

Point de fusion de la glace au contact de corps gazeux.

Par

K. Prytz.

(Présenté dans la séance du 24 mars 1893.)

I. Recherches expérimentales.

Si l'on place un morceau de glace humide dans un espace contenant un gaz, l'eau qui couvre la surface de la glace absorbera un peu de ce gaz. La glace est ainsi en contact, non plus avec de l'eau pure, mais avec une solution dont le point de congélation est inférieur à celui de l'eau pure. La glace a donc un point de fusion qui varie d'après la nature de l'atmosphère où elle se trouve.

Ce qui m'a amené à examiner cet état de choses, c'est que je cherchais des moyens de conserver longtemps une température constante, inférieure au point de congélation de l'eau, mais voisine de ce point. Mes premiers essais ont porté sur des solutions salines saturées, qui en théorie ont un point fixe de congélation. Mais ici la tendance d'une solution à cumuler la surfusion et la sursaturation, va contribuer à abaisser le point de congélation, en sorte que le seul moyen d'obtenir le point normal de congélation est d'agiter fortement et de faire largement surabonder en sel et glace à l'état de fine division. Entre autres solutions j'ai examiné aussi de l'eau traversée par

des bulles d'acide carbonique pendant qu'elle gelait, et j'ai été amené ainsi à écarter l'eau et à lancer un courant gazeux parmi des morceaux de glace dont j'entourai le thermomètre, à l'instar de ce qui se pratique pour la détermination du zéro thermométrique. J'ai trouvé alors que le gaz faisait son effet, le thermomètre baissant avec une rapidité frappante et montrant ensuite une grande fixité tant que l'on continuait à faire circuler le gaz à travers la glace.

D'un côté cela m'avait fait atteindre d'une manière très satisfaisante le premier but où je visais, mais en même temps je trouvais là une méthode pour déterminer le point de congélation d'une solution dans certains cas et dans des circonstances beaucoup plus favorables qu'en suivant la méthode ordinaire. D'après cette dernière, le point de congélation se détermine, comme on le sait, par le maximum indiqué par le thermomètre, lorsque, après une surfusion rendue aussi faible que possible, le thermomètre monte pour redescendre quand on prolonge la formation de la glace. Cette détermination est entachée de défauts de méthode, outre l'inconvénient observé depuis longtemps, savoir que la concentration augmente avec une intensité inconnue, puisqu'il doit nécessairement se former de la glace pendant l'expérience.

Voici ce qui se passe durant une pareille expérience. Au début de la formation de la glace, la température hausse; mais cette température n'atteint son degré constant que si l'on agite très vivement, la formation de la glace ne se propageant dans une solution qu'avec une faible vitesse: au sein de la solution il peut y avoir, même dans le voisinage de la glace, des surfusions locales. On ne peut guère douter que la majeure partie du liquide ne soit en surfusion, alors même que la température se maintient constante; car, elle-même, cette constance de température dépend d'une surfusion, sans laquelle, en effet, la température monterait jusqu'à son maximum, sur quoi elle baisserait avec une vitesse décroissante, et non croissante

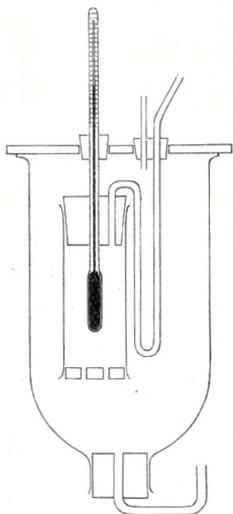
comme elle l'est au début. Que la température se maintienne quelque temps constante, on ne peut expliquer ce fait qu'en admettant, non point un état d'équilibre, mais un état stationnaire dans lequel la chaleur que dégage la formation de la glace, est égale à la chaleur communiquée durant le même temps aux corps environnants; mais ce résultat exige une formation de glace relativement abondante, et la condition pour cela, c'est une surfusion permanente. Dans les commencements du temps où la température se maintient constante, le liquide est surfusionné; lorsque vers la fin la surfusion cesse ou est presque arrêtée, la concentration a fait de nouveaux progrès grâce à la formation abondante de la glace.

