# Méthode d'interpréter les expériences sur la température de congélation et le maximum de densité des dissolutions salines, au point de vue de la constitution chimique de ces dissolutions [suite]

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **11 (1871-1873)**

Heft 66

PDF erstellt am: **30.04.2024**

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

**Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

**http://www.e-periodica.ch**

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles.
Vol. XI. N° 66. 1871.

# RECHERCHES

SUR LA

# TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION

## des dissolutions salines

### leur sursaturation et leur constitution chimique,

et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0° C.

PAR

L.-C. de COPPET, Dr.-Ph.

(*Suite* *)

## VI

### Méthode d'interpréter les expériences sur la température de congélation et le maximum de densité des dissolutions salines, au point de vue de la constitution chimique de ces dissolutions.

Dans l'état actuel de la science, il n'est guère douteux que certains sels peuvent préexister en dissolution aqueuse, sans que la constitution chimique des sels proprement dits soit modifiée par l'action de l'eau, leur état d'hydratation seulement pouvant l'être. — Nous ne considérerons dans ce paragraphe que des disssolutions de cette espèce.

* Voir le Bulletin n° 64, t. X, p. 535.

Pour plus de généralité, nous supposerons les dissolutions préparées en dissolvant dans 100 parties d'eau pure une quantité déterminée $M_n$ d'une combinaison hydratée quelconque du sel, combinaison contenant $n$ atomes d'eau. Pour le cas où les dissolutions seraient préparées avec du sel anhydre, on aurait $n = 0$.

Si l'on désigne par $M_{n+r}$ la proportion de sel supposé combiné avec $n + r$ atomes d'eau, que contiendrait *(pour 100 d'eau)* une dissolution préparée avec $M_n$ parties d'un hydrate à $n$ atomes d'eau, on trouve facilement entre $M_n$ et $M_{n+r}$ la relation suivante :

$$(\mathrm{I}) \ldots\ldots \quad M_{n+r} = \frac{[A + 18\,(n+r)]\,100\,M_n}{100\,(A + 18n) - 18r\,M_n}$$

dans laquelle A désigne le poids atomique du sel anhydre ; 18 est le poids atomique de $H^2O$.

Entre certaines limites déterminées de température et de concentration, la dissolution saline pourra ne contenir qu'un seut hydrate, combiné par exemple avec $n$ atomes d'eau. Si l'on dépasse ces limites, soit dans un sens, soit dans l'autre, la dissolution ne contiendra plus une seule substance homogène, mais, d'après la théorie du § IV, elle contiendra un mélange de sel à deux degrés différents d'hydratation.

Lorsque, à la température de sa congélation ou à celle de son maximum de densité, la dissolution ne contiendra qu'un seul hydrate à $n$ atomes d'eau ($n = 0$ si le sel est anhydre), nous admettrons dorénavant que *l'abaissement du point de congélation au-dessous de 0° C., et l'abaissement de la température du maximum de denisté au-dessous de celle du maximum de densité de l'eau pure, sont tous deux proportionnels au poids de l'hydrate à* n *atomes d'eau, qui est dissous dans 100 parties d'eau.*

En désignant par E l'abaissement du point de congélation, et par D l'abaissement du maximum, pour une dissolution contenant $M_n$ parties de l'hydrate à $n$ atomes d'eau, pour 100 d'eau, nous dirons, dans le cas en question, que les rapports $\frac{E}{M_n}$ et $\frac{D}{M_n}$ sont indépendants de la température et de la concentration de la dissolution, c'est-à-dire, qu'ils sont *constants* pour toutes les valeurs de $M_n$.

Lorsqu'on compare entre elles les valeurs du rapport $\frac{E}{M_n}$ pour une série de dissolutions d'un même sel, ces valeurs ne peuvent, en général être égales qu'à condition que toute la quantité $M_n$ de sel préexiste en dissolution à l'état d'hydrate à $n$ atomes d'eau. Si, au moment d'entrer en dissolution, le sel se combine, en tout ou en partie, avec $r$ atomes d'eau enlevés au dissolvant, les quantités des deux hydrates à $n$ et à $n+r$ atomes d'eau que contiendront les diverses dissolutions ne seront pas entre elles dans le même rapport que les quantités $M_n$.

