



**HAL**  
open science

## Sur les chaleurs spécifiques des dissolutions

E. Mathias

► **To cite this version:**

E. Mathias. Sur les chaleurs spécifiques des dissolutions. J. Phys. Theor. Appl., 1889, 8 (1), pp.204-222. 10.1051/jphystap:018890080020401 . jpa-00238943

**HAL Id: jpa-00238943**

**<https://hal.science/jpa-00238943>**

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.

**SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS ;**

PAR M. E. MATHIAS.

Lorsqu'on a besoin de connaître les chaleurs spécifiques des dissolutions de substances salines <sup>(1)</sup> (acides, bases, sels) à diffé-

---

(<sup>1</sup>) J'emploierai dans ce travail le mot *sel* avec le sens très général, qu'on lui donnait autrefois, de corps soluble et cristallisable.

rents degrés de concentration, on est souvent arrêté par le trop petit nombre de déterminations qui ont été réalisées et par le manque de formules *simples et générales* pour en représenter les résultats.

Plusieurs formules particulières ont cependant été proposées par MM. Schüller, Winkelmann, Marignac, Pfaundler et Berthelot pour les dissolutions aqueuses : nous allons les passer en revue.

*Formules de M. Schüller* (1). — Ce physicien définit une dissolution saline aqueuse par le poids  $p$  de sel dissous dans 100 parties d'eau. Soit  $k$  la chaleur spécifique du sel à l'état *solide*; la chaleur spécifique de la dissolution calculée par la *règle des mélanges* serait

$$\frac{100 + pk}{100 + p}.$$

M. Schüller représente ses expériences au moyen des trois formules suivantes

$$(1) \quad \gamma = A \frac{100 + pk}{100 + p},$$

$$(2) \quad \gamma = (A - Bp) \frac{100 + pk}{100 + p},$$

$$(3) \quad \gamma = (1 - \alpha p + \beta p^2) \frac{100 + pk}{100 + p},$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  sont des constantes positives et où  $A < 1$ .

Remarquons avec M. Marignac (2) que les formules (1) et (2) ne peuvent s'appliquer aux dissolutions très étendues, puisqu'on en conclurait que la chaleur spécifique de ces dissolutions ne pourrait dépasser  $A (< 1)$ , quelque petite que fût la proportion de sel.

*Formule de M. Winkelmann.* —  $p$  ayant la même signification que précédemment, M. Winkelmann a pu représenter les expériences de MM. Schüller, Marignac et Thomsen par des formules du premier et du second degré en  $p$ , applicables dans certains in-

(1) J.-H. SCHÜLLER, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 70 et 235; 1869.

(2) MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 406; 1871.

tervalles,

$$\begin{aligned}\gamma &= A - Bp, \\ \gamma &= A - Bp + Cp^2.\end{aligned}$$

Or, dans ces formules, purement empiriques,  $A \neq 1$ , bien que voisin de 1; donc la formule ne peut s'appliquer aux dilutions extrêmes (1).

*Formule de M. Marignac.* — Désignons par C la chaleur spécifique moléculaire d'une dissolution contenant  $n$  molécules d'eau pour 1 de sel;  $18n$  est la chaleur spécifique moléculaire du dissolvant, et la différence  $C - 18n$  peut être représentée par un développement en série ordonné par rapport aux puissances croissantes de  $\frac{1}{n}$  :

$$C = 18n + a + \frac{b}{n} + \frac{c}{n^2} + \frac{d}{n^3} + \dots;$$

$a, b, c, d, \dots$  sont des constantes rapidement décroissantes.

Généralement,  $n$  variant de 15 à  $+\infty$ , il suffit de prendre *trois* constantes; pour l'acide sulfurique, M. Marignac a été jusqu'à *quatre*.

La formule de M. Marignac et la formule (3) de M. Schüller exigent un long calcul, et, comme celles de M. Winkelmann, ne dégagent aucune loi simple pour la variation de la chaleur spécifique avec la dilution.

*Formule de M. Pfaundler.* — M. Pfaundler représente la chaleur spécifique moléculaire C des dissolutions aqueuses d'acide sulfurique par les deux formules (2)

$$\begin{aligned}C &= 16,25 + 7,6n, \\ C &= 8,45 + 9,15n,\end{aligned}$$

applicables, la première de  $n = 0$  à  $n = 5$ , la seconde pour  $n > 5$  (3).

(1) A. WINKELMANN, *Pogg. Ann.*, t. CXLIX, p. 16; 1873.

(2) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 496; PFAUNDLER, *Jahresb. der Chemie von Strecker für 1869*, p. 122.

(3) La deuxième formule devient illusoire pour  $n > 200$ ; car, pour  $n = 270$ , elle donne  $\gamma = 1$ , et, pour  $n = \infty$ , elle tend vers 1,0166. Elle ne peut donc servir pour les dissolutions très étendues.

*Formule de M. Berthelot.* — M. Berthelot met les chaleurs spécifiques moléculaires des dissolutions aqueuses sous la forme  $18n + K$ , avec

$$K = C - \frac{(C + a)18n}{18n + b};$$

$C$  est la chaleur spécifique moléculaire du sel solide,  $a$  et  $b$  sont des constantes.