Lui aussi, le thermomètre peut occasionner des erreurs dans la détermination en question. La capillarité aura pour effet que l'indication du thermomètre retarde quand il descend. Ce sont des erreurs assez considérables qui peuvent en résulter; j'ai observé bien des fois qu'un thermomètre de Beckmann divisé en centièmes de degré et qui restait stationnaire en apparence, pouvait manifester une variation subite très notable, de même $0^{\circ},01$, quand je secouais le thermomètre en le frappant avec le doigt. On voit aisément que ceci peut entraîner des erreurs considérables quand on détermine, par la méthode ordinaire, de petites dépressions du point de congélation. Le zéro se détermine dans l'eau pure, où la hausse qui suit la surfusion n'est elle-même suivie d'aucun abaissement de température et où, par conséquent, le thermomètre peut à loisir prendre son niveau définitif. Dans l'expérience suivante, qui porte sur la solution, il reste au contraire un doute sur la suffisance du temps accordé au thermomètre pour achever la dernière hausse sous la réaction de la capillarité, avant la baisse subséquente. La constance de la température est vraisemblablement aussi partiellement solidaire de cette particularité du thermomètre.

Ces erreurs inhérentes au procédé, qui l'une et l'autre

tendront à indiquer une température trop basse, n'entachent pas ma méthode précitée; les deux déterminations, tant celle de l'eau que celle de la solution sont parfaitement statiques. On doit se rappeler que, dans la glace, il n'y a pas d'autre eau que la mince couche qui couvre la surface de tout morceau de glace; le gaz insufflé chasse l'air de l'espace qu'il occupait; la mince couche d'eau se sature promptement de ce gaz, tandis que l'air préalablement absorbé s'échappe, ce qui va causer une fusion; mais l'eau qui vient de se former, s'écoule sous l'entraînement du courant gazeux lancé de haut en bas. Peu à peu le refroidissement gagne tous les morceaux de glace, et quand il est à bout, la fusion cesse et la température se maintient parfaitement constante; du moins elle ne varie qu'avec la hauteur barométrique (voir plus loin). Il ne peut se produire ici ni surfusion, car la solution se trouve partout en contact intime avec la glace, ni sursaturation, car le gaz aussi se trouve présent partout et à l'état libre. Du reste, les deux anomalies sont écartées par le fait que l'expérience a lieu à une température décroissante.

La forme définitive de l'appareil que j'ai employé, est présentée dans la figure ci-jointe. On renverse un récipient



de machine pneumatique et on le couvre d'une plaque en verre épais formant obturateur hermétique à l'aide d'un enduit gras. Cette plaque est percée de deux trous dans l'un desquels est placé le thermomètre. La partie inférieure de ce thermomètre est entourée d'un tube de verre, large d'environ 4^{cm} et long d'environ 7^{cm}, suspendu à la tige à l'aide d'un bouchon perforé, tandis que l'orifice inférieur est muni d'un bouchon percé de trous et arrêtant la glace intérieure. On remplit de glace concassée tant ce tube que la cloche qui l'entoure.

Les tubes d'entrée et de sortie sont installés comme le montre la figure. Le gaz est injecté d'abord de haut en bas à travers la glace intérieure, puis sort par le fond et remonte en traversant la glace extérieure, le tuyau d'écoulement placé au bas de la cloche étant intercepté par l'eau. Alors, la température une fois devenue constante, il n'y aura pas de fusion dans l'enceinte intérieure. Après avoir monté l'appareil, on l'emmailote entièrement de ouate, en sorte que seul le thermomètre est visible. Quand il n'y a pas d'inconvénient à laisser échapper le gaz dans le local où l'on opère, on peut enlever la plaque de verre, ce qui facilite le remplissage à la glace. Le thermomètre est surveillé à la lunette.