Si *tout* le sel dans les dissolutions est combiné avec $n+r$ atomes d'eau, nous devons admettre que la série $\frac{E}{M_n}$ sera *croissante* avec $M_n$ croissant. On s'en rend facilement compte par les considérations suivantes :

Représentons par $h_n$ et par $h_{n+r}$ *les coefficients d'abaissement* du point de congélation pour les hydrates à $n$ et $n+r$ atomes d'eau — c'est-à-dire, les *abaissements produits par l'unité de poids de chacun de ces hydrates dissous dans 100 parties d'eau.* Représentons de même par $H_n$ et $H_{n+r}$ les abaissements respectifs produits par *un atome* des sels à $n$ et $n+r$ atomes d'eau ; en désignant, comme précédemment, le poids atomique du sel anhydre par A, on a

$$H_n = (A + 18n)\, h_n$$

$$H_{n+r} = \left[A + 18\,(n+r)\right] h_{n+r}.$$

Pour abréger, nous appellerons les expressions $H_n$ et $H_{n+r}$ *abaissements atomiques*. Il est évident que, si les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, le rapport $\frac{E}{M_n}$ ne pourra pas être constant : il faudrait pour cela

$$\frac{h_{n+r}}{h} = \frac{M_n}{M_{n+r}}$$

pour toutes les valeurs de $M_n$, ce qui est impossible, puisque le rapport $\frac{h_{n+r}}{h_n}$ est invariable et que le rapport $\frac{M_n}{M_{n+r}}$ décroit avec $M_n$ croissant. Si les dissolutions ne contiennent, comme nous l'avons supposé, que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, $\frac{E}{M_n}$ doit donc être croisssant ou décroissant, et conséquemment

$$h_{n+r} \lessgtr \frac{M_n}{M_{n+r}} \cdot h_n.$$

Nous allons démontrer que, dans le cas en question, $\frac{E}{M_n}$ ne peut pas être décroissant, mais qu'il est nécessairement croissant.

A cet effet soit $M'_n$, $M''_n$, $M'''_n$,..... une série de valeurs particulières de $M_n$ telles que $M'_n < M''_n < M'''_n <$..... Nous supposons que, par le fait de la dissolution, l'hydrate à $n$ atomes d'eau se transforme en hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et que[30], dans les dissolutions préparées avec les quantités $M'_n$, $M''_n$, $M'''_n$..... de l'hydrate à $n$ atomes d'eau, il se trouve les quantités $M'_{n+r}$, $M''_{n+r}$, $M'''_{n+r}$..... de l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau. Entre les quantités $M_n$ et $M_{n+r}$ il existe la relation exprimée par la formule (I), et l'on voit, d'après cette formule, que $\frac{M'_n}{M'_{n+r}} > \frac{M''_n}{M''_{n+r}} > \frac{M'''_n}{M'''_{n+r}} >$.....

Si donc $\frac{E}{M_n}$ est décroissant, c'est-à-dire si $\frac{E'}{M'_n} > \frac{E''}{M''_n} > \frac{E'''}{M'''_n} >$...., à plus forte raison $\frac{E'}{M'_{n+r}} > \frac{E''}{M''_{n+r}} > \frac{E'''}{M'''_{n+r}} >$....., c'est-à-dire

---

[30] $r$ ne peut jamais être négatif. On ne peut admettre, en effet, qu'une substance puisse être déshydratée par le seul fait de sa dissolution dans l'eau. Si $n=0$, cela est même absolument impossible, puisque alors la substance employée à préparer la dissolution se trouve déjà à l'état anhydre.

que $\frac{E}{M_{n+r}}$ sera aussi décroissant. Mais puisque les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, il faut, d'après l'hypothèse fondamentale, que le rapport $\frac{E}{M_{n+r}}$ soit constant, et l'on voit que cette dernière condition ne peut être remplie que si $\frac{E}{M_n}$ est *croissant*. C'est ce qu'il fallait démontrer [31].