Cette formule exprime que, pour une dissolution formée par  $1^{64}$  de sel dissous dans  $nH^2O^2$ , l'excès  $K$  de la chaleur spécifique moléculaire de la dissolution sur celle du dissolvant tend, pour des dilutions extrêmes, vers une limite  $-a$  qui est négative pour la plupart des sels minéraux, mais qui est positive dans le cas des acétates. La formule de M. Marignac jouit d'ailleurs de la même propriété (1).

Pour les dissolutions non aqueuses, aucune formule n'a été proposée; MM. Schüller et Marignac ont seulement reconnu que, dans un certain nombre de cas, la règle des mélanges est applicable (2).

I. *Nouvelle formule.* — La formule suivante s'applique à toutes les dissolutions, aqueuses ou non, mais dont la chaleur spécifique ne présente pas de maximum (3).

Considérons une dissolution contenant  $n$  équivalents (4) du dissolvant pour  $1^{64}$  du corps dissous; à partir d'une certaine limite inférieure de  $n$  (généralement égale à 20 ou 25, quelquefois à 15 ou 10 pour les solutions aqueuses, et qui s'abaisse beaucoup plus pour les autres dissolutions), la chaleur spécifique  $\gamma_n$  est repré-

(1) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 126.

(2) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 494. En particulier, le chloroforme et le sulfure de carbone ont des chaleurs spécifiques qui ne diffèrent que de moins de  $\frac{1}{20}$  de leur valeur (0,2337 et 0,2442); il est illusoire pour ces corps de chercher à vérifier la règle des mélanges, comme l'a tenté M. Schüller, dont les expériences relatives à un mélange déterminé présentent d'ailleurs des différences de l'ordre du vingtième.

(3) Comme la dissolution d'alcool dans l'eau, par exemple.

(4) Il ne paraît pas y avoir avantage à se servir pour cette formule de la notation atomique plutôt que de celle des équivalents.

sentée par la formule

$$(4) \quad \gamma_n = \frac{a + n}{b + n} c;$$

$c$  est la chaleur spécifique du dissolvant,  $a$  et  $b$  sont des constantes <sup>(1)</sup>.

Voici quelques exemples de vérifications pris dans des séries de corps très différentes :

DISSOLUTIONS AQUEUSES <sup>(2)</sup>.

$n$ .	HCl + $n$ HO		OBSERVAT.	CrO <sup>3</sup> + $n$ HO		OBSERVAT.	NaO, HO + $n$ HO		OBSERVAT.	KO, HO + $n$ HO		OBSERVAT.
	calculé.	observé.		calculé.	observé.		calculé.	observe.		calculé.	observé.	
$\infty$ ...	1	1		1	1		1	1		1	1	
400...	0,9820	0,9835	Mar.	»	»	»	0,9828	0,983	Th.	0,9757	0,975	Th.
Id..	Id.	0,979	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
200...	0,9649	0,9650	Mar.	0,9696	0,9698	Mar.	0,9680	0,968	Th.	0,9540	0,954	Th.
Id..	Id.	0,964	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
100...	0,9330	0,9336	Mar.	0,9422	0,9419	Mar.	0,9436	0,942	Th.	0,9164	0,916	Th.
Id..	Id.	0,932	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
60...	»	»	»	»	»	»	0,9190	0,919	Th.	0,8760	0,876	Th.
50.	0,8778	0,8789	Mar.	0,8951	0,8962	Mar.	»	»	»	»	»	»
40.	0,8529	0,855	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
30...	»	»	»	»	»	»	0,8794	0,878	Th.	»	»	»
25...	0,7900	0,7881	Mar.	0,8227	0,8251	Mar.	»	»	»	»	»	»
10.	»	»	»	0,6974	0,6964	Mar.	»	»	»	»	»	»
	$\gamma_n = \frac{2,73 + n}{10,1 + n}$			$\gamma_n = \frac{4,8 + n}{11,22 + n}$			$\gamma_n = \frac{24,023 + n}{31,15 + n}$			$\gamma_n = \frac{12,326 + n}{23,504 + n}$		

(1) Si l'on se sert de la formule (4) pour calculer la chaleur spécifique moléculaire, celle-ci affecte la forme que lui donne M. Berthelot, bien que les deux formules soient irréductibles. On le voit aisément en tirant de la formule de M. Berthelot l'expression de la chaleur spécifique  $\gamma_n$ : elle se présente sous la forme du quotient de deux trinômes du second degré en  $n$ , alors que la formule (4) est le quotient de deux binômes linéaires.

(2) Mar., Marignac. Th., Thomsen.