On conduit l'expérience comme suit. On laisse d'abord séjourner le thermomètre dans de la glace pure, jusqu'à ce que son indication soit devenue constante et inimpressionnable à l'agitation. Ensuite on fait entrer le gaz, ordinairement en le faisant passer en bulles à travers l'eau, pour en estimer la vitesse, d'abord rapidement, puis avec lenteur, et l'on observe la descente du thermomètre, jusqu'à ce qu'il soit redevenu stationnaire et insensible quand on l'agite.

C'est avec une rapidité surprenante que l'action du gaz se manifeste dans la plupart des cas. Le thermomètre peut en quelques minutes en arriver à quelques millièmes de degré près à son indication définitive. Toutefois, il va sans dire que seule la couche superficielle des morceaux de glace atteint aussi rapidement cette température. Dans les faibles dépressions, il n'y a qu'une minime fraction de la glace qui fonde avant que la température définitive soit atteinte. Ainsi l'on ne fera fondre que $\frac{1}{400}$ par l'hydrogène sulfuré, correspondant à une dépression de $\frac{1}{3}^{\circ}$ environ, tandis que, lancé dans la glace à 0° , le gaz ammoniac fondra simplement la totalité de cette glace. Les substances examinées se trouvent portées aux tableaux ci-dessous.

A. Gaz.

| | Dépressions | | | | Coefficient d'absorption | Chaleur d'absorption | Dépressions moléculaires |
|--|------------------|----------------|-----------|-----------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | observées | réduites | corrigées | calculées | | | |
| Acide carbonique CO_2 | 0,146 | 0,146 | 0,156 | 0,158 | 1,809 | 134 | 19,3 |
| Protoxyde d'azote N_2O | 0,104 | 0,105 | 0,115 | 0,116 | 1,310 | — | 19,6 |
| Hydrogène sulfuré SH_2 | 0,378 | 0,382 | 0,392 | 0,377 (?) | 4,403 (?) | 134 | 19,9 (?) |
| Chlorure de méthyle $ClCH_3$ | { 0,193 0,199 | 0,198 0,200 | 0,209 | — | — | — | — |
| Gaz d'éclairage | 0,008 | 0,008 | 0,018 | — | — | — | — |
| Azote N | — 0,0010 | — 0,0010 | 0,0089 | 0,0095 | 0,024 | — | 82,8 |
| Oxygène O | 0,0020 | 0,0020 | 0,0119 | 0,0117 | 0,050 | — | 54,3 |
| Air | — | — | — | 0,0099 | — | — | — |

Les quatre premières colonnes contiennent les dépressions, la première celles que j'ai observées directement et qui, dans la seconde colonne, sont réduites à la pression de 760^{mm}. Les nombres de la troisième colonne sont les dépressions correspondant à 760^{mm} et réduites au point de congélation de l'eau pure; car j'ai trouvé, comme on le montrera plus tard, que ce point est de 0°,0099 supérieur au point de congélation dans l'air. Dans la quatrième colonne se trouvent les valeurs que j'ai calculées pour les dépressions à la pression de 760^{mm}, l'expression théorique en étant donnée plus loin dans l'équation (2). Les cinquième et sixième colonnes contiennent les valeurs, employées dans le calcul, du coefficient et de la chaleur d'absorption. Finalement la dernière colonne comprend les dépressions qui répondent au cas où une molécule du gaz est dissoute dans 100 grammes d'eau.

Dans l'expérience à laquelle se rapportent les nombres du tableau, l'acide carbonique émanait d'un récipient où ce gaz était liquéfié. Dans une autre expérience, j'ai déterminé la dépression correspondant à l'acide carbonique, en observant le point de congélation d'une eau qui pendant deux jours avait

été maintenue saturée d'acide carbonique, ce gaz qu'on produisait, par le procédé Bunsen, par un mélange de craie et d'acide sulfurique concentré, barbotant tout le temps dans l'eau. Le récipient de l'eau (capacité: 1 litre) était dans un local dont la température variait de -4° à 0° . Ce flacon était intérieurement tapissé de glace et portait extérieurement une épaisse enveloppe de laine.

