



HAL
open science

**VON HELMHOLTZ. - Beiträge zur Thermodynamik der
chemischen Prozesse (Contributions à la
thermodynamique des phénomènes chimiques); Ber. der
Berl. Akad., p. 373; 1883**

Ch.-Ed. Guillaume

► **To cite this version:**

Ch.-Ed. Guillaume. VON HELMHOLTZ. - Beiträge zur Thermodynamik der chemischen Prozesse (Contributions à la thermodynamique des phénomènes chimiques); Ber. der Berl. Akad., p. 373; 1883. J. Phys. Theor. Appl., 1890, 9 (1), pp.100-102. 10.1051/jphystap:018900090010001 . jpa-00239045

HAL Id: jpa-00239045

<https://hal.science/jpa-00239045>

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.

3° Le volume du gaz surpasse le volume prévu par la loi de Mariotte d'une quantité ΔV qui est donnée par les expériences de Regnault. On comprime le gaz à température constante, de manière à lui faire éprouver la diminution de volume ΔV . Si l représente la chaleur de dilatation du gaz, cette compensation lui fait perdre la quantité de chaleur $l\Delta V$.

Nous aurons donc atteint l'état final en communiquant au gaz la quantité de chaleur $C\tau - l\Delta V$. On trouve donc, pour l'expression cherchée de l'accroissement d'énergie interne (1),

$$\Delta U = E(C\tau - l\Delta V).$$

VON HELMHOLTZ. — Beiträge zur Thermodynamik der chemischen Prozesse (Contributions à la thermodynamique des phénomènes chimiques); *Ber. der Berl. Akad.*, p. 373; 1883.

Le *Journal de Physique* a donné (2) une traduction de la première partie du Mémoire de M. von Helmholtz; l'objet du présent Mémoire est de développer, pour le cas de l'électrolyse, les conséquences des formules établies précédemment; partant de la relation

$$U = \mathcal{F} - \theta \frac{d\mathcal{F}}{d\theta},$$

qui donne l'expression de l'énergie totale d'un système matériel U en fonction de son énergie libre \mathcal{F} et de la température θ , l'illustre physicien arrive à la relation

$$\mathcal{F}_g - \mathcal{F}_{aq} = C + \beta k\theta \text{Log} \theta + \theta\Phi,$$

dans laquelle \mathcal{F}_g et \mathcal{F}_{aq} représentent l'énergie libre de l'eau décomposée dans ses éléments et de l'eau liquide, C une constante,

(1) Cette démonstration est identique au fond à celle que l'on adopte généralement dans les divers Cours de Physique. (Voir LIPPMANN, *Thermodynamique*.) Elle se présente peut-être sous une forme plus simple.

(2) 2^e série, t. III, p. 396; 1884.

δ l'équivalent mécanique de la chaleur,

$$k = 1 - \frac{2\alpha_h \gamma_h + \alpha_0 \gamma_0}{2\alpha_h + \alpha_0};$$

α_h et α_0 sont les poids atomiques de H et O, γ_h et γ_0 leurs chaleurs spécifiques à volume constant, Φ est une fonction d'intégration

$$\Phi = -R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \text{Log } v_h - R_0 \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0} \text{Log } v_0 + H',$$

$$R = \frac{Pv}{\theta};$$

v_h et v_0 sont les volumes spécifiques des gaz, H' une constante.

En tenant compte encore du travail accompli par les gaz pendant leur dissolution, on trouve la formule finale

$$\begin{aligned} \tilde{F}_g - \tilde{F}_{aq} = G + \delta k \theta \log \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) \\ + \theta \left[R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} (1 - \text{Log } v_h) + R_0 \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0} (1 - \text{Log } v_0) - H \right], \end{aligned}$$

dans laquelle θ_0 est une température de départ, H une nouvelle constante.

Si l'on désigne par η la quantité d'eau décomposée par un coulomb, par A la force électromotrice qui suffit pour décomposer l'eau contenant des gaz, on aura

$$A = 10^{-7} \eta (\tilde{F}_g - \tilde{F}_{aq}),$$

en exprimant les grandeurs dans le système usuel des unités électriques.

Si l'on suppose que v_h et v_0 puissent prendre toutes les valeurs positives, de 0 à $+\infty$, on trouve que $A = 0$ lorsque 1 cm^3 d'eau contient $0^{\text{sc}}, 2655 \cdot 10^{-36}$ de gaz tonnant. Pour des quantités plus faibles, l'eau doit se décomposer spontanément; si, au contraire, l'eau contient une plus grande quantité de gaz, il faut une certaine force électromotrice minima pour la décomposer.

Le retard dans la formation des bulles est expliqué par la force capillaire exercée à l'intérieur d'une bulle gazeuse, suivant l'équation

$$p = \frac{2T}{r}.$$

Lorsque les bulles ont commencé à se dégager, on peut abaisser la force électromotrice au-dessous de la valeur correspondant aux premières bulles, sans que le dégagement cesse.

CH.-ED. GUILLAUME.