De ce qui précède il suit

$$h_{n+r} > \frac{M_n}{M_{n+r}} \cdot h_n,$$

inégalité qui ne peut jamais changer de sens, quelle que soit la valeur de $M_n$. En remplaçant $M_{n+r}$ par sa valeur tirée de l'équation (I) il vient

$$h_{n+r} > \frac{100\,(A+18n) - 18r\,M_n}{100\,[A+18\,(n+r)]} \cdot h_n,$$

d'où

$$H_{n+r} > H_n - \frac{18r\,M_n}{100} \cdot h_n.$$

Comme cette inégalité, ainsi qu'il a été dit, ne peut jamais changer de sens, quelque petit que soit $M_n$, il s'ensuit

$$\text{(II)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad H_{n+r} \geqq H_n,$$

---

[31] Il demeure bien entendu qu'il ne s'agit ici que de dissolutions contenant un *seul* hydrate. Rien ne s'oppose à ce que $\frac{E}{M_n}$ soit décroissant si les dissolutions contiennent un *mélange* de deux hydrates.

c'est-à-dire que, lorsqu'un sel peut préexister dans des dissolutions de concentration différente, à deux états différents d'hydratation, *l'abaissement atomique de l'hydrate supérieur* (plus riche en eau) *est toujours plus grand que l'abaissement atomique de l'hydrate inférieur, ou peut-être lui est égal.*

Lorsque, dans une série de dissolutions préparées avec un sel à $n$ atomes d'eau, il n'existe qu'un *seul* hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et que, pour deux de ces dissolutions, les valeurs de E ont été déterminées par l'expérience avec une exactitude suffisante, il est facile de voir qu'à l'aide de ces valeurs, on peut calculer la valeur numérique de $r$.

A cet effet, supposons deux dissolutions préparées avec $M'_n$ et $M''_n$ parties de sel à $n$ atomes d'eau pour 100 d'eau. Supposons que, au moment d'entrer en dissolution, chaque atome composant les quantités de sel $M'_n$ et $M''_n$ se combine avec $r$ atomes d'eau enlevés au dissolvant. Désignons par $M'_{n+r}$ et $M''_{n+r}$ les proportions, pour 100 d'eau, de ce nouvel hydrate, et soit E' et E'' les abaissements du point de congélation des dissolutions préparées avec $M'_n$ et $M''_n$ de sel. D'après l'hypothèse fondamentale, on a

$$\frac{E'}{M'_{n+r}} = \frac{E''}{M''_{n+r}}.$$

En remplaçant, dans cette équation, $M'_{n+r}$ et $M''_{n+r}$ par leur valeurs tirées de l'équation (I), et en résolvant par rapport à $r$, on en déduit la formule suivante : [32]

$$\text{(III,1)} \quad . \; . \; . \quad r = \frac{100\,(A+18n)}{18} \cdot \frac{(M'_n\,E'' - M''_n\,E')}{M_n\,M''_n\,(E''-E')}$$

---

[32] Cette formule (III, 1) est la même, sous une autre notation, que celle de M. Rüdorff, reproduite au § Ier,

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des dissolutions contenant un *seul* hydrate déterminé. Supposons maintenant qu'au moment d'entrer en dissolution, la quantité de sel $M_n$ se combine, partie avec $r$, partie avec $s$ atomes d'eau enlevés au dissolvant. Nous savons que, dans une dissolution de concentration et de température données, le sel ne peut pas exister, en même temps, à plus de deux degrés d'hydratation; car, d'après la théorie du § IV, la dissociation de l'hydrate inférieur commence seulement après que celle de l'hydrate supérieur est terminée. Si les proportions relatives des deux hydrates varient avec la concentration et la température des dissolutions suivant les principes développés au § IV, les variations de E comme fonction de $M_n$ suivront une loi complexe.

