Sur un des procédés employés par Despretz pour déterminer la température du maximum de densité de l'eau et sur la température du maximum de densité de quelques solutions aqueuses

Autor(en): **Coppet, L.-C. de**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **29 (1893)**

Heft 110

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-263582

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. XXIX. N° 110. 1893.

SUR UN DES PROCÉDÉS EMPLOYÉS PAR DESPRETZ

POUR DÉTERMINER

LA TEMPÉRATURE DU MAXIMUM DE DENSITÉ DE L'EAU

ET SUR

la température du maximum de densité de quelques solutions aqueuses,

PAR

L.-C. DE COPPET.

I

Lorsque l'on refroidit ou que l'on échauffe une masse d'eau de manière à la faire passer par la température de son maximum de densité, on observe ce qui suit :

A une certaine distance de la température du maximum (au-dessus de 5 degrés et au-dessous de 3 degrés environ), le refroidissement et l'échauffement se font, en général, *régulièrement*, c'est-à-dire que la vitesse du refroidissement ou de l'échauffement est à peu près uniforme ou uniformément retardée. Mais pendant le passage de la température du maximum, la marche d'un thermomètre placé en n'importe quel point de la masse liquide est, en général, très irrégulière. Elle varie beaucoup suivant la position du thermomètre et suivant la forme du vase qui contient l'eau. Souvent il se produit des arrêts complets qui peuvent durer plusieurs minutes, pendant lesquels la température marquée par le thermomètre ne varie pas d'un centième de degré. Souvent aussi il y a marche rétrograde, et souvent encore un va-et-vient, d'apparence très capricieuse, qui se traduit par des zig-zags dans la représentation graphique.

S'il y a plusieurs thermomètres étagés dans les différentes couches du liquide, et s'il s'agit, par exemple, d'une expérience par refroidissement, on observe, au début de l'expérience et pendant la première période de marche régulière des thermo-

mètres, que la température va en décroissant de la surface au fond. Après le passage du maximum et pendant la seconde période de marche régulière des thermomètres, la température décroît du fond à la surface. — C'est l'inverse qui a lieu s'il s'agit d'une expérience par échauffement.

L'observation de ces phénomènes a été utilisée par plusieurs expérimentateurs, notamment par Despretz et par Karsten, et plus récemment par Exner et par Leonhard Weber, dans le but de déterminer la température du maximum de densité de l'eau.

II

Méthode de Karsten.

Le procédé imaginé par A. Erman [1] et employé par G. Karsten [2] et par L. Weber [3] est le plus simple.

Karsten s'est servi d'un ballon en verre qui n'était que partiellement rempli avec 120 grammes d'eau. Pour le refroidissement, il plongeait le ballon directement dans un mélange réfrigérant. L'échauffement se faisait à l'air libre du laboratoire. La position du thermomètre n'est pas précisée.

L. Weber a employé un ballon en verre de forme sphérique, de 60 millimètres de diamètre, entièrement rempli d'eau. En vue de ralentir et d'égaliser le refroidissement et l'échauffement, ce ballon était suspendu dans un vase en verre de forme cylindrique, muni d'un couvercle en carton percé d'un trou pour livrer passage au col du ballon. Ce vase était entouré d'un mélange réfrigérant pour les expériences par refroidissement. L'échauffement se faisait à l'air libre. La boule du thermomètre était placée exactement au centre du ballon.

Karsten notait le temps pendant lequel le thermomètre s'élevait ou s'abaissait d'une quantité donnée. Weber notait la température de 30 en 30 secondes.

Dans toutes les expériences faites d'après cette méthode, l'on observe *un ralentissement très considérable ou un arrêt complet dans la marche du thermomètre dans les environs de la température du maximum de densité.*

[1] *Annales* de Poggendorff, XII, 463 (1828).

[2] *Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde*, XX (1846).

