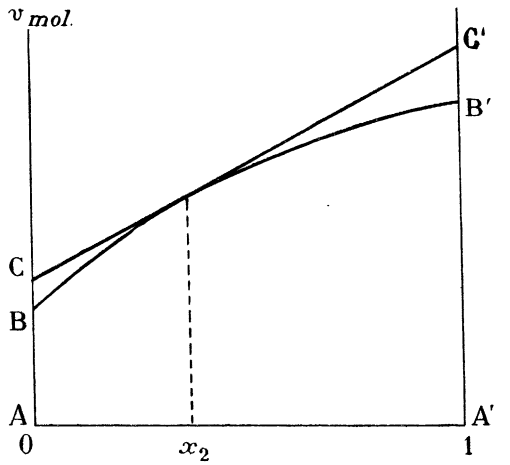

Fig. 4. — Obtention des volumes molaires partiels.

La méthode graphique semble élégante; sa précision n'est pas suffisante pour permettre de tirer des conclusions importantes de la variation de $\bar{v}_2$ avec x_2. Nous avons par exemple essayé cette méthode avec les nombres de Hubbard [6] concernant les mélanges d'iodure d'éthyle et d'acétate d'éthyle à 50°. A partir du titre et du volume spécifique mesuré, en adoptant 156 et 88 comme P. M. pour les deux substances, nous avons calculé les valeurs du volume molaire données par la colonne 5 du Tableau III. La courbe de V en fonction de x_2 est très voisine d'une droite et le tracé de la tangente manque de précision. Il semble préférable de calculer les coefficients d'une formule parabolique reliant le volume spécifique au titre et de la forme $v = 1{,}15866 + at + bt^2$. Les moyennes des valeurs de a et b sont : $a = -0{,}5925$; $b = -0{,}030$. On peut alors employer la méthode précédente en calculant l'équation de la tangente; on y fera $t = 0$ et $t = 1$ pour avoir les deux volumes spécifiques partiels. On obtient ainsi, pour l'acétate $v_0^{AcEt} - bt^2$ et pour l'iodure $v_0^{IEt} + b\,(2t - t^2 - 1)$, soit pour les v

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_1^0 = 4{,}68\,(1 + t^2 - 2t). \qquad \bar{v}_2 - \bar{v}_2^0 = 2{,}64\,t^2.$$

Comme on pouvait s'y attendre, la variation des $\bar{v}$ dépend de b, c'est-à-dire de la courbure de la parabole. Les valeurs de v_1 et $\bar{v}_2$ ont été calculées par ces formules. Le Tableau III indique leurs différences avec le volume molaire du corps pur. Enfin la dernière colonne donne le volume molaire apparent que nous définirons plus loin et dont on parle souvent dans la littérature des solutions.

On voit que $\bar{v}_1$ et $\bar{v}_2$ ne coïncident pas avec les valeurs pour les liquides purs et qu'ils suivent une

marche systématique. Les $\bar{v}$ sont toutefois positifs et peu éloignés des valeurs pour les liquides purs; c'est le cas général pour les liquides organiques donnant des mélanges à peu près idéaux. La figure 5 donne les variations de $\bar{v}_1 - \bar{v}_1^0$ et $\bar{v}_2 - \bar{v}_2^0$ pour les mélanges ci-dessus. Les courbes peuvent être moins

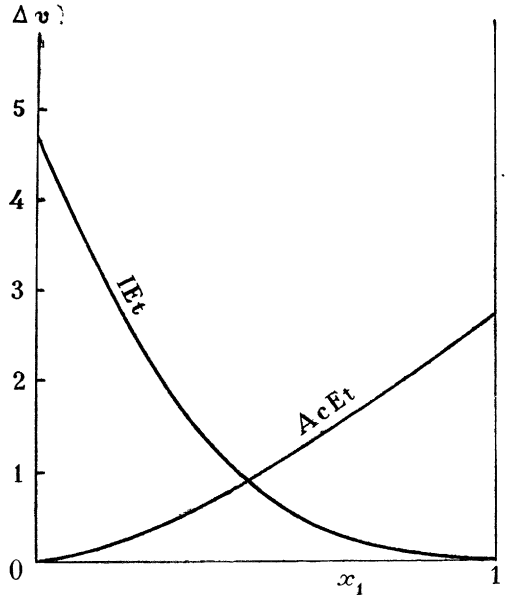

Fig. 5. — Variations du volume molaire partiel dans le mélange iodure d'éthyle-acétate d'éthyle.