DISSOLUTIONS AQUEUSES.

n.	Na Cl + n HO		OBSERVAT.	KO, CO <sup>2</sup> + n HO		OBSERVAT.	Na O, SO <sup>3</sup> + n HO		OBSERVAT.	C <sup>12</sup> H <sup>11</sup> O <sup>11</sup> + n HO		OBSERVAT.
	calculé	observé.		calculé.	observé.		calculé.	observé		calculé.	observé.	
∞...	1	1		1	1		1	1		1	1	
400...	0,9796	0,9782	Mar.	»	»	»	»	»	»	0,9738	0,9742	Mar.
Id...	Id.	0,978	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
200...	0,9611	0,9596	Mar.	0,9549	0,9543	Mar.	0,9578	0,9576	Mar.	0,9500	0,9500	Mar.
Id...	Id.	0,962	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
100...	0,9287	0,9282	Mar.	0,9160	0,9157	Mar.	0,9250	0,9250	Mar.	0,9082	0,9091	Mar.
Id...	Id.	0,931	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
60...	0,8931	0,895	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50...	0,8778	0,8761	Mar.	0,8519	0,8509	Mar.	0,8769	0,8755	Mar.	0,8424	0,8425	Mar.
40...	0,8575	0,863	Th.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
25...	0,8100	0,8100	Mar.	0,7601	0,7596	Mar.	0,8191	0,8191	Mar.	0,7545	0,7558	Mar.
15...	»	»	»	0,6820	0,6831	Mar.	»	»	»	»	»	»
	$\gamma_n = \frac{11,45 + n}{20 + n}$			$\gamma_n = \frac{5,8 + n}{15,5 + n}$			$\gamma_n = \frac{18,51 + n}{28,12 + n}$			$\gamma_n = \frac{8,778 + n}{19,77 + n}$		

DISSOLUTIONS NON AQUEUSES.

*Dissolutions dans le sulfure de carbone.*

n.	I + n CS <sup>2</sup>		n.	S + n CS <sup>2</sup>		OBSERVATEUR.
	calculé.	observé.		calculé.	observé.	
∞...	0,238	0,238	∞.....	0,238	0,238	Marignac
40...	0,2280	0,228	10.....	0,2350	0,235	Id.
20...	0,2194	0,219	4. . . .	0,2326	0,232	Id.
»...	»	»	2.....	0,2307	0,232	Id.
»...	»	»	1.....	0,229	0,229	Id.
0...	0,1082	0,1082	0.....	0,226	<0,234	Id.
	$\gamma_n = \frac{1,518 + n}{3,34 + n} 0,238$			$\gamma_n = \frac{3,33 + n}{3,5 - n} 0,233$		

*Dissolution dans l'alcool.*

<i>n.</i>	$C^{12}H^6 + n C^4H^6O^2$		OBSERVATEUR.
	calculé.	observé.	
∞.....	0,6067	0,6067	Schüller
6,845..	0,5862	0,5862	Id.
3,424..	0,5697	0,5666	Id.
2,327..	0,5569	0,5565	Id.
1,612..	0,5424	0,5465	Id.
0.....	0,4194	0,4194	Id.
	$\gamma_n = \frac{0,5815 + n}{0,8412 + n} 0,6067$		

Comme on le voit, la concordance entre les résultats calculés et observés atteint le plus souvent  $\frac{1}{1000}$ , c'est-à-dire dépasse l'exactitude des expériences.

J'ai vérifié la généralité (1) de la formule (4) en calculant toutes les expériences de MM. Marignac et Thomsen sans exception. La vérification a porté sur *quatre-vingts* corps environ. L'erreur atteint rarement 3 unités du troisième ordre décimal (2).

*Seul* de tous les sels examinés, le *chlorure de zinc* en dissolution aqueuse étendue n'obéit pas rigoureusement à ma formule; on sait que les dissolutions de ce sel, quand on les étend d'eau, laissent déposer de l'oxychlorure de zinc. Je me borne à enregistrer cette remarquable exception (3).

(1) Elle s'applique également aux dissolutions des mélanges de sels et aux dissolutions des sels dissociables (exemple, bisulfate de soude).

(2) Surtout pour les expériences de M. Marignac, quand l'erreur atteint 4 unités, comme pour le chlorure de magnésium (22°-52°) et l'azotate de soude (22°-52°), on doit en conclure qu'on se trouve en présence d'une erreur expérimentale fortuite. Dans les cas précédents, l'irrégularité de l'expérience à 100 molécules d'eau est évidente dans le Tableau dressé par M. Marignac lui-même (p. 420 des *Annales de Chimie*, t. VIII; 1876).

(3) Signalons cependant que  $\gamma = \frac{0,8557 + n}{7,516 + n}$  représente d'une façon remarquablement exacte les expériences de M. Marignac depuis  $n = 10$  jusqu'à  $n = 50$  (la chaleur spécifique variant de 0,6 à 0,9); pour  $n = 100$  l'erreur atteint 5 unités du troisième ordre, et 8 unités pour  $n = 200$ .

Le Tableau suivant donne les valeurs de  $a$  et de  $b$  pour toutes les expériences de MM. Marignac <sup>(1)</sup> et Thomsen <sup>(2)</sup>, ainsi que la limite inférieure ( $n$ ) jusqu'où la formule correspondante est applicable; la dernière colonne ( $p$ ) indique le poids maximum de sel dissous dans 100<sup>gr</sup> d'eau, correspondant à  $n$  :

---

(1) MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 385; 1871, et 5<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 410; 1876.

(2) THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, t. I, p. 25 et suivantes.

