Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 8 (1926)

Artikel: Contribution à l'étude des systèmes binaires liquides
Autor: Steiger, Robert-E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742413

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 04.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Ces données coïncident bien avec les valeurs observées.

Conclusions.

Les propriétés de l'anorthite synthétique de M. Brun sont bien voisines de celles attribuées à l'anorthite pure de M. L., Nikitin et D. R. Les petites variations constatées peuvent aussi bien provenir soit d'une imprécision des méthodes de M. L., soit des imperfections des divers diagrammes de Fédoroff, soit d'un écart réel entre les propriétés de l'anorthite synthétique et celles de l'anorthite théorique.

Robert-E. STEIGER. — *Contribution à l'étude des systèmes binaires liquides.*

I. Du sens du déplacement de la concentration d'un mélange azéotropique avec la température.

La concentration d'un mélange azéotropique varie avec la température (ou la pression). Le sens du déplacement de cette concentration a été établi expérimentalement pour un très petit nombre de systèmes binaires. Il peut être prévu pour les autres couples à l'aide de lois énoncées par Roozeboom, Merriman, Vrevskij. Toutefois, il est plus d'un cas où les deux premières règles sont en défaut.

On admet généralement que toutes les courbes de tension de vapeur ont leur origine au zéro absolu. Rechenberg [Zeitschrift für physikalische Chemie, Vol. **95**, 172-183 (1920)] ne partage pas cette manière de voir. Selon cet auteur, il existe pour chaque corps une température bien déterminée, différente de —273° (sauf pour l'hydrogène) à laquelle la tension de vapeur du corps devient nulle. Rechenberg a calculé par extrapolation, à l'aide de la loi de Dühring, les « points d'origine » de plusieurs substances. Cette manière d'opérer paraît quelque peu dangereuse et le doute est permis quant à l'existence réelle des points ainsi établis. Toutefois, on peut retenir leur ordre d'échelonnement sur l'abscisse T°; il permet de prévoir le sens du déplacement de la concentration azéotropique. On remarque que:

La concentration d'un mélange azéotropique de première espèce

se déplace par élévation de la température (ou de la pression) dans le sens du constituant dont le « point d'origine » est le plus élevé.

Cette règle empirique se vérifie pour tous les systèmes où la variation a été établie expérimentalement avec certitude (et notamment pour le cas éthanol-eau).

Système.	« Points d'origine » calculés par Rechenberg (en t°).	« Points d'origine » (en T°).
Benzène	—129°,71	143°,29
Méthanol	—105°,70	167°,30
Benzène	—129°,71	143°,29
Ethanol	— 91°,96	181°,04
Acétate d'éthyle . .	—120°,63	152°,37
Ethanol	— 91°,96	181°,04
Acétate d'éthyle . .	—120°,63	152°,37
Eau	— 87°,84	185°,16
Ethanol	— 91°,96	181°,04
Eau	— 87°,84	185°,16
Eau	— 87°,84	185°,16
n-propanol	— 77°,85	195°,15

II. De quelques particularités présentées par le système acétate d'éthyle-éthanol.

Ce système, très bien étudié par MERRIMAN [Journal of the Chemical Society, Vol. **103**, 1801-07 (1913)], présente l'azéotropisme de première espèce. Les courbes de tensions de vapeur des constituants se rencontrent pour la température 84°,01 sous 948^{mm}. On trouve par interpolation graphique que la concentration moléculaire en alcool du mélange azéotropique qui bout à cette température [1], sous 1160^{mm} est de 51,4%. La mixtion

[1] Rechenberg fait à ce sujet des remarques peu claires (Zeitschrift für physikalische Chemie Vol. **99**, 114 (1921). Peut-on examiner un mélange azéotropique de première espèce (qui possède par définition une tension de vapeur maximée) à la température d'intersection des courbes des tensions de vapeur sous la pression même de ce point ?

des constituants du système se fait avec dilatation et chute de température; à 0°, la déviation maximée (à la règle des mélanges) a lieu, d'après le graphique, pour une concentration moléculaire en alcool d'environ 53-54%.

Quelle est la concentration maximant la dilatation à 84°,01, température à laquelle les déviations maximée et azéotropique de tension se confondent, ou quelle est la concentration maximant l'isotherme de tension 0° [1] ?

L'étude de ce cas offre un intérêt théorique, celle d'autres systèmes est envisagée.

A. Schidlof. — *Sur l'impossibilité thermodynamique de l'existence du zéro absolu.*

Dans un mémoire récent, consacré au second principe de la thermodynamique, Mme T. Ehrenfest-Afanassjeva [2] a fait remarquer, très judicieusement, que le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel de seconde espèce, dû à W. Thomson (1851), n'est pas tout à fait équivalent au principe de Carnot-Clausius énoncé par R. Clausius en 1850.

En effet, selon Carnot et Clausius, il est impossible de produire du travail, au moyen d'un cycle de transformations dans lequel le corps qui se transforme revient continuellement à son état initial, sans transporter en même temps de la chaleur d'un corps plus chaud sur un corps plus froid. Selon Thomson, par contre, il est seulement impossible d'accomplir un travail au moyen d'un cycle de transformations puisant de la chaleur à un seul thermostat.

Si l'on combine le principe de Carnot avec le premier principe de la thermodynamique, on peut établir la formule de la fonction universelle de Carnot, exprimant le « coefficient économique du moteur réversible » η. On trouve, en effet, facilement:

$$\eta = f(T_1 T_2) = \frac{T_1 - T_2}{T_1} . \qquad (1)$$

[1] La concentration moléculaire en alcool de l'azéotropique bouillant à 0° (27mm) est de 22,1%.

[2] T. Ehrenfest-Afanassjeva, Zeitschr. f. Phys., Vol. **33**, p. 933 (1925).