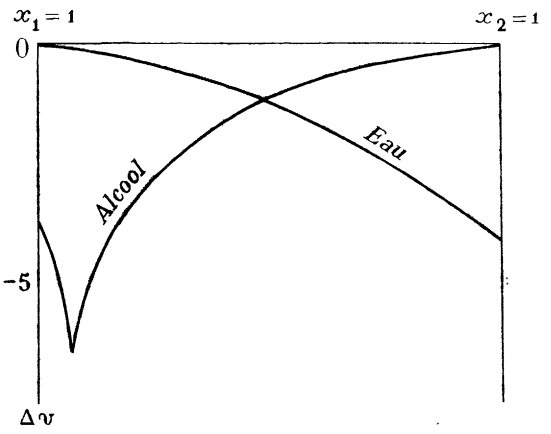

Fig. 6. — Volumes molaires partiels dans le mélange eau-alcool.

régulières pour d'autres mélanges; la figure 6 donne par exemple les mêmes quantités pour les mélanges eau-alcool. Le signe des Δv est changé et l'on trouve une singularité dans le volume partiel de l'alcool pour les mélanges très aqueux.

TABLEAU III.

t(en IEt).	v(cm³/g).	x_1.	x_2.	$V_{mol.}$	$\bar{v}_1 - \bar{v}_1^0$.	$\bar{v}_2 - v_2^0$.	φ_2.
0,0	1,15866	0,0	1,0	101,96	4,68	0,0	101,96
0,19082	1,04358	0,117	0,883	100,02	3,07	0,095	102,29
0,35007	0,94654	0,233	0,767	98,07	1,98	0,323	102,62
0,49517	0,85737	0,356	0,644	95,90	1,19	0,647	103,10
0,59741	0,79377	0,456	0,544	94,10	0,753	0,940	103,52
0,68529	0,73880	0,551	0,449	92,29	0,468	1,24	103,78
0,74566	0,70040	0,623	0,377	90,87	0,300	1,47	103,94
0,82792	0,64814	0,731	0,269	88,78	0,136	1,81	104,47
0,89093	0,60749	0,814	0,186	87,41	0,056	2,10	104,7
0,94970	0,56927	0,905	0,095	85,5	0,008	2,38	105,0
1,0	0,53622	1,0	0,0	83,65	0,0	2,64	105,4 (extrap.)

Les singularités les plus notables se trouvent dans les solutions aqueuses de sels. Par exemple, si l'on ajoute SO_4Mg à de l'eau (à 20°), le volume diminue jusqu'à la molarité 0,05 environ, puis il augmente. Il en résulte que le volume molaire partiel du sulfate est négatif en solution étendue.

VOLUME MOLAIRE APPARENT. — C'est la quantité dont nous avons fait mention plus haut. Étant donné un solvant (n° 1) et un corps dissous (n° 2), le mélange de n_1 moles du n° 1 et n_2 moles du n° 2 a un volume V. Les deux corps purs ont des volumes molaires v_1 et v_2; on appelle volume molaire apparent du corps dissous la quantité $\varphi_2 = \dfrac{V - n_1 v_1}{n_2}$. Cette quantité figure dans le tableau précédent pour l'acétate d'éthyle; elle suit une marche régulière. Le fait qu'elle s'éloigne peu de la valeur v_2 montre que l'acétate est à peu près dans le mélange comme à l'état liquide pur.

On peut mettre φ_2 en relation avec $\bar{v}_2$. On différentie la relation de définition par rapport à n_2, n_1 étant constant. Il vient de suite $\dfrac{d \ln \varphi_2}{dn_2} = v_2 - \varphi_2$, ou $n_2 \dfrac{d\varphi_2}{dn_2}$. Cette relation fournit un autre

moyen de calcul de v_2; on détermine l'inclinaison de la tangente à la courbe de φ_2 en fonction de $\log n_2$. φ_2 coïncide avec $\bar{v}_2$ en solution étendue (9). Les deux quantités devraient être constantes pour une solution idéale; seules les quantités v ont une application en thermodynamique. Nous avons déjà vu plus haut une formule où elles interviennent.