CORPS.	TEMPÉRATURES.	EXPÉRIMENTATEURS.	COEFFICIENTS de la formule		SOLUTION la plus concentrée à laquelle la formule s'applique	
			a.	b.	n.	p.
<i>Chlorures, bromures, iodures.</i>						
H Cl.....	20-24 <sup>0</sup>	Mar.	1,974	9,227	12,5	32,44
	16-20	Th.			20	20,28
K Cl.....	17-22	Mar.	5,046	16,225	50	16,55
	16-20	Th.	6,388	17,816	30	27,60
	20-51	Mar. et Andrews	5,699	16,754	50	16,55
K Br.....	20-51	Mar. et Th.	5,486	22,147	50	26,44
KI.....	20-51	Mar. et Th.	2,635	23,585	50	36,88
Na Cl.....	16-20	Mar.	13,499	22,488	25	26,00
	16-20	Th.	11,74	20,00	20	32,50
	0-15	Person	9,68	17,78	19,935	32,60
	22-52	Mar.	8,821	17,002	50	13,00
Na Br.....	20-52	Th. et Mar.	7,318	20,833	50	22,88
Na I.....	20-51	Th. et Mar.	4,1076	23,575	50	33,33
Az H <sup>+</sup> Cl.....	16-20	Th.	5,326	12,553	20	29,72
	20-52	Mar.	5,209	12,139	25	23,77
Ca Cl.....	20-25	Th. et Mar.	4,53	14,08	50	12,33
	21-51	Mar.	3,543	12,866	25	24,66
Sr Cl.....	21-26	Mar.	4,096	16,433	50	17,55
	19-51	Mar.	6,032	18,625	50	17,55
Ba Cl.....	22-27	Th. et Mar.	2,342	17,105	50	23,11
	21-52	Mar.	1,990	16,611	50	23,11
Mg Cl.....	18-23	Mar.	5,538	14,527	50	10,55
	22-52	Mar.	2,30	10,367	15	38,15
Mn Cl.....	19-52	Mar.	4,144	12,77	25	21,11
Ni Cl.....	19-52	Mar.	9,553	19,98	50	14,00
Ni Cl.....	24-55	Mar.	7,536	19,252	25	28,80
Cu Cl.....	19-51	Mar.	8,149	17,553	25	29,86
<i>Azotates.</i>						
Az O <sup>3</sup> , HO.....	16-20	Th.	6,5480	14,568	20	35,00
	21-52	Mar.	16,654	19,33	25	28,00
KO, Az O <sup>3</sup> .....	16-20	Th.	15,801	29,091	50	22,44
	18-23	Mar.	14,086	27,027	50	22,44
	22-52	Mar.	2,576	19,078	50	22,44

CORPS.	TEMPÉRATURES.	EXPÉRIMENTATEURS.	COEFFICIENTS de la formule		SOLUTION la plus concentrée à laquelle la formule s'applique	
			$\alpha$	$b$	$n$ .	$p$ .
<i>Azotates. (Suite.)</i>						
NaO, AzO <sup>3</sup> .....	16-20 <sup>o</sup>	Th.	13,857	24,027	20	47,22
	18-23	Mar.	19,545	30,011	50	18,88
	0-20	Person	10,70	19,67	14,4	65,49
	22-52	Mar.	11,486	20,918	25	37,77
AzH <sup>3</sup> O, AzO <sup>3</sup> .....	16-20	Th.	10,658	19,077	40	22,22
	20-52	Mar.			25	35,55
AzO, AzO <sup>3</sup> .....	25-52	Mar.	5,082	15,083	50	16,88
	20-25	Mar.	9,744	20,528	50	18,22
CaO, AzO <sup>3</sup> .....	21-51	Mar.	8,485	19,117	15	60,74
	21-26	Mar.	7,4805	20,724	100	11,72
SrO, AzO <sup>3</sup> .....	19-51	Mar.	10,917	24,571	100	11,72
	21-26	Th. et Mar.	7,017	25,95	50	36,66
PbO, AzO <sup>3</sup> .....	18-51	Mar.	5,611	24,148	50	36,66
	17-22	Mar.	5,398	15,167	50	16,44
MgO, AzO <sup>3</sup> .....	21-52	Mar.	5,773	15,662	15	54,81
	19-51	Mar.	7,042	18,56	50	19,88
NiO, AzO <sup>3</sup> .....	24-55	Mar.	6,791	19,333	25	40,66
CuO, AzO <sup>3</sup> .....	18-50	Mar.	3,335	14,602	50	20,81
ZnO, AzO <sup>3</sup> .....	20-52	Mar.	4,966	16,758	25	42,09
<i>Sulfates.</i>						
SO <sup>3</sup> , HO.....	16-20	Mar.	3,901	8,854	15	36,30
	16-20	Th.	2,407	7,074	15	36,30
KO, SO <sup>3</sup> .....	18-23	Th. et Mar.	8,192	20,682	100	9,68
	19-52	Mar. et Andrews	9,339	21,218	100	9,68
NaO, SO <sup>3</sup> .....	16-20	Th.	21,014	31,429	65	12,13
	19-24	Mar.	17,641	27,278	50	15,77
	21-52	Mar.	16,562	25,741	25	31,55
(NaO, HO) <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , SO <sup>3</sup> .	20	Mar.	15,247	21,35	25	26,66
AzH <sup>3</sup> O, SO <sup>3</sup> .....	16-20	Th.	11,946	24,154	30	24,44
	19-51	Mar.	7,172	15,065	25	29,33
MgO, SO <sup>3</sup> .....	16-20	Th.	8,657	18,492	20	33,33
	19-24	Mar.	11,481	21,043	50	13,33
	22-52	Mar.	18,206	28,488	50	13,33

