

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

P. DUHEM

Quelques remarques sur les mélanges de substances volatiles

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 6 (1889), p. 153-156

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1889_3_6__153_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1889, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

QUELQUES REMARQUES
SUR LES
MÉLANGES DE SUBSTANCES VOLATILES,

PAR P. DUHEM.

Nous avons publié, *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles* ⁽¹⁾, un Mémoire où nous avons cherché à déduire de la théorie du potentiel thermodynamique quelques conséquences capables d'éclairer ce sujet encore presque inabordé. En rédigeant ce Mémoire, nous avons complètement laissé dans l'oubli un important travail de M. D. Konowalow ⁽²⁾ sur lequel notre attention a été récemment appelée par une citation de H.-W. Bakhuis Roozeboom ⁽³⁾. Dans ce travail, M. Konowalow a obtenu, par la théorie et l'expérience, des résultats remarquables et fort analogues à quelques-uns de ceux auxquels nous avons été amenés plus tard. Nous allons montrer ici comment la méthode suivie dans notre Mémoire permet de retrouver les résultats obtenus par M. Konowalow. Nous saisisons en même temps l'occasion qui s'offre ainsi à nous de reconnaître l'incontestable priorité de ceux-ci.

Nous conserverons ici les notations employées dans notre Mémoire *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles*.

Les deux liquides mélangés, A et B, émettent des vapeurs qui ont

(1) P. DUHEM, *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 3^e série, t. IV, p. 9; 1887).

(2) D. KONOWALOW, *Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemischen* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XIV, p. 34 et 219).

(3) K.-W. BAKHUIS ROOZEBOOM, *Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène* (*Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. VI, p. 262; 1887).

respectivement pour tensions p_A et p_B , en sorte que la pression du mélange a pour valeur

$$P = p_A + p_B.$$

Lorsque les poids m_A , m_B des deux liquides mélangés croissent respectivement de dm_A , dm_B , P augmente de

$$dP = \left(\frac{\partial p_A}{\partial m_A} + \frac{\partial p_B}{\partial m_A} \right) dm_A + \left(\frac{\partial p_A}{\partial m_B} + \frac{\partial p_B}{\partial m_B} \right) dm_B.$$

D'après les égalités (24) du Mémoire cité, on peut remplacer cette égalité par la suivante :

$$dP = \frac{1}{RT} \left[\left(\varpi_A p_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + \varpi_B p_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} \right) dm_A + \left(\varpi_A p_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + \varpi_B p_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} \right) dm_B \right].$$

Mais, d'après les égalités (29) du Mémoire cité, on a

$$\begin{aligned} m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_A} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A} &= 0, \\ m_A \frac{\partial F_A}{\partial m_B} + m_B \frac{\partial F_B}{\partial m_B} &= 0. \end{aligned}$$

On a donc

$$dP = \frac{1}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_A} \left[\left(\varpi_A p_A - \varpi_B p_B \frac{m_A}{m_B} \right) dm_A - \left(\varpi_A p_A - \varpi_B p_B \frac{m_A}{m_B} \right) \frac{m_A}{m_B} dm_B \right].$$

Posons, comme dans l'égalité (7) du Mémoire cité,

$$s = \frac{m_A}{m_B}.$$

Nous aurons

$$\begin{aligned} dm_A &= m_B ds, \\ dm_B &= -\frac{m_A}{s^2} ds = -\frac{m_B^2}{m_A} ds \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$dP = \frac{2}{RT} \frac{\partial F_A}{\partial m_A} (\varpi_A p_A m_B - \varpi_B p_B m_A) ds.$$

Mais les égalités (25) du Mémoire cité donnent

$$\mu_A = \frac{V \varpi_A p_A}{RT}, \quad \mu_B = \frac{V \varpi_B p_B}{RT}.$$

On a donc finalement

$$dP = \frac{2m_B\mu_B}{V} \left(\frac{\mu_A}{\mu_B} - \frac{m_A}{m_B} \right) \frac{\partial F_A}{\partial m_A} ds.$$

Voyons quelles sont les conséquences de cette remarquable égalité.

La quantité $\frac{\partial F_A}{\partial m_A}$ est, on le sait, toujours positive.

Le signe de $\frac{\partial P}{\partial s}$ est donc identique au signe de

$$\frac{\mu_A}{\mu_B} - \frac{m_A}{m_B}.$$

Par conséquent :

1° Si le rapport du poids du corps A au poids du corps B dans la vapeur est supérieur au même rapport dans le mélange liquide, la tension de la vapeur mixte croît lorsqu'on fait croître la proportion du corps A dans le mélange liquide;

2° Si le rapport du poids du corps A au poids du corps B dans la vapeur est inférieur au même rapport dans le mélange liquide, la tension de la vapeur mixte décroît lorsqu'on fait croître la proportion du corps A dans le mélange;

3° Si, pour une composition donnée du liquide, la tension de vapeur mixte est maximum ou minimum, la vapeur et le liquide ont la même composition.

Ces trois importantes propositions sont les propositions fondamentales qu'a obtenues M. Konowalow par des considérations théoriques très différentes de celles qui précèdent. La dernière conduit à la proposition analogue que nous avons démontrée dans le Mémoire cité pour les mélanges, tels que le mélange d'éther et d'eau, qui suivent la loi de Regnault.

De ces propositions, M. Konowalow a déduit d'importantes conséquences.

Considérons un mélange liquide offrant la propriété suivante. A chaque température, il existe une composition du mélange pour laquelle la tension de la vapeur mixte passe par un maximum. Soit $\sigma(T)$ cette composition; soit $\Pi(T)$ la composition correspondante de la vapeur mixte.

Imaginons que nous chauffions un semblable mélange sous une

pression donnée P . Le mélange entre en ébullition. La tension de la vapeur mixte est alors P . La température a une valeur T . Si P est inférieur à la valeur de $\Pi(T)$ pour la même température, la composition de la vapeur émise ne sera pas la même que celle du liquide, en sorte que, si l'on fait distiller la vapeur, la composition du liquide va changer et le point d'ébullition variera.

Si l'on a, au contraire,

$$P = \Pi(T),$$

la vapeur émise aura la même composition que le liquide. On pourra la faire distiller sans altérer la composition du liquide restant, et le point d'ébullition restera fixe.

Donc un mélange liquide offrant la propriété en question a un point d'ébullition fixe donné par l'égalité

$$P = \Pi(T).$$

A cette température le liquide qui distille a une composition fixe $\sigma(T)$. Mais le point d'ébullition et la composition du liquide distillé dépendent de la pression extérieure P .

MM. Roscoë et Dittmar ont étudié certains mélanges liquides qui présentent ces propriétés.