CHALEURS DE DISSOLUTION. OBTENTION DES ENTHALPIES PARTIELLES. — Pour les solutions concentrées, il est essentiel de distinguer entre les chaleurs « différentielle » et « totale » de dissolution. Comme la formation des dissolutions et mélanges a lieu généralement à pression constante, on peut se contenter d'étudier les variations d'enthalpie; si p est constant, on a en effet $JQ = \Delta H$.

La formation de la solution de composition (n_1, n_2) correspond à une variation totale d'enthalpie ΔH. Il est évident qu'on peut écrire par exemple $\Delta H = f\left(\frac{n_1}{n_2}\right).n_2$; le quotient $\frac{\Delta H}{n_2}$ est la chaleur *intégrale* de dissolution. ΔH est *positif* quand il y a eu *absorption* de chaleur. La chaleur intégrale est donc la chaleur absorbée par mole de corps dissous pour la formation de la solution de composition (n_1, n_2) : $W_s^i = \frac{\Delta H}{n_2}$.

La chaleur *différentielle* est au contraire apparentée à l'enthalpie partielle. On suppose qu'on parte d'une grande quantité de solution de composition (n_1, n_2), on ajoute une faible quantité de n° 2 dn_2; la chaleur différentielle est la variation d'enthalpie par mole de n° 2, soit $W_s^d = \left(\frac{d\,\Delta H}{dn_2}\right)_{n_1}$; c'est donc $\overline{H}_2$. En considérant le solvant au lieu du corps dissous, on a la chaleur différentielle de *dilution*, $W_d^d = \overline{H}_1$.

Les trois quantités ne sont pas indépendantes. Le produit $n_2.W_s^i = \Delta H = n_1\overline{H}_1 + n_2\overline{H}_2$, d'après la définition des quantités partielles.

On trouve dans la littérature également les expressions : *a*. Chaleur de dissolution « primaire »; c'est $\overline{H}_2$ pour une addition de corps dissous au solvant pur; *b*. Chaleur de dissolution « dernière »; c'est $\overline{H}_2$ en solution saturée; *c*. Chaleur de dissolution « totale »; c'est la chaleur intégrale pour la formation de la solution saturée.

Il n'est pas possible de donner la valeur absolue de $\overline{H}$ pour une substance donnée en solution; il est d'ailleurs plus utile de pouvoir dire si l'enthalpie est supérieure ou inférieure à celle que possède le corps dans un état donné. Il sera donc essentiel de choisir, pour l'évaluation des enthalpies, des *états de référence*.

Lewis et Randall (Thermodynamics) adoptent deux conventions différentes pour le solvant et le corps dissous (10). Pour le solvant, on prend comme état de référence le liquide pur; on appelle H_1^0 son enthalpie molaire; elle coïncide avec la valeur $\overline{H}_1^0$ de l'enthalpie molaire partielle du solvant dans une solution étendue. Pour le corps dissous, on prend l'état en solution infiniment diluée. On retrouve cette convention pour les solutions électrolytiques où elle est assez généralement adoptée. A la dilution infinie, l'enthalpie partielle du corps dissous sera notée $\overline{H}_2^0$. Ayant choisi ainsi des états de référence, on n'aura à considérer que des enthalpies relatives, à savoir pour le solvant et le soluté.

$$\overline{L}_1 = \overline{H}_1 - \overline{H}_1^0, \qquad \overline{L}_2 = \overline{H}_2 - \overline{H}_2^0.$$

D'après les conventions faites, en solution infiniment diluée, les $(\overline{L})$ sont nuls. Ces conventions ont l'air un peu compliquées; mais elles sont indispensables pour éviter les erreurs qui ont été nombreuses sur le sujet. D'autre part, on ne peut pas prendre les enthalpies égales à zéro dans les états de référence; on pourrait le faire à une température donnée; mais, d'après l'équation de définition de la chaleur spécifique $C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$, on ne peut évidemment le faire à une autre température.

Les $(\overline{L})$ peuvent s'obtenir directement par des mesures calorimétriques. Par exemple, à une grande quantité de solution, nous ajoutons dn_1 moles de solvant et nous mesurons la chaleur absorbée, soit dH (en unités d'enthalpie), on a de suite $\frac{dH}{dn_1} = \overline{L}_1$. Même procédé pour le corps dissous si celui-ci est liquide.