[3] *Untersuchungen über die Temperatur der Maximaldichtigkeit für destillirtes Wasser und Meerwasser.* Kiel, 1877.

L'explication que Karsten donne de ce phénomène est la suivante : Au moment du passage par la température du maximum, la contraction du liquide se change en dilatation ou réciproquement. Il y a renversement dans la direction des courants, et, par conséquent, ralentissement et arrêt momentané dû à l'inertie des molécules.

Karsten et Weber ont l'un et l'autre observé l'arrêt dans la marche du thermomètre, mais il y a entre leurs observations une différence remarquable. Dans toutes les expériences de Karsten, l'arrêt s'est produit *au-dessous* de la température du maximum dans les expériences par refroidissement, et *au-dessus* de cette température dans les expériences par échauffement. Weber a observé exactement le contraire : arrêt à une température *supérieure* à celle du maximum pendant le refroidissement et inversement.

Voici les observations de Weber :

Expériences			
par refroidissement.		**par échauffement.**	
Température au moment de l'arrêt.	Vitesse moyenne du refroidissement pour 1 degré.	Température au moment de l'arrêt.	Vitesse moyenne de l'échauffement pour 1 degré.
4°,90	6 minutes	3°,75	8 minutes
4,67	7,1 »	3,90	10,5 »
4,62	8,0 »	3,83	11,1 »
4,50	9,0 »	3,87	12,4 »
4,50	10,0 »	3,85	12,3 »
4,40	16,0 »	3,82	13,0 »
4,35	21,0 »	3,85	14,0 »
		3,90	19,0 »

Weber a remarqué que, dans ses expériences, les différences entre les températures auxquelles le thermomètre s'arrête dans les expériences par refroidissement et celles auxquelles il s'arrête dans les expériences par échauffement sont d'autant plus petites que les vitesses moyennes du refroidissement et de l'échauffement sont moindres. Ainsi, la différence entre les températures au moment des arrêts pour les deux expériences par

refroidissement et par échauffement qui ont marché le plus rapidement, est :

$$4^{\circ},90 - 3^{\circ},75 = 1^{\circ},15.$$

Cette même différence, pour les expériences qui ont marché le plus lentement, est :

$$4^{\circ},35 - 3^{\circ},90 = 0^{\circ},45.$$

La limite vers laquelle tendent les deux séries d'observations, à mesure que les vitesses diminuent, est, selon Weber, la véritable température du maximum de densité. Il conclut des expériences dont je viens de reproduire le résultat, que cette limite est 4°,14.

Au premier abord, on peut être disposé à attribuer à l'*inertie du thermomètre* les écarts observés par Weber entre les températures où se sont produits les arrêts et la véritable température du maximum. En effet, si le thermomètre indique tardivement la température de l'eau, on devra trouver, pour la température du maximum, une température trop élevée dans les expériences par refroidissement et une température trop basse dans celles par échauffement. C'est ce qui arrive toujours lorsque l'expérience est disposée comme l'étaient celles de Weber.

Mais ce qui est singulier, c'est que Karsten, qui était arrivé par sa manière de disposer l'expérience à un résultat *diamétralement opposé* à celui de Weber, l'attribue, lui aussi, à l'*inertie du thermomètre*. J'avoue ne pas comprendre le raisonnement de Karsten. Dans toutes ses expériences, l'arrêt s'est produit, comme je l'ai déjà dit, *au-dessous* de la température du maximum dans les expériences par refroidissement, et *au-dessus* de cette température dans les expériences par échauffement. Ainsi, dans les deux seules expériences dont il donne le détail, le thermomètre s'est arrêté à 2°,7 R = 3°,38 C. pendant le refroidissement et à 3°,6 R. = 4°,5 C. pendant l'échauffement. La moyenne des températures auxquelles les arrêts se sont produits, dans 10 expériences, a été 3°,16 R. = 3°,95 C.