Pour nous en rendre compte, supposons que, à la température de sa congélation [— E degrés], une portion $\alpha M_n$ de la quantité de sel $M_n$ forme, au dépens du dissolvant, une combinaison à $n+r$ atomes d'eau, tandis que l'autre portion $(1-\alpha)M_n$ forme une combinaison à $n+s$ atomes d'eau. On trouve facilement que, par le fait de ces combinaisons, les 100 parties d'eau pure employées à préparer la dissolution sont réduites à

$$100 - \frac{18\left[\alpha r + (1-\alpha)s\right]M_n}{A + 18n}$$

parties, et que la dissolution contient, *pour 100 d'eau*,

$$\frac{\left[A + 18(n+r)\right]100\,\alpha M_n}{100(A+18n) - 18\left[\alpha r + (1-\alpha)s\right]M_n} = Q_r$$

parties de l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et

$$\frac{\left[A + 18(n+s)\right]100(1-\alpha)M_n}{100(A+18n) - 18\left[\alpha r + (1-\alpha)s\right]M_n} = Q_s$$

parties de l'hydrate à $n+s$ atomes d'eau.

Lorsque, dans la suite (§ XI), nous parlerons des expériences sur la température de congélation des dissolutions contenant un mélange de deux sels, nous verrons que, même dans les cas où les sels mélangés peuvent exercer une action chimique les uns sur les autres, l'abaissement du point de congélation du mélange diffère très peu de la somme des abaissements qu'auraient produits les deux sels isolément. Nous sommes donc autorisés à admettre que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux hydrates d'un même sel, l'abaissement E du point de congélation de cette dissolution est égal à la *somme* des abaissements qu'auraient produits séparément les quantités $Q_r$ et $Q_s$ de ces deux hydrates. En désignant par $h_{n+r}$, $h_{n+s}$ et $H_{n+r}$, $H_{n+s}$ les cœfficients d'abaissement et les abaissements atomiques, nous avons donc

$$(\mathrm{IV},1)\quad \left\{\begin{aligned} E = {} & \frac{[A+18(n+r)]\,100\,\alpha M_n}{100(A+18n)-18\,[\alpha r+(1-\alpha)s]\,M_n}\cdot h_{n+r} \\ & + \frac{[A+18(n+s)]\,100\,(1-\alpha)\,M_n}{100(A+18n)-18\,[\alpha r+(1-\alpha)s]\,M_n}\cdot h_{n+s}. \end{aligned}\right.$$

D'après la définition de l'abaissement atomique,

$$H_{n+r} = \{A+18(n+r)\}\,h_{n+r}$$

$$H_{n+s} = \{A+18(n+s)\}\,h_{n+s}.$$

En introduisant ces expressions dans l'équation (IV, 1), celle-ci devient

$$(\mathrm{IV},2)\quad E = \frac{100\,\alpha M_n H_{n+r} + 100(1-\alpha)M_n H_{n+s}}{100(A+18n)-18\,[\alpha r+(1-\alpha)s]\,M_n},$$

et l'on en tire :

$$H_{n+r} = \frac{\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18\,[\alpha\,(r - s) + s]\,E}{100} - (1 - \alpha)\,H_{n+s}}{\alpha}$$

$$H_{n+s} = \frac{\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18\,[\alpha\,(r - s) + s]\,E}{100} - \alpha\,H_{n+r}}{1 - \alpha}.$$

Puisque l'abaissement du point de congélation d'un mélange de deux hydrates est égal à la somme des abaissements qu'auraient produits les deux hydrates isolément, et comme, en outre, nous avons supposé $s < r$, il s'ensuit que la relation (II) est aussi applicable au cas qui nous occupe, c'est-à-dire que

$$H_{n+r} \geqq H_{n+s}.$$

D'après cela, il est facile de voir que $H_{n+r}$ est d'autant plus grand que $\alpha$ se rapproche de 0, et $H_{n+s}$ d'autant plus petit que $\alpha$ se rapproche de 1. On a donc

$$\text{(V)} \ldots\ldots\ldots H_{n+r} \geqq \frac{E}{M^n}(A + 18n) - \frac{18r\,E}{100}$$

$$\text{(VI)} \ldots\ldots\ldots H_{n+s} \leqq \frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18s\,E}{100}.$$

Lorsque, dans une série de dissolutions préparées avec un sel à $n$ atomes d'eau, il n'existe qu'un seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, nous avons vu que, connaissant pour deux de ces dissolutions (préparées l'une avec $M'_n$ et l'autre avec $M''_n$ de sel) les abaissements du point de congélation E' et E'', on peut calculer $r$ à l'aide de la formule (III, 1). Dans ce cas, le coefficient $\alpha = 1$. — Mais même si $\alpha < 1$, c'est-à-dire, si les dissolutions contiennent, outre l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau, un hydrate inférieur à $n$ ou à $n+s$ atomes d'eau, la formule (III, 1) pourra, dans certains cas, donner pour $r$ sa véritable valeur.