Dans le cas où le corps dissous est solide, il faut imaginer qu'on le fond d'abord à la température de l'expérience, par l'intermédiaire de la vapeur par exemple, ce qui exige l'absorption d'une chaleur L_{2s}. Le liquide de fusion est ensuite mélangé, d'où la variation $\overline{H}_2$ par mole. On peut écrire $H_2^0 = H_{2s} + L_{2s}$. Ce qui donne $\overline{L}_2 = \overline{H}_2 - H_{2s} - L_{2s}$. Cette fois, en déterminant dH pour l'addition de dn_2 moles de corps dissous, on a $\frac{dH}{dn_2} = \overline{H}_2 - H_{2s} = L_2 + L_{2s}$; l'opération donne L_2 à une constante près. C'est pour éviter cette complication que Lewis et Randall emploient leur convention spéciale pour le corps dissous. La mesure de la chaleur de dissolution « primaire » donne immédiatement d'après leur convention

$$\frac{dH}{dn_2} = L_{2s},$$

puisque $L_2 = 0$. On trouve ainsi $L_{2s} = 1019$ cal pour ClNa dans l'eau à 25° C.

(9) A propos de l'hydratation des ions en solution (*J. de Physique*, 1941, p. 1) j'ai donné une application des φ_2.

(10) Pour un corps dissous liquide, on pourra prendre de temps en temps le liquide pur. Pour un corps dissous solide, il n'est pas commode de prendre le solide pur. D'où le choix de Lewis et Randall.

CALCUL D'UNE QUANTITÉ PARTIELLE QUAND L'AUTRE SEULE EST CONNUE. — Très souvent, on n'a pas déterminé assez de données pour pouvoir calculer directement pour la même solution $\overline{L}_1$ et $\overline{L}_2$. Il suffit que l'on connaisse les valeurs de l'un d'eux pour obtenir facilement celles de l'autre. La relation de Gibbs s'applique en effet; elle s'écrit ici

$$n_1 \, d\overline{L}_1 + n_2 \, d\overline{L}_2 = 0.$$

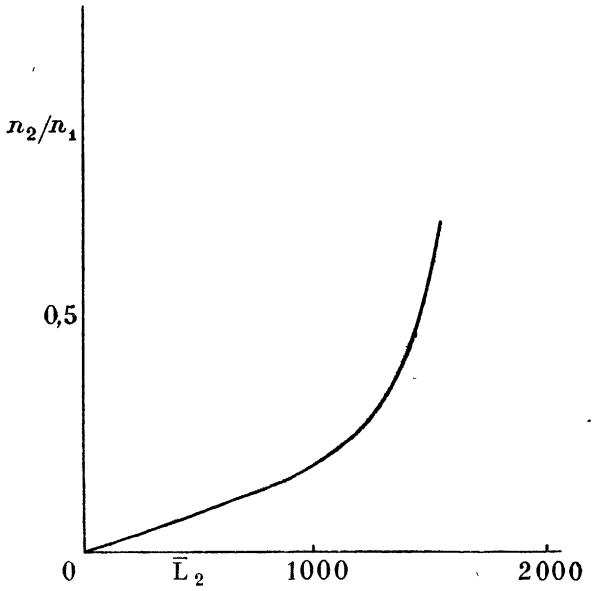

Fig. 7. — $\overline{L}_2$ pour les amalgames de thallium.

TABLEAU IV.

x_2.	$+\overline{L}_2$ (expér.).	$-\overline{L}_1$ (calculé).
0,00	0	0,0
0,0250	212	3,1
0,0500	413	10,2
0,0863	671	28,1
0,1000	750	37,2
0,1070	800	41,8
0,1500	1013	75,8
0,3000	1415	176
0,4000	1520	232
1,000 (extrap.)	1640	

Le cas le plus simple est celui où $\overline{L}_2$ est connu. C'est le cas des nombreux amalgames étudiés par Richards et Daniels. La relation donne $d\overline{L}_1 = \frac{n_2}{n_1} . d\overline{L}$. On porte alors en ordonnée n_2/n_1 (ou x_2/x_1) et en abcisse $\overline{L}_2$. Le calcul de $\overline{L}_1$ est ramené à une intégration graphique. La figure 7 et les nombres du Tableau IV se rapportent aux amalgames de thallium à 30° C; Tl est noté n° 2. Il est à remarquer que l'intégration doit être effectuée entre les limites O et $\overline{L}_2$; il n'y a donc aucune ambiguïté sur la surface. Les résultats sont donnés en calories.