CORPS.	TEMPÉRATURES.	EXPÉRIMENTATEURS.	COEFFICIENTS de la formule		SOLUTION la plus concentrée à laquelle la formule s'applique	
			a.	b.	n.	p.
<i>Sulfates. (Suite.)</i>						
MnO, SO <sup>3</sup> . . . . .	19-51 <sup>o</sup>	Mar.	4,755	14,876	50	16,77
NiO, SO <sup>3</sup> . . . . .	25-56	Mar.	4,018	14,53	50	17,22
CuO, SO <sup>3</sup> . . . . .	18-23	Th. et Mar.	7,421	18,269	50	17,70
	20-53	Mar.	9,843	20,238	50	17,70
ZnO, SO <sup>3</sup> . . . . .	20-52	Mar.	4,619	14,868	50	17,93
GlO, SO <sup>3</sup> . . . . .	21-52	Mar.	3,789	9,748	25	23,40
Al <sup>2</sup> / <sub>3</sub> O, SO <sup>3</sup> . . . . .	21-53	Mar.	6,647	12,676	25	25,40
<i>Chromates.</i>						
CrO <sup>3</sup> , HO . . . . .	21-53	Mar.	4,800	11,22	10	65,83
KO, CrO <sup>3</sup> . . . . .	20-51	Mar.	5,372	18,318	50	21,64
NaO, CrO <sup>3</sup> . . . . .	21-52	Mar.	13,313	24,056	25	36,13
AzH <sup>3</sup> O, CrO <sup>3</sup> . . . . .	22-53	Mar.	6,105	14,042	25	33,88
<i>Carbonates.</i>						
KO, CO <sup>2</sup> . . . . .	22-27	Mar.	8,564	19,24	50	15,36
	21-52	Mar.	5,800	15,5	15	51,22
NaO, CO <sup>2</sup> . . . . .	16-20	Th.	41,045	51,613	50	11,79
	21-26	Mar.	19,052	26,41	50	11,79
	21-52	Mar.	21,634	28,918	25	23,58
<i>Phosphates, arséniates, pyrophosphates, métaphosphates.</i>						
NaO, 2HO, PhO <sup>5</sup> .	24-55	Mar.	10,148	21,232	50	26,66
NaO, 2HO, AsO <sup>5</sup> .	26-57	Mar.	13,072	30	50	36,44
2NaO, HO, PhO <sup>5</sup> .	23-54	Mar.	63,170	81,616	200	7,88
	20-24	Person et Mar.	61,66	80	200	7,88
2NaO, HO, AsO <sup>5</sup> .	25-56	Mar.	34,998	57,894	100	20,66
2NaO, PhO <sup>5</sup> . . . . .	24-55	Mar.	15,205	29,552	200	7,40
NaO, PhO <sup>5</sup> . . . . .	24-55	Mar.	8,763	19,074	50	22,66

CORPS.	TEMPÉRATURES.	EXPÉRIMENTATEURS.	COEFFICIENTS de la formule		SOLUTION la plus concentrée a laquelle la formule s'applique	
			a.	b.	n.	p.
<i>Acétates.</i>						
HO, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	21-52 <sup>o</sup>	Mar.	0,5372	2,819	10	66,66
KO, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	20-51	Mar. et Andrews	8,36	18,168	25	43,62
Na O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	16-20	Th.	21,115	29,135	40	22,77
	20-35	Mar.	27,991	36,407	50	18,22
	19-52	Mar.	15,275	22,23	50	18,22
Ca O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	20-25	Mar.	8,365	15,476	50	17,55
	22-52	Mar.	14,329	21,804	50	17,55
Sr O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	20-52	Mar.	11,636	22,47	50	22,83
Ba O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	19-52	Mar.	10,149	23,658	50	28,33
Pb O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	21-26	Mar.	7,692	22,798	50	36,11
	18-51	Mar.	5,719	20,06	25	72,22
Mg O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	21-52	Mar.	7,772	13,8	50	15,87
Mn O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	19-52	Mar.	11,419	18,724	50	19,22
Ni O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	25-56	Mar.	15,561	23,31	50	19,66
Zn O, C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	19-51	Mar.	1,40	6,20	30	33,96
<i>Oxalates.</i>						
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . . . . .	20-52	Mar.	34,476	42,711	100	10,00
C <sup>2</sup> K <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . . . . .	21-52	Mar.	11,953	33,452	100	18,47
<i>Bases.</i>						
KO, HO . . . . .	16-20	Th.	12,326	22,564	60	10,37
NaO, HO . . . . .	16-20	Th.	28,954	36,894	15	29,63
<i>Substances organiques.</i>						
C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> O <sup>12</sup> } (acide tartrique).	16-20	Th.	14,2	25,0	50	33,77
C <sup>12</sup> H <sup>11</sup> O <sup>11</sup> } (sucre)	16-20	Mar.	8,778	19,77	25	76,00

*Remarque.* — Dans le Tableau précédent, j'ai joint aux expériences de MM. Marignac et Thomsen celles de Person (1) et d'Andrews (2), qui concordent avec elles. Cette concordance n'existe pas toujours, même entre les nombres de MM. Marignac et Thomsen, et il n'est pas toujours possible (3) de trouver un système de valeurs de  $a$  et  $b$  pouvant représenter à la fois les expériences de ces deux expérimentateurs avec la précision que M. Marignac admet pour ses déterminations, c'est-à-dire à 2 ou rarement à 3 unités du troisième ordre décimal. En conséquence, j'ai généralement calculé une formule particulière pour représenter les nombres de chaque expérimentateur, ce qui m'a toujours été possible, avec cet ordre d'approximation.

