



F. BRAUN. - Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volumen und Energieänderungen (Recherches sur la solubilité des corps solides et sur les variations de volume et d'énergie accompagnant la dissolution); Wied. Ann., t. XXX, p. 250; 1887

E. Bouty

► **To cite this version:**

E. Bouty. F. BRAUN. - Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volumen und Energieänderungen (Recherches sur la solubilité des corps solides et sur les variations de volume et d'énergie accompagnant la dissolution); Wied. Ann., t. XXX, p. 250; 1887. J. Phys. Theor. Appl., 1888, 7 (1), pp.575-579. 10.1051/jphysap:018880070057501 . jpa-00238909

HAL Id: jpa-00238909

<https://hal.science/jpa-00238909>

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.

F. BRAUN. — Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volumen und Energieänderungen (Recherches sur la solubilité des corps solides et sur les variations de volume et d'énergie accompagnant la dissolution); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 250; 1887.

La pression modifie, comme on sait, la température de fusion des corps. D'autre part, la fusion et la dissolution sont des phénomènes analogues. On doit s'attendre à ce que la pression change la température à laquelle une dissolution d'un sel se trouve saturée. C'est, en effet, ce que M. Sorby ⁽⁵⁾ a découvert et M. Braun confirmé par les expériences dont nous allons rendre compte.

(¹) TAMMANN, *Wied. Ann.*, t. XXIV, p. 523; 1885; *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 489.

(²) PRINSEP, voir WULLNER, *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 529.

(³) VON BABO, *Ber. der Gesellschaft zur Beförd. der Naturwiss.* Freiburg-i-B. 17-18; 1857.

(⁴) LEGRAND, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LIII, p. 423; 1835.

(⁵) SORBY, *Proceed. of the Royal Society*, t. XII, p. 538; 1863.

M. Sorby employait une disposition expérimentale analogue à celle que Bunsen imagina pour l'étude de la variation des points de fusion. Il trouva que le chlorhydrate d'ammoniaque, dont la dissolution est accompagnée d'un accroissement de volume, présente une solubilité décroissante quand la pression s'élève; au contraire, le chlorure de sodium, le sulfate de cuivre, le sulfate de potasse, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium ont une solubilité croissante avec la pression, et leur dissolution est accompagnée d'une contraction.

M. Braun prend une dissolution d'un sel saturée à 0° , et la comprime à la même température, dans une sorte d'appareil de Mousson, en présence d'un cristal du sel dissous. Après avoir maintenu la compression pendant plusieurs heures, on ouvre l'appareil, on en retire le cristal et la dissolution et l'on reconnaît que, suivant les cas, le cristal a été profondément rongé, ou bien s'est recouvert d'un nouveau dépôt. Quant à la dissolution, elle se trouve sursaturée dans le premier cas et ne tarde pas à laisser déposer des cristaux; dans le second, elle n'est pas saturée.

Conformément aux observations de M. Sorby, M. Braun trouve que le chlorhydrate d'ammoniaque appartient à la seconde classe. Au contraire, le sulfate de soude, l'alun et le chlorure de sodium rentrent dans la première.

De même que pour la fusion, la relation expérimentale établie par MM. Sorby et Braun dans le cas de la dissolution est une conséquence des principes de la Thermodynamique; mais les éléments qui interviennent ici sont assez complexes. Soient p la pression, t la température, V le volume, E l'énergie interne du système formé par le sel et sa dissolution, dQ la quantité de chaleur à fournir pour produire une variation infiniment petite de p et de t , J l'équivalent mécanique de la chaleur. On a

$$J dQ = p dV + dE = \left(p \frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p} \right) dp + \left(p \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial t} \right) dt.$$

Or $dS = \frac{dQ}{T}$ doit être une différentielle exacte. Il en résulte

$$(1) \quad p \frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial t} + T \frac{\partial V}{\partial t} = 0.$$

Soient encore ν la masse de la dissolution saturée, v son volume

spécifique, α son coefficient de dilatation, u son énergie interne, $\rho, \varphi, \alpha, \omega$ les quantités analogues pour la dissolution.

La quantité v varie avec la pression : 1° comme elle varierait si la dissolution conservait sa composition; 2° en vertu du changement de concentration résultant de la pression. Soit g la concentration; on a donc

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial v}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial p}.$$

Soit ε la masse de sel qui, sous la pression p , se dissout dans la dissolution déjà saturée par un accroissement de pression égal à 1. On peut représenter par $\nu\varepsilon\varphi$ le changement de volume qu'éprouve le mélange de sel et de dissolution déjà saturée quand la masse ε se dissout; ν désigne un nombre abstrait. On a donc

$$(2) \quad \frac{\partial V}{\partial p} = r \frac{dv}{dp} + \rho \frac{\partial v}{\partial p} = r \frac{\partial v}{\partial p} + \rho \frac{\partial v}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial p} + \nu\varepsilon\varphi r.$$

Un raisonnement analogue montrera que

$$(3) \quad \frac{\partial V}{\partial t} = r \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \nu\eta\varphi r.$$