Pendant que la solution était au repos, la température s'abaissa jusqu'à environ $-0^{\circ},152$, mais ensuite, chaque fois qu'on l'agitait fortement, la température s'élevait jusqu'à $-0^{\circ},143$ ou $-0^{\circ},146$; le baromètre était un peu plus bas que dans l'expérience indiquée au tableau, en sorte que les deux déterminations concordent bien.

Le chlorure de méthyle fut, comme l'acide carbonique, tiré d'un récipient où il était à l'état liquéfié.

Le protoxyde d'azote fut produit en chauffant de l'azotate d'ammoniaque; on produisit un dégagement de ce gaz, dégagement très uniforme et qui dura plusieurs heures. A cet effet, je reliai par un tube la cornue contenant le sel à l'une des branches d'un tube en U qui contenait du mercure: quand la pression de la cornue devenait trop forte, le mercure s'élevait dans l'autre branche du tube en U et interceptait le tube par où le gaz arrivait à la lampe. Le gaz était ainsi maintenu à une pression assez constante, et ne se dégageait pas par quantités plus grandes qu'on en avait besoin.

L'hydrogène sulfuré fut produit à l'aide du sulfure de barium dans de l'acide hydrochlorique fortement étendu; il subit un lavage à l'eau dans deux flacons laveurs.

Les changements de température extrêmement petits dus à l'azote et à l'oxygène, furent mesurés à l'aide de la vis micrométrique d'un cathétomètre dont la lunette fut braquée sur le ménisque de la colonne mercurielle et sur chacune des deux divisions entre lesquelles se trouvait ce sommet. La mise au point de la lunette ne pouvait pas atteindre une grande

précision, parce qu'on visait à travers deux épaisseurs de verre. Pendant que le thermomètre séjournait dans la glace au contact de l'air, j'en ai fait quatre relevés, après l'avoir agité chaque fois. Voici les valeurs que j'ai trouvées pour la hauteur thermométrique (le thermomètre a un zéro arbitraire): 0,7667 0,7662 0,7662 0,7658, dont la moyenne est

0,7662.

Puis je fis passer de l'azote dans la glace. Je n'observai aucun changement de température, avant que le thermomètre fût agité, mais cela fait il y eut une hausse perceptible. Quatre observations donnèrent 0,7671 0,7674 0,7671 0,7674, dont la moyenne est

0,7672.

L'azote donna donc une dépression apparente de $-0^{\circ},0010$.

On insuffla alors de l'oxygène: le thermomètre baissa visiblement. Quatre observations donnèrent 0,7646 0,7643 0,7646 0,7639, dont la moyenne est

0,7642,

en sorte que l'oxygène donne une dépression de $0^{\circ},0020$.

Comme je l'ai dit plus haut, la dépression au-dessous du point de congélation de l'eau pure atteint, d'après mes calculs, pour l'azote: $0^{\circ},0095$ et pour l'oxygène: $0^{\circ},0117$, ce qui fait trouver pour l'air: $0^{\circ},0099$, d'où une dépression apparente de $-0^{\circ},0004$ pour l'azote et de $0^{\circ},0018$ pour l'oxygène. Ces valeurs concordent, autant qu'on pouvait l'attendre, avec les dépressions observées.

Il est important de savoir que la température employée pour déterminer le zéro du thermomètre est, vraisemblablement, de $0^{\circ},01$ inférieure à celle du point de congélation de l'eau pure. A vrai dire, il est en soi indifférent d'employer tel ou tel zéro, pourvu que ce soit un point constant. A cet égard, il faut se rappeler que la dépression dépend de l'état barométrique, dont les variations peuvent avoir une influence atteignant presque $0^{\circ},001$. S'avise-t-on de diviser un thermomètre

en parties moindres que $0^{\circ},01$, on doit prendre en considération l'influence de la pression de l'air sur la dépression, et il sera alors plus exact de faire traverser la glace par un courant d'azote durant la détermination du zéro, définissant le zéro le point de congélation dans l'azote à la pression de 760^{mm} .