Bien que la formule s'applique surtout aux dissolutions étendues, dans beaucoup de cas elle est encore applicable, avec la même précision, à des dissolutions relativement très concentrées. C'est ainsi que le poids de sel dissous dans 100<sup>gr</sup> d'eau atteint 76<sup>gr</sup> dans le cas du sucre, 72<sup>gr</sup>, 22 pour l'acétate de plomb, 66<sup>gr</sup>, 66 pour l'acide acétique, etc. (4).

II. *Signification de la formule* (4). — La formule proposée s'interprète assez simplement. Soit  $e$  l'équivalent du dissolvant; posons

$$\gamma_0 = \frac{ac}{b}, \quad E = cb;$$

(1) PERSON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIII, p. 437; 1851. — Les nombres acceptables de cet expérimentateur sont toujours un peu plus grands que ceux de MM. Marignac et Thomsen; quant à ceux que je n'ai pas cités, ils sont en désaccord formel avec les résultats de ces expérimentateurs. Il en est de même pour la plupart des déterminations de M. Schüller, comme M. Winkelmann l'a remarqué le premier (*Pogg. Ann.*, t. CXLIX, p. 20, 21 et 22).

(2) ANDREWS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 92; 1845.

(3) Comme j'ai réussi à le faire pour les exemples des pages 208 et 209.

(4) Afin de rendre aussi comparables que possible les valeurs de  $a$  et de  $b$  trouvées pour les divers sels, on a généralement admis pour définir ces coefficients les systèmes de valeurs de  $n = 25$  et 100 ou 50 et 200, selon que la valeur de  $n$  la plus petite était 25 ou 50.

Lorsqu'il a existé des déterminations pour  $n = 25$ , il a toujours été possible de trouver une formule applicable de  $n = 25$  à  $n = \infty$ ; lorsque, dans la Table précédente, la limite de  $n$  est plus grande que 20 ou 25, c'est qu'il n'existait de déterminations que pour des dissolutions plus étendues.

la relation (4) peut se mettre sous la forme (5)

$$(5) \quad E\gamma_0 + nec = \gamma_n(E + ne),$$

d'où le théorème suivant :

*On obtient la formule proposée en appliquant à la dissolution, à partir d'une certaine valeur minimum de  $n$ , la règle des mélanges (ou loi de Wæstyn), à la condition d'attribuer au corps dissous un nouvel équivalent ( $E$ ) et une nouvelle chaleur spécifique à l'état liquide ( $\gamma_0$ ), tous deux indépendants de la dilution.*

Lorsqu'il est possible (<sup>1</sup>) d'identifier  $\gamma_0$  avec la chaleur spécifique à l'état liquide du corps dissous, le théorème précédent se simplifie :

*On peut, à partir d'une certaine valeur minimum de  $n$ , appliquer la loi de Wæstyn à la dissolution, à la seule condition d'attribuer au corps dissous un nouvel équivalent ( $E$ ) indépendant de la dilution.*

Dans tous les cas, la formule proposée n'est qu'une forme plus générale de la règle des mélanges (<sup>2</sup>).

(<sup>1</sup>) C'est le cas de la dissolution d'iode dans le sulfure de carbone, de la dissolution de benzine dans l'alcool (voir p. 210); pour la solution aqueuse d'acide sulfurique (Thomsen),  $\gamma_0$  coïncide avec les nombres donnés par Kopp et Pfandler pour la chaleur spécifique de l'acide monohydraté.

Mais, pratiquement, on ne devra jamais sacrifier l'exactitude de la formule au désir de simplifier sa signification théorique par de telles identifications.

(<sup>2</sup>) Si l'on désigne  $\gamma_0$  et  $E$  par les expressions de *chaleur spécifique apparente à l'état liquide* et d'*équivalent apparent* du corps dissous, on peut, d'une façon très symétrique, donner des significations aux constantes  $a$  et  $b$ , ainsi qu'à  $\frac{a}{b}$ . On a en effet

$$a = \frac{E\gamma_0}{ec}, \quad b = \frac{E}{e}, \quad \frac{a}{b} = \frac{\gamma_0}{c}.$$

Par conséquent :

$a$  est le rapport de la chaleur spécifique moléculaire apparente du corps dissous à la chaleur spécifique moléculaire du dissolvant;

$b$  est le rapport de l'équivalent apparent du corps dissous à l'équivalent du dissolvant;

$\frac{a}{b}$  est le rapport de la chaleur spécifique apparente du corps dissous (à l'état liquide) à la chaleur spécifique du dissolvant.

*Relations tirées de la formule proposée.* — Il y a lieu de remarquer que les corps qui ont des analogies chimiques présentent généralement <sup>(1)</sup> des valeurs de  $b$  très voisines et, par suite, des équivalents *apparents* ( $E = eb$ ) sensiblement égaux. C'est le cas des sulfates et des chromates de même base, des sulfates de la série magnésienne, des chlorures, bromures et iodures alcalins, etc. On s'en convaincra par le Tableau suivant extrait du Tableau général (p. 212 à 215) et exclusivement formé avec les nombres de M. Marignac.