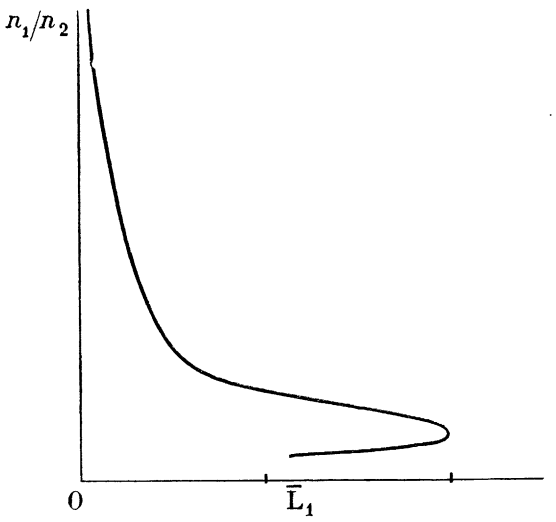

Fig. 8. — $\overline{L}_1$ pour ClNa dans l'eau.

TABLEAU V.

m (molarité).	$\frac{n_1}{n_2}$.	$+\overline{L}_1$ (expér.).	$-\overline{L}_2$ (calc.).
0	∞	0	0
0,278	200	0,2	46
0,370	150	0,3	73
0,555	100	0,9	142
1,110	50	4,0	363
2,78	20	15,9	709
3,47	16	20,0	783
4,63	12	21,4	802
5,55	10	15,6	741
6,12 (saturé)	9,04	11,5	702 $L_{25} = -1019$

Supposons au contraire $\overline{L}_1$ connu en fonction de la concentration, on a $d\overline{L}_2 = \frac{n_1}{n_2} . d\overline{L}_1$. Dans ce cas, on tracera la courbe de $\frac{n_1}{n_2}$ en fonction de $\overline{L}_1$. L'intégrale sera prise de la dilution infinie à une valeur finie de n_2; elle donnera directement $\overline{L}_2$ pour la valeur de n_2. La figure 8 et le Tableau V se rapportent aux solutions de ClNa dans l'eau à 25°C. On remarquera la forme particulière de la courbe. Une certaine incertitude résulte dans ce cas du fait que l'aire doit aller jusqu'à $\frac{n_1}{n_2} \to \infty$.

Bien qu'il s'agisse ici de solutions électrolytiques,

nous avons tenu à donner quand même cet exemple, pour bien montrer que les méthodes de Lewis, essentiellement thermodynamiques, ne s'occupent absolument pas de la constitution des solutions. Le procédé employé à propos des (L) vaut naturellement pour tout couple de quantités partielles.

USAGES DES QUANTITÉS PARTIELLES. — Les valeurs de $\overline{L}_1$ et $\overline{L}_2$ (ou $\overline{H}_1$ et $\overline{H}_2$) permettent de répondre à diverses questions :

a. Calcul de la chaleur intégrale de dissolution. — Soit la solution aqueuse de ClNa à molarité $m=1$; le rapport $\frac{n_1}{n_2}$ est 55,5; une interpolation dans le tableau donne $L_1=+3{,}5$, $L_2=-330$. Pour former la solution avec 1000 g d'eau, il faut prendre 1 mole de ClNa et absorber

$$1019 + 55{,}5.3{,}5 - 330.1 = 883{,}5 \text{ cal.}$$

On a déjà dit que la chaleur de dissolution primaire était 1019 cal. Si au contraire on dissout 1 mole dans une très grande quantité de solution $m = 1$, on absorbera $-330+1019=689$ cal. Ces quelques chiffres montrent les grandes variations de la chaleur de dissolution avec la concentration.

b. Calcul des chaleurs de dilution. — On peut diluer d'une concentration à une autre ou d'une solution donnée à la solution infiniment étendue. La quantité $\overline{L} = n_1\overline{L}_1+n_2\overline{L}_2$ représente effectivement la chaleur *dégagée* quand on étend indéfiniment une solution donnée avec le solvant. Soit par exemple la solution saturée de ClNa; elle contient 55,5 moles d'eau et 6,12 de ClNa; $\frac{n_1}{n_2} = \frac{55{,}5}{6{,}12}$. On a donc

$$\overline{L} = -702 + \frac{11{,}5.55{,}5}{6{,}12} = -598 \text{ cal.}$$

La dilution indéfinie dégage donc 598 cal. Ces quelques indications n'épuisent naturellement pas le sujet.