Si, comme il peut arriver quand on mesure les dépressions du point de congélation, l'on a à faire avec le point de congélation de l'eau pure, la correction qu'on doit faire par rapport à l'influence de l'air est réellement assez importante. Il ne sera pas sans importance qu'une solution à l'étude soit plus ou moins saturée d'air: on doit préférer la saturer d'air plutôt que de l'en purger par l'ébullition; car l'agitation qui est nécessaire ne manquera pas de l'aérer.

L'influence de l'air sur la glace extérieure du calorimètre à glace suffit sans doute à expliquer le défaut d'équilibre existant dans cet appareil, quand on n'évite pas cette influence par des moyens spéciaux.

B. Vapeurs.

J'ai examiné l'action qu'exercent sur le point de fusion de la glace les vapeurs de liquides soit réputés insolubles dans l'eau, soit solubles dans l'eau à un certain titre seulement. Les liquides examinés sont la benzine, le sulfure de carbone, l'éther et l'essence de térébenthine. On fit barboter un courant d'air dans une provision du liquide qui était à la température ordinaire: de là le mélange d'air et de vapeur traversa la glace; on était donc bien sûr que l'air de la glace était saturé de vapeur. Comme la majeure partie de la substance qui traverse, est de l'air, et que la hauteur barométrique est sans influence sur l'action de la vapeur, je n'ai fait aucune correction aux dépressions observées et que voici:

| | | |
|------------------------|----------------|-------|
| Benzine | $C_6 H_6$ | 0,036 |
| Sulfure de carbone . . | CS_2 | 0,090 |
| Éther | $C_4 H_{10} O$ | 3,768 |

Ces substances étaient données pour pures, la benzine comme exempte de thiophène. L'action de l'éther avait un cachet spécial. Pour ne pas fondre une trop grande quantité de la glace intérieure, je fis passer d'abord la vapeur seule à travers la glace extérieure; quand le refroidissement commença à affecter le thermomètre, la courant fut lancé par la voie ordinaire. Ce dernier jet n'avait pas duré deux minutes, et la température avait baissé de 3° . Au bout de 15 minutes, la température était devenue constante. L'essence de térébenthine agissait très lentement. La température descendit à $-\frac{1}{4}^{\circ}$; mais comme elle ne montrait aucune tendance à devenir constante, l'expérience fut interrompue. L'action de l'essence de térébenthine est vraisemblablement due partiellement à des réactions chimiques.

II. Recherches théoriques.

Quand un vase clos contient un gaz et une substance présente à la fois à l'état solide, liquide et gazeuse, le corps composé qui en résulte et qu'on suppose en équilibre de température, présente dans son état thermodynamique des propriétés assez particulières. De même que dans le cas d'un liquide en contact avec sa vapeur saturée ou d'un solide au contact de sa substance en fusion, les isothermes du corps composé en constituent également les isobares. C'est que le point de fusion du solide dépend de la quantité de gaz dissoute dans le liquide; mais le rapport de solubilité dépend de la pression. La température est donc exclusivement une fonction de la pression.

Si l'on diminue adiabatiquement le volume du corps, la pression augmentera, le liquide absorbera plus de gaz, ce qui abaisse le point de fusion et doit entraîner la fusion partielle du solide: c'est pourquoi l'effet de la compression est de refroidir le corps. Un afflux de chaleur isotherme réduit le

volume du corps. Un apport de chaleur sous volume constant diminuera la pression. Ces relations, bien qu'ordinairement beaucoup plus saillantes, sont analogues à celles de la glace en présence d'eau.