Pour le démontrer, désignons par $\rho$ la valeur de $r$ que donne la formule (III, 1), quelles que soient les valeurs particulières de $\alpha$, ($\alpha'$, $\alpha''$) exprimant les proportions de sel $M'_n$, $M''_n$ qui, au moment de la dissolution, entrent en combinaison avec $r$ atomes d'eau. Pour simplifier les calculs, nous admettrons provisoirement que $H_{n+r} = H_{n+s} = H$, ce qui nous donnera, d'après (IV, 2),

$$(\mathrm{IV},3)\quad \begin{cases} E' = \dfrac{100\, M'_n\, H}{100\,(A+18n) - 18\,[\alpha' r + (1-\alpha')\, s]\, M'_n} \\[2ex] E'' = \dfrac{100\, M''_n\, H}{100\,(A+18n) - 18\,[\alpha'' r + (1-\alpha'')\, s]\, M''_n}. \end{cases}$$

En substituant ces valeurs de E', E'' dans la formule (III, 1), celle-ci se transforme en

(III,2) . . . .

$$\rho = \frac{100\,(A+18n)\left[(r-s)\left(\alpha''\, M''_n - \alpha' M'_n\right) + s\left(M''_n - M'_n\right)\right]}{100\,(A+18n)\left(M''_n - M'_n\right) + 18\, M'_n\, M''_n\,(\alpha'' - \alpha')\,(r-s)}$$

Si $\alpha' = \alpha'' = 1$, c'est-à-dire si *tout* le sel dans les dissolutions est combiné avec $n+r$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho = r$ ; si $\alpha' = \alpha'' = 0$, c'est-à-dire si *tout* le sel est combiné avec $n+s$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho = s$. Cela signifie que, dans ces deux cas, la valeur numérique de $r$ que donne la formule (III, 1), est celle qu'il faut ajouter à $n$ pour trouver le nombre *réel* d'atomes d'eau d'hydratation que contient le sel dans les dissolutions. Dans ces deux cas, la formule (III, 1) doit toujours donner la *même* valeur pour $r$, quelles que soient les deux valeurs particulières de $M_n$ ($M'_n$, $M''_n$) que l'on ait choisies.

Mais ce ne sont pas là les seules relations entre $\alpha'$ et $\alpha''$ pour lesquelles l'équation (III, 2) donne $\rho = r$ ou $\rho = s$. On voit, en effet, que, pour toute valeur de $\alpha'$, il existe deux valeurs particulières de $\alpha''$ qui, substituées dans l'équation (III, 2), donnent l'une $\rho = r$, l'autre $\rho = s$. Ces deux valeurs de $\alpha''$, que nous désignerons par $(\alpha'')_r$ et $(\alpha'')_s$, se déduisent de l'équation (III, 2) en remplaçant $\rho$ successivement par $r$ et par $s$ et en résolvant par rapport à $\alpha''$ :

$$(\alpha'')_r = \frac{100\,(A+18n)\,(M''_n - M'_n) + \alpha' M'_n \left[100(A+18n) - 18r M''_n\right]}{100\,(A+18n)\,M''_n - 18r M'_n M''_n}$$

$$(\alpha'')_s = \frac{\alpha' M'_n \left[100\,(A+18n) - 18s\,M''_n\right]}{M''_n \left[100\,(A+18n) - 18s\,M'_n\right]}.$$

Si donc $\alpha'' = (\alpha'')_r$, la formule (III, 1) donne la véritable valeur numérique de $r$; si $\alpha'' = (\alpha'')_s$, elle donne la véritable valeur numérique de $s$. On reconnait ces cas, dans les applications, en remplaçant $M'_n$ ou $M''_n$ par une troisième valeur particulière de $M_n$, $M'''_n$. Si $\alpha' = \alpha'' = \alpha''' = 1$, ou $\alpha' = \alpha'' = \alpha''' = 0$, la formule (III), 1) donnera, comme nous l'avons dit, la même valeur pour $r$, quand on remplacera $M'_n$, $M''_n$ par $M''_n$, $M'''_n$ ou $M'_n$, $M'''_n$ ; dans tout autre cas la formule (III, 1) donnera pour $r$ des valeurs numériques variables.

