R. v. HELMHOLTZ. — Die Aenderung des Gefrierpunktes berechnet aus der Dampfspannung des Eises (Variation du point de congélation, calculée au moyen de la tension de vapeur de la glace); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 401; 1887.

Soient, pour une substance donnée et à une température déterminée T,

P la pression sous laquelle la fusion est réversible;

F et F' les tensions maxima de la vapeur émise par le corps à l'état liquide et à l'état solide;

v le volume spécifique de la vapeur sous la pression F;

u et u' les volumes spécifiques respectifs à l'état liquide sous la pression F et à l'état solide sous la pression F';

u'' et u''' les volumes spécifiques à l'état liquide et à l'état solide sous la pression P.

Pour obtenir une relation entre P, F et F', M. R. von Helmholtz emploie la même méthode que M. Moutier, c'est-à-dire considère un cycle isotherme réversible composé des transformations suivantes.

Le corps, pris à l'état solide sous la pression P, est d'abord fondu sous cette pression; le liquide passe ensuite de la pression P à la pression F, puis se vaporise sous la pression F; la vapeur est amenée de F à F' et condensée à l'état solide; enfin le solide revient de F' à P.

En exprimant que le travail extérieur est nul et, appliquant à la vapeur la loi de Mariotte entre les pressions F et F', on arrive à l'équation suivante, dans laquelle R désigne la constante $\frac{pv}{T}$:

$$(1) \quad RT \log \frac{F}{F'} = \frac{P}{2}(u' - u + u''' - u'') + \frac{F}{2}(u - u'') - \frac{F'}{2}(u' - u''').$$

Dans le voisinage du point de fusion normal, cette équation

peut être réduite à

$$(P - F')(u' - u) = (F - F')(v - u).$$

Cette dernière équation, identique à celle qui a été obtenue par M. Moutier, peut encore se mettre sous la forme

$$\left(\frac{dP}{dT} - \frac{dF'}{dT}\right)(u' - u) = \left(\frac{dF}{dT} - \frac{dF'}{dT}\right)(v - u).$$

Or, G. Kirchhoff a établi, d'autre part, la relation suivante :

$$\frac{dF'}{dT} - \frac{dF}{dT} = \frac{El}{T_0(v - u)},$$

E désignant l'équivalent mécanique de la chaleur, l la chaleur latente de fusion et T_0 la température du triple point.

En réunissant ces deux équations fondamentales, on a

$$(2) \quad \frac{El}{T_0(v - u)} = \left(\frac{dP}{dT} - \frac{dF'}{dT}\right) \frac{u - u'}{v - u} = \frac{dF'}{dT} - \frac{dF}{dT}.$$

Les divers cas qui peuvent se présenter sont les suivants :

- 1° P augmente quand la température s'élève et varie plus rapidement que les tensions de vapeur;
- 2° P augmente quand la température s'élève, mais moins rapidement que les tensions de vapeur;
- 3° P diminue quand la température s'élève (cas de l'eau).

Mais, dans tous les cas, comme le montre l'équation de Kirchhoff, F' doit être plus petit que F , ce qui est d'accord avec tous les faits connus.

La double équation (2) est susceptible d'une vérification assez précise, grâce aux nombreuses données que l'on possède sur l'eau.

Le calcul du *premier membre*, quand on y fait

$$E = 424, \quad l = 79,25, \quad T_0 = 273, \quad v = 205480000 \quad u = 1000,$$

donne

$$0,0441,$$

Dans le *deuxième membre*, on peut négliger $\frac{dF'}{dT}$ devant $\frac{dP}{dT}$;

$u' = 1090,68$ d'après Bunsen; pour $\frac{dP}{dT}$, sir Will. Thomson a trouvé 123^{atm} et Dewar 139 .

Le premier membre donne.....	0,0460
Le second " " 	0,0413
Moyenne	0,044

Le *troisième membre* est le moins bien déterminé; les expériences de MM. Ramsay et Young conduisent au nombre

$$0,0528;$$

celles de M. Fischer donnent

$$0,0465;$$

mais, étant donnée la difficulté de ce genre de recherches, la concordance doit sembler satisfaisante.

On peut maintenant se proposer d'utiliser l'équation (1) pour la détermination de P , toujours en se bornant à l'eau; mais, auparavant, l'auteur croit devoir reprendre la détermination de F' à l'aide d'une méthode fondée sur la relation

$$\lambda = AT \nu \frac{dF}{dT},$$

et appliquée déjà, mais d'une manière imparfaite, par Ramsay et Young.

Il obtient les résultats suivants :

Températures en degrés centigrades.	F d'après les expériences de Regnault révisées par Broch.	F'.
0.....	^{mm} 4,569	^{mm} 4,569
— 1.....	4,249	4,209
— 2.....	3,950	3,875
— 3.....	3,669	3,565
— 4.....	3,406	3,278
— 5.....	3,160	3,012
— 6.....	2,930	2,766
— 7.....	2,715	2,538
— 8.....	2,514	2,328
— 9.....	2,327	2,134
— 10.....	2,151	1,954

L'équation (1) donne alors pour P les valeurs suivantes :

— 1..... ^o	131,5 ^{atm}
— 5.....	655,6
— 10.....	1309,0

La dernière Partie du Mémoire de M. R. von Helmholtz est consacrée à l'examen de la loi énoncée par M. Kolacek et en vertu de laquelle une dissolution saline commencerait à se congeler à la température à laquelle la tension de la vapeur émise par la dissolution serait égale à la tension de la vapeur émise par la glace pure. Les résultats précédents permettent de se rendre compte de la valeur de cette proposition : la comparaison des données ne permet pas de conclure à une vérification très satisfaisante, mais donne lieu à quelques remarques intéressantes qu'on trouvera dans le Mémoire original.

CH. RIVIÈRE.