J'ai répété les expériences de Karsten et de Weber, et j'ai pu me convaincre que la position occupée par le thermomètre au sein du liquide joue dans ces expériences un rôle capital. Je n'ai pas poursuivi cette étude, parce que je crois cette méthode inférieure à celle de Despretz. Les deux méthodes peuvent, du reste, être combinées avec avantage, ainsi que je l'exposerai ci-après.

III

Méthode de Despretz[1].

Despretz a employé, pour ses expériences, une masse d'eau pesant 6 kilogrammes, contenue dans un vase en faïence de 270 millimètres de hauteur et de 160 millimètres de diamètre. « Quatre thermomètres étaient placés horizontalement dans un plan vertical. Deux thermomètres étaient d'un côté et deux de l'autre côté. Ces instruments alternaient, ensorte que d'un côté se trouvaient les thermomètres les plus rapprochés du fond, que nous appelons le numéro 1 et le numéro 3; de l'autre côté étaient le numéro 2 et le numéro 4. La distance entre le premier thermomètre et le fond était de 54 millimètres, ainsi que celle qui séparait deux thermomètres consécutifs[2]. »

Despretz a fait avec cet appareil deux expériences *par échauffement* et deux expériences *par refroidissement*. Le vase était placé à l'air libre, dans un jardin, à l'abri du soleil. Il était suspendu par trois cordons ou placé sur quatre petites traverses en bois sec.

Les expériences par échauffement ont été faites en été. La masse d'eau, préalablement refroidie, s'est échauffée dans l'air, dont la température s'est élevée, pendant la première expérience, de 18°,48 à 19°,24. Pendant la seconde expérience, l'air marquait 16°,19.

Pendant la première expérience par refroidissement, la température de l'air s'est élevée de — 3°,40 à — 2°,81. Pendant la seconde expérience, l'air marquait — 2°,80.

La température indiquée par chaque thermomètre a été notée de minute en minute dans les expériences par échauffement et de deux minutes en deux minutes dans les expériences par refroidissement. Mais comme la vitesse du refroidissement était environ deux fois moindre que celle de l'échauffement, l'exactitude des résultats doit être, selon Despretz, la même dans les deux cas.

Les résultats de ces observations ont été discutés par Despretz de la manière suivante. Je cite textuellement tout ce qu'il dit à ce sujet :

« Pour avoir la température du maximum, on construit gra-

[1] *Annales de chimie et de physique*, LXX, 5 (1839).

[2] Despretz, l. c., p. 25.

phiquement les courbes des températures indiquées par chaque thermomètre ; pour cela on divise une ligne horizontale en autant de parties qu'il y a de minutes dans la durée de l'expérience.

On élève, de distance en distance, des lignes proportionnelles aux températures et l'on fait passer une courbe par les extrémités relatives au même thermomètre ; ce qui donne quatre courbes :

I est la courbe relative au thermomètre inférieur n° 1 ;
II est celle du n° 2 ;
III est celle du n° 3 ;
IV est celle du thermomètre supérieur, ou n° 4.

Le renversement dans les températures au moment du maximum aurait pu faire penser que ces courbes se couperaient en un seul point qui aurait marqué la température cherchée, mais comme il y a un grand nombre de points d'intersection, on a dû employer une méthode particulière :

1° On a pris la moyenne de toutes les températures où les courbes changent brusquement de direction ;

2° La moyenne des températures des points d'intersection de ces courbes ;

3° La moyenne des points d'intersection de la courbe tracée d'après les températures moyennes avec les quatre courbes.

(L'omission de ce 3° ne changeait pas d'un centième la moyenne définitive.)

4° Enfin, la moyenne générale de ces moyennes.