Si $r = s = 0$, c'est-à-dire si les dissolutions ne contiennent que l'hydrate à $n$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\varrho = 0$, et la formule (III, 1), $r=0$. Dans ce cas, $M'E'' = M''E'$, c'est-à-dire que $\frac{E}{M_n}$ est constant. — Mais pour toute valeur de $\alpha'$ il est une certaine valeur de $\alpha''$, que nous désignerons par $(\alpha'')_0$, pour laquelle l'équation (III, 2) donne $\varrho = 0$. On la déduit, soit en remplaçant $\varrho$ par 0 et en résolvant par rapport à $\alpha''$ ; soit en posant $M'_n E'' = M''_n E'$, en remplaçant $E'$ et $E''$ par leurs valeurs (IV, 3), et en résolvant par rapport à $\alpha''$. De l'une et l'autre manière on trouve :

$$(\alpha'')_0 = \frac{(r-s)\,\alpha' M'_n - s\,(M''_n - M'_n)}{(r-s)\,M''_n}.$$

Les relations $(\alpha'')_r$, $(\alpha'')_s$ et $(\alpha'')_0$, que nous venons de calculer, ne peuvent être exactes que si, comme nous l'avons supposé, $H_{n+r} = H_{n+s}$. Cette hypothèse nous a permis de simplifier beaucoup les calculs, et il nous importait seulement de démontrer l'existence de ces relations. Il est facile de s'assurer cependant que, sans supposer $H_{n+r} = H_{n+s}$, on peut calculer les véritables valeurs de $\varrho$, $(\alpha'')_r$, $(\alpha'')_s$ et $(\alpha'')_0$ en fonction de $H_{n+r}$ et de $H_{n+s}$. — Quant à la véritable valeur de $(\alpha'')_0$, on peut la déduire de l'équation $M'_n E'' = M''_n E'$, sans calculer préalablement $\varrho$, en remplaçant $E'$ et $E''$ par leurs valeurs tirées de la formule (IV, 2), et en résolvant par rapport à $\alpha''$. On trouve ainsi la formule (VII).

$$\text{(VII)}\quad (\alpha'')_0 = \frac{\left(H_{n+r} - H_{n+s}\right)\alpha'\left[100\,(A+18n) - 18sM''_n\right] + H_{n+s}\,18\left[(r-s)\,\alpha' M'_n - s\left(M''_n - M'_n\right)\right]}{\left(H_{n+r} - H_{n+s}\right)\left[100\,(A+18n) + 18\,(r-s)\,\alpha'\left(M''_n - M'_n\right) - 18sM'_n\right] + H_{n+s}\,18(r-s)\,M''_n}$$

Toutes les fois que $\alpha'' = (\alpha'')_0$, on a $\frac{E'}{M'_n} = \frac{E''}{M''_n}$; quand $\alpha'' > (\alpha'')_0$, on a $\frac{E'}{M'_n} < \frac{E''}{M''_n}$; quand $\alpha'' < (\alpha'')_0$, on a $\frac{E'}{M'_n} > \frac{E''}{M''_n}$. — On peut s'assurer facilement que, étant données trois dissolutions préparées avec $M'_n$, $M''_n$, $M'''_n$ de sel à $n$ atomes d'eau et contenant un mélange de deux hydrates, il n'existe aucune relation entre les coefficients $\alpha'$, $\alpha''$ et $\alpha'''$ telle qu'il en résulterait $\frac{E'}{M'_n} = \frac{E''}{M''_n} = \frac{E'''}{M'''_n}$. Si, pour une série de valeurs $M_n$, le rapport $\frac{E}{M_n}$ est *rigoureusement* constant, on pourra toujours en conclure avec certitude que les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n$ atomes d'eau. On conçoit cependant qu'entre certaines limites pas trop éloignées de $M_n$, le rapport $\frac{E}{M_n}$ puisse être très approximativement *constant*, lors même que les dissolutions contiendraient un mélange de deux hydrates. — Nous avons vu que $\frac{E}{M_n}$ est toujours *croissant* si les dissolutions contiennent un seul hydrate avec plus de $n$ atomes d'eau. Si les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, il pourra être *croissant* ou *décroissant*, suivant les proportions relatives de ce mélange.