Soumet-on le susdit corps composé à un cycle isothermo-adiabatique, on obtient, puisque la pression dépend uniquement de la température

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{T}{I} \left(\frac{dv}{dQ} \right) T.$$

Ici, T est la température absolue, P , la pression indiquée en unités absolues, I , l'équivalent mécanique de la chaleur; dQ , l'afflux de chaleur correspondant à l'expansion isotherme dv . Si π est la pression de la vapeur saturée sur le corps solide à T° , le gaz exercera une pression $P-\pi$. Appelant respectivement g et γ les densités respectives du gaz et de la vapeur par rapport à l'hydrogène, désignons respectivement par v_1 , v_2 et φ les volumes d'unité de poids du solide, de la solution et de la vapeur. Appelons k le titre de la solution, défini par le rapport entre la quantité de substance dissoute et la quantité du dissolvant.

L'afflux de la quantité de chaleur dQ fait supposer la fusion d'une quantité de la substance solide di , la vaporisation d'une quantité de liquide du et le dégagement d'une quantité de gaz dl . La dilatation qui y correspond est

$$dv = (v_2 - v_1) di + (\varphi - v_2) du.$$

Comme dl et du à l'état gazeux occupent le même volume, on a

$$\frac{dl}{g(P-\pi)} = \frac{du}{\gamma\pi}; \text{ en outre } dl = -k di + k du,$$

ce qui donne

$$di = -\frac{1}{k} \left(\frac{g(P-\pi)}{\gamma\pi} - k \right) du.$$

$$dv = \left((v_1 - v_2) \frac{g(P-\pi)}{k\gamma\pi} + \varphi - v_1 \right) du.$$

L étant la chaleur latente de fusion, D , la chaleur latente

de vaporisation du liquide et U , la chaleur d'absorption du gaz, on obtient pour l'afflux de chaleur dQ

$$dQ = Ldi + Ddu + Udl \\ = \left(-\frac{g(P-\pi)}{k\gamma\pi} L + D + L + \frac{g(P-\pi)}{\gamma\pi} U \right) du.$$

Les valeurs trouvées ainsi pour dv et dQ donnent

$$\frac{dT}{dP} = - \frac{\left(v_1 - v_2 + \frac{k\gamma\pi(\varphi - v_1)}{g(P-\pi)} \right) T}{\left(L - \frac{k\gamma\pi}{g(P-\pi)} (L + D) - kU \right) I} \dots (1).$$

Si la loi d'absorption d'Henry est applicable, on a $k = \frac{\beta g(P-\pi)}{10^6 \cdot 1,014} a$, où a est le coefficient d'absorption rapporté à l'unité de poids du dissolvant; β est le poids spécifique de l'hydrogène à 760^{mm} de pression et 0° centigrade. En transportant dans (1) l'expression de k , appelant ρ le poids spécifique de la vapeur et r celui du gaz, tous deux à T° et à des pressions respectives π et $P-\pi$, on obtient

$$\frac{dT}{dP} = - \frac{\left(v_1 - v_2 + (1 - v_1) \rho \frac{T}{273} a \right) T}{\left(L - \frac{T}{273} a \rho (L + D) - \frac{T}{273} arU \right) I} \dots (2).$$

Si l'on a à faire avec la glace, l'eau et un gaz pour lequel a est grand, comparé à $v_1 - v_2$, qui est approximativement = 0,091, et que la solution traitée soit étendue (r petit), (2) devient approximativement

$$dT = \frac{-T^2}{273 IL} adP = - \frac{10^6 \cdot 1,014 T^2}{9 \cdot 273 IL \beta} dn = - \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 1,014 T^2}{273 IL \beta} dn',$$

où n est le nombre de molécules du gaz dissoutes dans une molécule d'eau, n' , le nombre de molécules de gaz dissoutes dans 100 gr. d'eau. Posant $I = 10^7 \cdot 4,2$, $L = 80$, $T = 273$, $\beta = 0,0000896$, on aura

$$dT = -102 dn = -18,4 dn' \dots (3).$$

Pour les solutions étendues des gaz ayant un fort coefficient d'absorption, ce développement conduit donc

au même résultat que celui obtenu empiriquement par M. Raoult pour les solutions étendues en général, résultat que M. van't Hoff a déduit théoriquement en prenant pour base les hypothèses sur la pression osmotique et sur les parois mi-perméables; ce même résultat auquel arriva M. Planck¹⁾, parti des principes généraux de thermodynamique.