Il pourrait paraître plus naturel de prendre simplement la moyenne de toutes les températures marquées par les changements de direction et par les intersections ; c'est ce que nous avons fait après avoir formé les tableaux. Le résultat définitif est encore le même à un ou deux centièmes près [1]. »

Désirant étudier cette méthode avec soin, j'ai voulu suivre Despretz pas à pas dans la discussion de ses résultats. A cet effet, j'ai construit d'abord, conformément aux indications de Despretz, les courbes des températures indiquées par les divers thermomètres. J'ai joint les sommets des ordonnées par des lignes droites (ainsi que cela se fait habituellement dans ce genre de recherches), puis j'ai cherché les intersections des quatre courbes ou lignes brisées ainsi obtenues. J'ai reconnu alors que

[1] Despretz, l. c., p. 27.

Despretz avait dû procéder autrement pour la construction de ces courbes : il paraît avoir tracé des courbes continues, sans s'astreindre à les faire passer par tous les points fournis par les observations.

Les *températures auxquelles les courbes se coupent* telles que Despretz les donne dans les tableaux qui résument ses expériences, diffèrent presque toutes de celles que l'on obtient en construisant les courbes de la manière usuelle. Les différences, tantôt positives, tantôt négatives, ne sont pas considérables. Dans un petit nombre de cas seulement elles dépassent quelques centièmes de degré. Mais, envisagées ensemble, elles sont de nature à modifier quelque peu le résultat final.

A l'appui de ce que je viens d'affirmer, je reproduis ici un extrait de la table intitulée « état des thermomètres », relative à la première expérience par échauffement de Despretz, qui se trouve à la page 26 de son mémoire. Je reproduis aussi le tableau où Despretz a résumé la discussion de cette même expérience (page 29 de son mémoire).

1re Expérience par échauffement de Despretz.

Etat des thermomètres (extrait).

N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	Temps en minutes.
3,°74	3°,56	3°,47	3°,14	30
3,79	3,57	3,55	3,22	32
3,80	3,62	3,62	3,31	34
3,80	3,65	3,98	3,60	36
3,80	3,72	4,10	3,70	37
3,82	3,97	4,42	3,51	38
3,83	4,22	4,48	3,37	39
3,83	4,22	4,54	3,37	40
3,89	4,22	4,23	4,41	41
4,10	4,57	3,89	4,91	42
4,19	4,60	4,54	5,05	43
4,30	4,27	4,75	5,14	44
4,41	4,42	4,82	5,26	45

Discussion faite par Despretz de sa 1re expérience par échauffement.

Températures auxquelles les courbes changent de direction.					Températures auxquelles les courbes se coupent.				Températures auxquelles les courbes coupent la courbe moyenne.			
I	Infre	3°,87		4°,10	I et II	Infre	3,847	4,103	I	Unique		3,840
	Supre	4,33				Supre	4,330	4,358	II	Infre	3,681	3,810
II	Infre		3,72	4,115		»	4,386			»	3,940	
	Supre	4,43	4,51		I et III	Infre	3,837	3,912		Supre	4,590	4,200
	»	4,47				»	3,988		III	Infre	3,640	3,640
	»	4,64				Supre	4,168	4,040		Supre	4,243	4,436
	»	4,31			I et IV	Unique		3,890		»	4,630	
	»	4,71			II et III	Infre	3,674	4,076				4,038
III	Infre	3,57	3,71	4,100		Supre	4,460	4,478	IV	Unique		4,237
	»	3,85				»	4,496			Moyenne		4,079
	Supre	4,38	4,49		II et IV	Infre	3,730	4,104				
	»	4,49				Supre	4,478					
	»	4,60			III et IV	Unique		4,250				
IV	Infre	3,27	3,46	4,130		Moyenne		4,077				
	»	3,75										
	»	3,37										
	Supre		4,80									
	Moyenne			4,111								

Moyenne par la courbe moyenne. 4,079
» par les changements. 4,111
» par les intersections. 4,077

Moyenne non corrigée de l'expérience. . . 4,089

Si l'on consulte l'extrait de la table « état des thermomètres », on voit, par exemple, que le thermomètre n° 1 est resté stationnaire à 3°,80 de la 34me à la 37me minute. Le n° 3 est monté de 3°,62 à 3°,98 de la 34me à la 36me minute. Les courbes I et III doivent donc se couper à 3°,80. Si l'on consulte maintenant le tableau résumant la discussion de l'expérience faite par Despretz, on voit que l'intersection 3°,80 ne s'y trouve pas. Celle qui s'en rapproche le plus est 3°,837.