G. Solutions régulières.

Le concept est dû à Hildebrand [7]; il généralise la notion de solution idéale et repose sur les remarques suivantes. Quand on étudie la solubilité d'un solide donné dans une série de liquides, on trouve que certaines des courbes de solubilité, quoique non idéales (*voir* plus tard ce terme) ont cependant entre elles des ressemblances qui les rangent dans une même famille. Il s'agit assez nettement de mélanges de corps non polaires, où l'on ne trouve aucune tendance nette à l'association d'un des composants ou à la combinaison des deux. Hildebrand pense que, dans ces solutions, l'agitation thermique peut être suffisante pour empêcher cette tendance et pour assurer dans la solution une distribution moléculaire parfaitement désordonnée, comme dans les solutions idéales. Naturellement ce désordre parfait ne subsistera pas aux basses températures, l'agitation thermique devenant insuffisante.

Dans le domaine où ce désordre parfait existera, à cause de la relation entre l'entropie et la probabilité [11], *l'entropie de mélange d'une solution régulière sera la même que celle d'une solution idéale de même rapport molaire.*

Nous mettrons l'indice r pour une solution régulière, l'indice i pour une solution idéale. La condition soulignée est alors

$$\Delta\overline{S}_1^r = \Delta\overline{S}_1^i, \tag{26}$$

où $\overline{S}_1$ est l'entropie partielle molaire du n° 1 dans la solution. D'après l'équation (12), on aura alors

$$\left[\frac{\mathrm{d}\left(\overline{F}_1^r - \overline{F}_1^i\right)}{\mathrm{d}T}\right]_{v,p} = -\left(\overline{S}_1^r - \overline{S}_1^i\right) = 0. \tag{27}$$

Relation dont l'intégration donne

$$\overline{F}_1^r - \overline{F}_1^i = \varphi(x_1). \tag{28}$$

ce qui veut dire que la différence des deux énergies libres partielles est fonction de la composition seule. Nous verrons d'ailleurs plus tard, la forme de cette fonction.

Comme $F = H - TS$, on peut écrire aussi

$$\overline{F}_1^r - \overline{F}_1^i = \overline{H}_1^r - \overline{H}_1^i = \varphi(x_1).$$

D'après la définition de l'activité, quand on ajoute 1 mole du n° 1 à une très grande quantité d'une solution idéale, la variation d'énergie libre est

$$\overline{F}_1^i - \overline{F}_1^0 = RT\ln\left(\frac{f_1}{f_1^0}\right) = RT\ln x_1,$$

et l'on a aussi

$$\left[\frac{\mathrm{d}\left(\overline{F}_1^i - \overline{F}_1^0\right)}{\mathrm{d}T}\right]_{v,p} = -\left(\overline{S}_1^i - \overline{S}_1^0\right) = R\ln x_1. \tag{29}$$

En retranchant (27) de (29), on a finalement

$$\overline{S}_1^r - \overline{S}_1^0 = -R\ln x_1. \tag{30}$$

On obtient ainsi la variation d'entropie dans l'addition de 1 mole du n° 1 à une grande quantité d'une solution régulière. Nous verrons l'usage que Hildebrand a fait de la formule (30) pour le calcul du coefficient d'activité. Nous pensons aussi pouvoir montrer comment Guggenheim a restreint la définition des solutions régulières pour avoir la possibilité de leur appliquer la mécanique statistique. Lui aussi est en situation de calculer alors le coefficient d'activité.

[11] L'entropie est porportionnelle au logarithme de la probabilité.

Manuscrit reçu le 1er février 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. DUCLAUX, *Traité de Chimie physique appliquée à la biologie*. Hermann, Paris.
[2] Eugène DARMOIS, *L'état liquide de la Matière*, Albin Michel, éditeur.
[3] DUHEM, *C. R. Acad. Sc.*, 1886, **102**, p. 1449.
[4] *Z. phys. Chem.*, 1890, **5**, p. 174.
[5] *Z. phys. Chem.*, 1938, **40** B, p. 51.
[6] *Z. phys. Chem.*, 1910, **74**, p. 207.
[7] J. HILDEBRAND et S. E. WOOD, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 817.