TEMPÉRATURE.	CORPS.	$b$ .	TEMPÉRATURE.	CORPS.	$b$ .
20-51 <sup>0</sup>	KCl	16,754	19-51 <sup>0</sup>	AzH <sup>3</sup> O, SO <sup>3</sup>	15,065
22-51	NaCl	17,002	22-53	AzH <sup>3</sup> O, CrO	14,042
19-51	SrCl	18,625	19-51	MnO, SO <sup>3</sup>	14,876
21-52	BaCl	16,611	25-56	NiO, SO <sup>3</sup>	14,53
			20-52	ZnO, SO <sup>3</sup>	14,868
20-51	KBr	22,147	21-52	NaO, SO <sup>3</sup>	25,74
20-52	NaBr	20,833	21-52	NaO, CrO <sup>3</sup>	24,05
20-51	KI	23,585			
20-51	NaI	23,575	19-52	KO, SO <sup>3</sup>	21,218
			20-51	KO, CrO <sup>3</sup>	18,238
21-52	HO, AzO <sup>5</sup>	19,33	19-52	NaO, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	22,23
21-52	KO, AzO <sup>5</sup>	19,078	22-52	CaO, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	21,804
20-52	NaO, AzO <sup>5</sup>	20,918	20-52	SrO, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	22,47
20-52	AzH <sup>3</sup> O, AzO <sup>5</sup>	19,077	19-52	BaO, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	23,658
21-51	CaO, AzO <sup>5</sup>	19,117	18-51	PbO, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	20,06
19-51	MnO, AzO <sup>5</sup>	18,56	25-56	NiO, C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	23,31
21-55	NiO, AzO <sup>5</sup>	19,33			

Il y a plus, et l'on peut imposer à chacun de ces groupes de corps une même valeur simple de  $b$ , 15, 20, 25, par exemple, sans altérer notablement l'exactitude de la formule, tout au moins pour  $n \geq 25$  <sup>(2)</sup>.

En effet, dans la résolution des équations qui servent à calculer  $a$  et  $b$  au moyen de deux valeurs de  $\gamma$ ,  $b$  en particulier est le

<sup>(1)</sup> Les phosphates et arséniate paraissent faire exception à cette règle.

<sup>(2)</sup> Il suffit alors de prendre  $a$  avec deux décimales au plus. Voici quelques

quotient de deux quantités très petites; une faible variation dans les valeurs admises pour  $\gamma$  fait varier très sensiblement le rapport qui donne  $b$  et, par suite,  $a$ . Cette indétermination est d'autant moindre qu'il a été fait des expériences sur des dissolutions plus concentrées (1).

Considérons en particulier les corps qui admettent des valeurs de  $b$  égales. Il existe alors entre les chaleurs spécifiques  $\gamma, \gamma'$  de deux dissolutions aqueuses d'un même groupe, et pour une même concentration, une relation *linéaire* dépendant d'un *seul* coefficient  $x$ , et qui est de la forme

$$\gamma' = x\gamma + 1 - x.$$

Si l'on a

$$\gamma = \frac{a - n}{b + n}, \quad \gamma' = \frac{a' - n}{b + n},$$

exemples de formules simples trouvées de cette façon et qui le cèdent à peine en précision à celles du Tableau des pages 212-215.

TEMPÉ- RATURES.	CORPS.	$a$ .	$b$ .	EXPÉRI- MENTATEURS.	TEMPÉ- RATURES.	CORPS.	$a$ .	$b$ .	EXPERI- MENTATEURS.
16-20 <sup>0</sup>	NaO, HO	22,7	30	Th.	21-52 <sup>0</sup>	GlO, SO <sup>3</sup>	4	10	M.
16-20	KO, HO	10	20	Th.	20	(NaO, HO) <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , SO <sup>3</sup>	14	20	M.
16-20	HCl	2,65	10	Th. et M.	19-24	MgO, SO <sup>3</sup>	10,4	20	M.
21-52	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2,47	5	M.	22-53	CuO, SO <sup>3</sup>	9,65	20	M.
16-20	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>12</sup>	9,8	20	Th.	18-23	CuO, SO <sup>3</sup>	9	20	M.
16-20	NaCl	11,45	20	Th.	18-23	KO, SO <sup>3</sup>	7,6	20	M.
16-20	KCl	8	20	Th.	20-51	KO, CrO <sup>3</sup>	6,75	20	M.
20-52	KBr	6,5	20	M.	20-52	AzH <sup>2</sup> O, AzO <sup>3</sup>	11,5	20	Th. et M.
24-55	NiCl	8,15	20	M.	24-55	NiO, AzO <sup>3</sup>	7,4	20	M.
19-52	MnCl	9,57	20	M.	19-51	ZnO, C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	4,83	10	M.
20	C <sup>12</sup> H <sup>11</sup> O <sup>11</sup>	9	20	M.	21-52	K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	8,8	20	M.