La chose se présente tout autrement dans le cas de solutions étendues des gaz ayant un faible coefficient d'absorption. Déjà pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, l'équation (2) donne des coefficients qui excèdent respectivement de 5 et de 7% celui trouvé en (3), et les essais faits avec ces deux substances ont confirmé la théorie (voir le tableau de la p. 139). Mais pour l'azote et l'oxygène, (2) donne des dépressions moléculaires du point de congélation, qui sont respectivement cinq fois et trois fois plus fortes que celles de (3). Pour ces dernières substances, nous avons donc, selon toute vraisemblance, des dépressions du point de congélation qui sont à un haut degré anormales, sans qu'on puisse assigner la cause à une dissociation.

Le principe du calcul qui m'a conduit à ce résultat, est la théorie mécanique de la chaleur, et l'on n'a introduit dans le calcul ni hypothèses ni approximations, en sorte que l'applicabilité de ce calcul ne saurait guère être révoquée en doute. Mes mensurations des dépressions relatives de l'azote et de l'oxygène (rapportées à l'air) ne peuvent point décider la question, car elles ne présentent que de très faibles différences, par l'emploi des formules tant (2) que (3). Au contraire, les dépressions absolues divergent fortement, car pour l'azote, par exemple, (2) mène à 0°,0095, tandis que (3) donne seulement 0°,0022. Je me propose de consacrer une prochaine investigation à l'examen des dépressions absolues pour les gaz dont les coeffi-

¹⁾ Planck, *Wiedemanns Annalen* T. 32, p. 499, 1887.

cients d'absorption sont petits, et d'employer à cet effet un thermomètre construit *ad hoc*, à l'échelle de $0^{\circ},001$.

Quant aux nombres donnés, au tableau de la page 156, sous le titre *calculées*, je les ai trouvés par l'équation (2) en me servant des coefficients d'absorption de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote et de l'hydrogène sulfuré, d'après M. Bunsen¹⁾, de ceux de l'azote et de l'oxygène d'après MM. Bohr et Bock²⁾, ainsi que de la chaleur d'absorption de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, telle que l'a déterminée M. Jul. Thomsen³⁾. Pour le chlorure de méthyle, je ne connais pas les valeurs de a et de U . Le terme de l'équation (2) dans lequel rentre la chaleur d'absorption, n'a, dans les cas considérés ici, qu'une importance subordonnée qui, pour le N_2O , le N et l' O , est insignifiante. J'ai posé dans ce calcul la chaleur latente de fusion de la glace égal à 79,4, et l'équivalent de la chaleur en mesure absolue égal à $10^6 \cdot 4,2$. Comme on le voit, il y a bonne concordance entre l'expérience et le calcul à l'égard de l'acide carbonique et du N_2O . Le coefficient d'absorption est, en matière de calcul, la quantité décisive; pour l'acide carbonique, la détermination de ce coefficient effectuée par M. Bunsen, s'est trouvée — à l'inverse de ce qui a lieu pour plusieurs autres gaz, — confirmée par des recherches postérieures (voir Bohr et Bock, *loc. cit.*). Au contraire, les dépressions trouvées par le calcul pour l'hydrogène sulfuré concordent assez mal avec celles que donne l'expérience, et le signe de l'écart fait croire que le coefficient d'absorption est trop faible. Or, selon toute probabilité, la valeur trouvée par M. Bunsen pour ce coefficient, est aussi trop petite. Elle a été déterminée par lui ou plutôt par MM. Schönfeld et Carius, en faisant barboter le gaz dans l'eau pendant deux heures, après quoi

¹⁾ Bunsen: *Gasom. Meth.*

²⁾ Bohr et Bock: *Overs. over d. K. D. Vidensk. Selsk. Forh. 1891*, p. 84. *Wiedem. Ann.* t. 44, p. 318, 1891.