En ce qui concerne l'énergie E , elle était sous la pression p

$$E = ur + \omega\rho;$$

elle devient sous la pression $p + dp$

$$E + \frac{\partial E}{\partial p} dp = \left(u + \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial p} dp \right) (r + dr) + \left(\omega + \frac{\partial \omega}{\partial p} dp \right) (\rho + d\rho)$$

ou, posant $\frac{\partial g}{\partial p} = \chi\varepsilon$, $\frac{\partial g}{\partial t} = \chi\eta$,

$$(4) \quad \frac{\partial E}{\partial p} = r \frac{\partial u}{\partial p} + \rho \frac{\partial \omega}{\partial p} + \left(u - \omega + \chi \frac{\partial u}{\partial g} \right) \frac{\partial r}{\partial p}.$$

De même

$$(5) \quad \frac{\partial E}{\partial t} = r \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \frac{\partial \omega}{\partial t} + \left(u - \omega + \chi \frac{\partial u}{\partial g} \right) \frac{\partial r}{\partial t}.$$

Posons, pour abréger,

$$u - \omega + \chi \frac{\partial u}{\partial g} = -J\lambda.$$

λ représente la quantité de chaleur *dégagée* par la dissolution de 1^{gr} de sel dans les conditions de l'expérience, en négligeant le travail extérieur; les valeurs positives de λ correspondent donc à un dégagement de chaleur.

Si l'on remplace dans l'équation (1) $\frac{\partial V}{\partial p}$, $\frac{\partial V}{\partial t}$, $\frac{\partial E}{\partial t}$ par leurs valeurs et si l'on remarque que, d'après cette même équation, on doit avoir séparément (liquide ou sel soumis séparément à la pression)

$$p \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial u}{\partial p} + T \frac{\partial v}{\partial t} = 0,$$

$$p \frac{\partial \varphi}{\partial p} + \frac{\partial \omega}{\partial p} + T \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0;$$

il en résulte

$$p \nu \varepsilon \varphi - J \lambda \varepsilon + T \nu \tau \varphi = 0$$

ou

$$(6) \quad \varepsilon(J\lambda - p\nu\varphi) = T\nu\tau\varphi$$

ou, en posant $\lambda - \frac{p\nu\varphi}{J} = \Lambda$,

$$(7) \quad \varepsilon J \Lambda = T\nu\tau\varphi.$$

Λ est la chaleur latente correspondant à la dissolution, telle qu'on l'observe directement sous la pression p , pour la liqueur presque saturée. Considérons seulement des substances dont la solubilité croît avec la température (τ positif). Il y aura alors :

1° Des corps qui se dissolvent dans leur dissolution presque saturée en absorbant de la chaleur ($\Lambda < 0$) et produisent ainsi une contraction ($\nu < 0$). Leur solubilité augmente avec la pression ($\varepsilon > 0$);

2° Des corps pour lesquels l'une des deux quantités précédentes Λ ou ν change seule de signe, c'est-à-dire qui, absorbant de la chaleur, produisent une dilatation ou qui, dégageant de la chaleur, produisent une contraction. Leur solubilité diminue quand la pression augmente.

Examinons sous ce rapport les sels étudiés expérimentalement par M. Braun.

D'après ce savant on a, pour ces sels, les valeurs suivantes des coefficients de la formule (7) en unités C.G.S., *les pressions étant cependant exprimées en atmosphères.*

Sels.	Λ .	τ_1 .	ν .	φ .	ϵ .
Chlorhydrate d'ammoniaque...	— 34,4	0,0026	+0,356	0,6525	—0,000125
Chlorure de sodium.....	— 2,0	0,000222	—0,177	0,4615	+0,000061
Alun.....	— 12,0	0,00494	—0,1033	0,5801	+0,0001648
Sulfate de soude.....	—187,0	0,00789	—0,1496	0,6751	+0,000035

Pour le chlorhydrate d'ammoniaque Λ et ν sont de signes contraires, ϵ est négatif. Le sel doit précipiter par un accroissement de pression. A la température de 0° et pour une pression de 100 atmosphères, chaque gramme de la dissolution devrait précipiter 12^{mgr}, 5 de sel.

Pour les autres sels, Λ et ν sont tous deux négatifs; ϵ est positif; les dissolutions doivent s'écarter de la saturation par la compression : elles deviennent aptes à dissoudre une nouvelle quantité de sel. Tous ces résultats du calcul sont parfaitement en harmonie avec l'expérience directe.

Dans la seconde Partie de son Mémoire, M. Braun s'occupe de la comparaison des coefficients de compressibilité des sels solides et de leurs dissolutions, et cherche la relation qui lie les variations de volume et d'énergie résultant de la dissolution. Il prouve que, quand la température ou la pression s'élève, tous les changements de volume accompagnant la dissolution tendent vers une dilatation, c'est-à-dire que les contractions décroissent ou que les dilatations croissent.

E. BOUTY.