(1) Dans le cas de sels très solubles pour lesquels la chaleur spécifique n'aurait été mesurée que jusqu'à  $n = 50$ , par exemple, il y aurait danger à extrapoler beaucoup en deçà de cette limite, puisque les dissolutions étendues déterminent mal le système ( $a, b$ ).

on trouve facilement

$$x = \frac{b - a'}{b - a}.$$

Le coefficient  $x$  se détermine simplement, et sans passer par l'intermédiaire de la formule (4), en remarquant que  $x = \frac{1 - \gamma'}{1 - \gamma}$ ; c'est donc *le rapport constant qui existe entre les compléments des chaleurs spécifiques correspondant à des dilutions égales.*

Le rapport  $x$  connu permet de calculer  $\gamma'$  au moyen de  $\gamma$ , comme le montre le Tableau suivant (1), où  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont les nombres expérimentaux de M. Marignac :

(1) Dans le cas plus général où  $\gamma = \frac{a + n}{b + n} c$ ,  $\gamma' = \frac{a' + n}{b' + n} c'$ , la relation linéaire est de la forme

$$\gamma' = x\gamma + c' - cx \quad \text{avec} \quad x = \frac{b - a'}{b - a} \frac{c'}{c},$$

et  $x$  peut se calculer, sans passer par les formules précédentes, en remarquant que l'on a  $x = \frac{c' - \gamma'}{c - \gamma}$ .

$n$ .	$\gamma$ .	$\gamma'$ .	$\frac{1-\gamma'}{1-\gamma}$ .	$\alpha$ .	$\gamma'$ calculé.
<i>Iodures de potassium et de sodium.</i>					
400	0,9560	0,9505	1,1250	1,132	0,9502
200	0,9174	0,9063	1,1348		0,9065
100	0,8499	0,8301	1,1319		0,8301
50	0,7490	0,7153	1,1342		0,7158
<i>Chlorures de potassium et de sodium.</i>					
200	0,9623	0,9490	1,3527	1,356	0,9489
100	0,9304	0,9055	1,3577		0,9056
50	0,8779	0,8344	1,3562		0,8344
<i>Acide azotique et azotate de potasse.</i>					
200	0,9618	0,9475	1,3743	1,34	0,9488
100	0,9273	0,9028	1,3370		0,9026
50	0,8752	0,8335	1,3341		0,8327
<i>Azotates de soude et de nickel.</i>					
200	0,9610	0,9409	1,5128	1,485	0,9420
100	0,9293	0,8949	1,4865		0,8950
50	0,8797	0,8228	1,4730		0,8213
25	0,8090	0,7171	1,4811		0,7163
<i>Sulfate et chromate de soude.</i>					
200	0,9596	0,9511	1,2104	1,20	0,9515
100	0,9270	0,9134	1,1863		0,9124
50	0,8784	0,8560	1,1842		0,8541
25	0,8191	0,7810	1,2106		0,7829

Pour deux corps du même groupe, on peut donc passer de l'un à l'autre au moyen d'un seul coefficient et avec une exactitude qui atteint le plus souvent  $\frac{1}{1000}$ , pour  $n \geq 25$ .

Dans le cas de deux corps ayant des valeurs de  $b$  différentes,  $b' = kb$ , la relation linéaire précédente subsiste, mais les chaleurs spécifiques qu'il faut prendre sont  $\gamma'_{kn}$  et  $\gamma_n$ , c'est-à-dire celles qui correspondent à un rapport des dilutions constant et égal à  $k$ .

Le coefficient  $x$  se détermine comme précédemment. Voici quelques exemples où  $k = 2$  :

$n$ .	$\gamma_n$ .	$\gamma'_{2n}$ .	$\frac{1-\gamma'_{2n}}{1-\gamma_n}$ ou $\frac{1-\gamma_n}{1-\gamma'_{2n}}$ .	$x$ .	CALCULÉ.
<i>Acide sulfurique et sulfate de cuivre.</i>					
100	0,9545	0,9503	1,0923	1,086	0,9506
50	0,9155	0,9084	1,0840		0,9082
25	0,8537	0,8411	1,0861		0,8411
<i>Acide chlorhydrique et chlorure de potassium.</i>					
100	0,9336	0,9483	1,2843	1,26	0,9348
50	0,8786	0,9032	1,2531		0,8780
25	0,7881	0,8312	1,2553		0,7873

Dans son étude sur les chaleurs spécifiques des dissolutions salines, M. Marignac avait posé les deux questions suivantes <sup>(1)</sup> : « Ces chaleurs spécifiques sont-elles tellement liées à la nature des acides et des bases qu'elles forment des séries exactement parallèles, de telle sorte que l'on puisse les calculer, au moins approximativement, comme on peut le faire pour les densités, lorsqu'on a déterminé, par d'autres sels, l'influence séparée de la base et de l'acide, ou bien varient-elles d'un sel à l'autre par des causes indépendantes de la base et de l'acide? »

De l'existence des relations linéaires que j'ai signalées il résulte que, pour de nombreux groupes de corps, chimiquement semblables, les chaleurs spécifiques des dissolutions étendues forment des séries exactement parallèles, et que les acides et les bases ne paraissent en aucune façon se distinguer des sels proprement dits, ni posséder une action séparée constante <sup>(2)</sup>.

(1) MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 410; 1871.

(2) Car le coefficient  $x$  des relations linéaires varie d'une façon tout à fait arbitraire.