De la 37me à la 38me minute, le n° 1 est monté de 3°,80 à 3°,82, et le n° 2 de 3°,72 à 3°,97. Il y a donc intersection entre 3°,80 et 3°,82. Cette intersection manque encore dans le tableau de Despretz. Celle qui s'en rapproche le plus est 3°,847.

La table fait voir que les courbes II et IV doivent se couper entre la 40me et la 41me minute à 4°,22 Cette intersection ne se trouve pas non plus dans le tableau. Celle qui s'en rapproche le plus est 4°,478, etc.

Des différences analogues se retrouvent dans la discussion des trois autres expériences de Despretz. Je n'en ai pas trouvé l'explication.

Il ne m'a pas été possible non plus de reconnaître quel principe a guidé Despretz dans la fixation des *températures auxquelles les courbes changent de direction.* Que l'on consulte à ce point de vue la table et le tableau relatifs à la première expérience reproduits ci-dessus. On voit, par exemple, d'après la table « état des thermomètres », que la courbe III change très brusquement de direction à 4°,54 (40me minute) et à 3°,89 (42me minute). La courbe IV fait de même à 3°,70 (37me minute) et à 3°,37 (40me minute). De ces quatre chiffres, le dernier seul se retrouve dans le tableau résumant la discussion de l'expérience.

Il y a dans le mémoire de Despretz quelques fautes d'impression et aussi quelques petites erreurs de calcul. Ainsi, dans le tableau relatif à la seconde expérience par échauffement (p. 32 du mémoire), la moyenne des *températures auxquelles les courbes changent de direction* est 4°,048 et non 4°,023 comme l'indique le tableau.

IV

Expériences d'Exner et de L. Weber.

Exner a répété les expériences de Despretz [1], mais, dans la

[1] *Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften.* Wien, LXVIII, 463 (1873).

discussion de ses résultats, il n'a tenu compte que des *températures auxquelles les courbes se coupent*, en laissant de côté celles où les *courbes changent de direction*. Voici les résultats de ses sept expériences :

Moyennes des températures auxquelles les courbes se coupent.

Expériences

par refroidissement.	par échauffement.
4°,312	3°,570
4,795	3,394
4,806	3,455
4,362	Moyenne 3,473
Moyenne 4,569	

Moyenne générale 4°,021.

Exner rejette ce résultat. Lui aussi attribue au *retard des thermomètres* le fait qu'il a toujours trouvé la moyenne des intersections plus élevée dans les expériences par refroidissement que dans celles par échauffement [1].

Pour obvier à l'inconvénient (supposé) de l'inertie des thermomètres, Exner a remplacé les quatre thermomètres par deux éléments thermo-électriques placés l'un dans les couches supérieures, l'autre dans les couches inférieures du liquide. Ces deux éléments étaient reliés à un galvanomètre dont on observait la déviation. Lorsque celle-ci était nulle, la température devait être la même aux deux points du liquide où se trouvaient les éléments. Exner a admis implicitement que la température devait être sensiblement uniforme à cet instant dans toute la masse liquide.

Je renvoie au mémoire original pour les détails de la méthode, et au travail déjà cité de L. Weber, qui a répété les expériences d'Exner, pour la critique qu'il en a faite.

Les résultats que Exner a obtenus par sa nouvelle manière de disposer l'expérience concordent mieux entre eux que ceux d'aucun autre expérimentateur. Les 41 résultats partiels déduits de ses 27 expériences sont tous compris entre 3°,885 et 3°,967. La moyenne est 3°,945.