³⁾ Jul. Thomsen: *Thermochem. Untersuchungen* T. 3. p. 195.

la quantité absorbée fut déterminée analytiquement; on ne contrôla point jusqu'où la saturation était arrivée, et il me paraît fort douteux que l'eau ait été réellement saturée.

Sous la forme indiquée en (1), l'expression de $\frac{dT}{dP}$ ne dépend pas de la valeur de la loi d'Henry; par conséquent cette expression trouve aussi son application au cas de solutions concentrées de gaz tels que l'ammoniaque et l'acide sulfureux. Pour ces solutions, le dernier terme du dénominateur deviendra d'un grand poids, car $\frac{dT}{dP}$ va croître avec k . Il est vraisemblable que, pour une certaine valeur de k , le dénominateur devient zéro, auquel cas la glace ne saurait exister dans une solution de ce titre.

En fait de températures définies avec certitude, on n'a eu jusqu'ici que les points de congélation et d'ébullition de l'eau. Les autres points de congélation et d'ébullition dont on a disposé en deçà des limites ordinaires de la température, sont déterminés par des substances dont on ne peut guère garantir parfaitement la pureté. Les points de fusion de la glace dans divers gaz nous donnent aujourd'hui une série de températures inférieures au point de congélation de l'eau, parfaitement définies et restant indéfiniment constantes. Il est bien certain qu'un gaz comme l'acide carbonique peut être procuré aussi pur que l'eau (on doit se rappeler que la vapeur d'eau dans le gaz est ici sans influence). En mélangeant un des gaz avec une quantité connue d'un autre gaz, par ex. l'azote, on peut en outre faire varier à volonté la température. Jusqu'ici j'ai peu examiné des mélanges gazeux.

Les susdites températures constantes, très rapprochées mais en dessous du point de congélation de l'eau, peuvent acquérir de l'importance dans l'étude du point de congélation

de solutions, ce point pouvant être déterminé statiquement, si l'on prend à contre-pied la méthode ordinaire de façon à déterminer la concentration qui correspond à un point de congélation donné. En effet, si, dans un espace où le froid se maintient à un degré constant, on place un récipient qui contienne la solution et un peu de glace, il y aura échange de chaleur et, par suite, congélation ou fusion de la solution, jusqu'à ce que le titre soit précisément celui qui correspond à la température constante comme point de congélation.

Comme le point de fusion de la glace dans un mélange de deux gaz, est déterminé exclusivement par la pression atmosphérique et les quantités respectives des ingrédients, on peut, dans plusieurs cas, déterminer ces quantités en observant le point de fusion. La même observation peut aussi servir, si l'on veut former un mélange à proportions définies, en faisant circuler ce mélange à travers la glace et variant l'addition de l'un des gaz, jusqu'à ce qu'on obtienne le point de fusion qui correspond aux proportions voulues du mélange. En somme, l'observation du point de congélation de la glace dans un mélange gazeux, est l'un des moyens extrêmement peu nombreux dont on dispose pour apprécier, en différents cas, par un seul relevé instantané la relation de mélange entre gaz.

Si l'on fait passer le gaz dans une eau contenant de la glace, le point de congélation de l'eau doit finalement atteindre la même température que le point de fusion de la glace dans ce gaz. Si l'on connaît ce point de fusion, l'observation de l'eau peut servir de signe caractéristique pour le moment où l'eau est saturée du gaz. On peut obtenir par là des renseignements sur la durée de la saturation quand on étudie l'absorption. Du reste, la détermination du point de fusion dans le gaz sert à déterminer rapidement, à l'aide de l'équation (2), le coefficient d'absorption à la température du point de fusion.