Dans toutes les formules précédentes, on pourra remplacer E par D, si l'on admet que l'abaissement du maximum de densité d'une dissolution contenant un mélange de deux hydrates est égal à la somme des abaissements qu'auraient produits séparément les parties constituantes de ce mélange.

---

Dans les applications, si $\frac{E}{M_n}$ est croissant, on cherche d'abord les valeurs de $r$ que donne la formule (III, 1) pour une série de valeurs $M_n$. Comme on ne peut savoir d'avance si ces valeurs sont ou non véritables, je les désignerai dans la suite par $\rho$. Lorsque, entre certaines limites de $M_n$, on trouve des valeurs $\rho$ sensiblement égales, on peut en conclure qu'un *seul* hydrate à $n + r$ ato-

mes d'eau existe *probablement* dans les dissolutions; on admet alors $\rho = r$. Si l'on possède des données sur l'abaissement du maximum, la formule (II, 1) doit donner, entre des limites correspondantes de température et de concentration, la même valeur pour $\rho$ (si réellement $\rho = r$) avec les données sur le maximum et avec celles sur la congélation.— En général, pour calculer $\rho$ avec la formule (III, 1), *il ne faut choisir les deux valeurs de* $M_n$ *ni trop petites ni trop rapprochées l'une de l'autre, afin de se soustraire le plus possible à l'influence des erreurs d'observation.*

Pour calculer $H_{n+r}$ et $H_{n+s}$ avec les formules (V) et (VI), il faut naturellement chosir, entre les différentes valeurs de $\frac{E}{M_n}$ fournies par les expériences, d'une part celle qui rend l'expression

$$\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18r\,E}{100}$$

aussi grande que possible, et d'autre part celle qui rend l'expression

$$\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18s\,E}{100}$$

aussi petite que possible. Dans le premier cas, on prendra le plus souvent la plus grande, dans le second cas, la plus petite valeur de $\frac{E}{M_n}$; il y a rarement un avantage sensible à choisir des valeurs intermédiaires. Mais si E varie beaucoup moins, ou beaucoup plus rapidement que $\frac{E}{M_n}$, il pourra y avoir certaines valeurs de ce rapport plus favorables pour le calcul de $H_{n+r}$ ou de $H_{n+s}$ que la plus grande ou la plus petite.

Soient $\frac{E'}{M'_n}$ et $\frac{E''}{M''_n}$ deux valeurs particulières du rapport $\frac{E}{M_n}$; soit $\frac{E'}{M'_n} < \frac{E''}{M''_n}$ et $E' < E''$. Pour que

$$\frac{E'}{M'_n}(A+18n)-\frac{18r\,E'}{100}>\frac{E''}{M''_n}(A+18n)-\frac{18r\,E''}{100},$$

il faut

$$E'<E''-\frac{100\left(\frac{E''}{M''_n}-\frac{E'}{M'_n}\right)(A+18n)}{18r}.$$

Si E′ remplit cette condition, la valeur plus faible $\frac{E'}{M'_n}$ vaudra mieux pour le calcul de $H_{n+r}$ que la valeur plus élevée $\frac{E''}{M''_n}$.

Pour que

$$\frac{E''}{M''_n}(A+18n)-\frac{18s\,E''}{100}<\frac{E'}{M'_n}(A+18n)-\frac{18s\,E'}{100},$$

il faut

$$E''>E'+\frac{100\left(\frac{E''}{M''_n}-\frac{E'}{M'_n}\right)(A+18n)}{18s}.$$

Si E″ remplit cette condition, la valeur plus élevée $\frac{E''}{M''_n}$ vaudra mieux pour le calcul de $H_{n+s}$ que la valeur plus faible $\frac{E'}{M'_n}$.