[1] « Diese Zahlen lassen deutlich das Nachbleiben der Thermometer, sebstwenn dieselben sehr empfindlich sind, erkennen. » Exner, l.c., p. 468.

Malheureusement, Exner a négligé d'indiquer par quels moyens il a refroidi et chauffé la grande masse d'eau (environ 6 litres) employée pour ses expériences. Il ne dit rien non plus de la vitesse de refroidissement et de l'échauffement, ce qui est très regrettable. Sur ses 41 résultats partiels, il en indique 7 seulement comme ayant été déduits d'expériences par refroidissement. Ces dernières paraissent donc avoir été beaucoup moins nombreuses que les expériences par échauffement.

L. Weber a obtenu par la même méthode les résultats suivants. Les *températures* sont celles de la couche supérieure du liquide au moment où la déviation du galvanomètre était nulle.

Expériences			
par refroidissement.		**par échauffement.**	
Température.	Vitesse moyenne du refroidissement pour 1 degré.	Température.	Vitesse moyenne de l'échauffement pour 1 degré.
4°,36	6,5 minutes	3°,94	10,5 minutes
4,20	10,0 »	4,19	12,4 »
4,15	10,3 »	4,21	24,0 »
4,03	16,0 »		
3,94	21,0 »		

Ici la concordance des résultats entre eux fait entièrement défaut. Toutefois, si l'on ne compare entre elles que les expériences faites dans les mêmes conditions de vitesse (les 2me et 3me expériences par refroidissement), la concordance est aussi bonne que celle obtenue par Exner.

Weber croit que la concordance des résultats d'Exner est due à ce que ce dernier n'a pas varié les conditions de ses expériences [1].

[1] « Wenn man annimt, was bei dem grossen von Exner angewandten Gefässe höchst wahrscheinlich ist, dass derzelbe seine Abkühlungs- und Erwärmungsversuche je unter denselben Bedingungen angestellt hat, so hat die grosse Uebereinstimmung seiner Einzelresultate nichts auffallendes mehr ; denn dieselbe gibt dann nur einen Beleg für die Exactheit der galvanometrischen Temperaturbestimmung, lässt dagegen kein Urteil zu, weder über die Zuverlässigkeit des gefundenen Wertes für t_m. » (la température du maximum) « noch über die Sicherheit der, der Methode zu Grunde liegenden Voraussetzungen. » L. Weber, l. c., p. 22.

V

Nouvelles expériences faites d'après la méthode de Despretz.

J'ai employé pour mes expériences des flacons de Woolf à trois tubulures contenant de 600 à 700 centimètres cubes. On les remplissait jusqu'aux tubulures d'eau distillée purgée d'air, ou de solution aqueuse. La hauteur du liquide était de 15 à 16 centimètres. Par chacune des trois tubulures passait un thermomètre. Le premier thermomètre, que je désignerai par I, passait le plus souvent par une des tubulures latérales. Le centre de sa boule, qui n'a que 4 millimètres de diamètre, était toujours à 1 centimètre du fond. Le thermomètre II passait généralement par la tubulure centrale ; le centre de sa boule était au centre de la masse liquide, quelquefois un peu plus bas. Le thermomètre III passait par la 3me tubulure, et le centre de son réservoir cylindrique était à 3 ou 4 centimètres de la surface du liquide.

Le thermomètre n° I est un thermomètre normal de Geissler, à Bonn, extrêmement sensible. Sa graduation en $^1/_{10}$ permet d'apprécier le centième de degré.

Le n° II est un thermomètre de Greiner, gradué en $^1/_5$ et permettant d'apprécier le $^1/_{50}$.

Le n° III est un thermomètre calorimétrique de Baudin, gradué en $^1/_{50}$.

Pour le refroidissement, j'ai employé un bain de glace et d'eau, ou bien une solution saturée d'azotate de potasse impur, maintenue en partie congelée à l'aide d'un mélange réfrigérant. On obtient avec ce second bain une température constante de — 3°, à quelques dixièmes près. L'échauffement s'est fait dans un bain d'eau dont je réglais la température au début de l'expérience à l'aide de glace ou d'eau chaude, de manière à ce que lavitesse de l'échauffement fût autant que possible égale à celle du refroidissement. La température du bain chaud étant cependant toujours inférieure à celle du laboratoire, le refroidissement produit par le flacon de Woolf était à peu près compensé, pendant la durée d'une expérience, par l'échauffement dû à l'air ambiant.

Le flacon de Woolf était plongé dans le bain jusqu'au bord supérieur des tubulures.

Etant seul pour faire les observations, je n'ai pu noter l'état

des thermomètres que de 30 en 30 secondes, de sorte qu'il s'est écoulé une minute et demie entre deux lectures successives du même thermomètre.

Pour la discussion des résultats, j'ai construit des courbes, comme l'a fait Despretz, avec les temps comme abscisses et les températures comme ordonnées. Je désignerai dans la suite par I, II et III les courbes représentant respectivement la marche des thermomètres I, II et III.

Ces courbes sont beaucoup plus régulières que celles représentant la marche des thermomètres dans les expériences de Despretz. Cela tient, je crois, à ce que le volume d'eau employé par Despretz (6 litres) était trop grand. J'ai trouvé aussi que, dans les conditions de mes expériences, il n'était pas avantageux de ralentir la vitesse moyenne générale du refroidissement et de l'échauffement au-delà de 0°,1 par minute.

Si l'on se reporte à ce que j'ai dit au début de ce mémoire sur les variations de température dans les différentes couches d'une masse d'eau qui se refroidit, ou s'échauffe, en passant par la température de son maximum de densité, on voit qu'il y a lieu de distinguer ici trois périodes dans la marche des thermomètres. Ce sont :

1° Une *première période de marche régulière*, ou *période initiale*, où la vitesse du refroidissement ou de l'échauffement est sensiblement uniforme ou uniformément retardée ;

2° Une *période de perturbations* ou de *marche irrégulière*, où la vitesse du refroidissement ou de l'échauffement est très variable et souvent nulle ou négative ;

3° Une *deuxième période de marche régulière* ou *période finale*, où la vitesse du refroidissement ou de l'échauffement est de nouveau uniforme ou uniformément retardée.

Dans les expériences en question, les vitesses moyennes ont été les suivantes :

Thermomètre inférieur N° 1.

Période initiale : 0°,2 à 0°,8 par minute ; le plus souvent 0°,5 environ.

Période des perturbations : Vitesse moyenne toujours inférieure à 0°,02.

Période finale : 0°,05 à 0°,02.

Thermomètre intermédiaire N° II.

Période initiale : Vitesse toujours comprise entre celles des n^{os} I et III.

Période des perturbations : 0°,01 à 0°,1.

Période finale : Vitesse toujours supérieure à celles des n^os I et III ; 0°,1 à 0°,3.

Thermomètre supérieur N° III.

Période initiale : Vitesse moyenne environ 2 fois plus petite que celle du n° 1.

Période des perturbations : Vitesse moyenne toujours supérieure à celle des périodes initiale et finale ; 0°,4 à 1°,5.

Période finale : Vitesse moyenne comprise entre celles des n^os I et II.

Chaque expérience a été réputée *finie* 4 ½ minutes après la fin de la période des perturbations pour le thermomètre n° I ; elle a été réputée *commencée* 4 ½ minutes avant le commencement de la période des perturbations pour le n° I.

Le tracé graphique a fait reconnaître, en général, sans difficulté, le commencement et la fin de chaque période de perturbations. Il a été quelquefois difficile de préciser le *début* de la période des perturbations pour les n^os I et II, et la *fin* de cette période pour le n° III. Pour ces quelques cas douteux, j'ai adopté les règles suivantes :

1° Pour le n° I, la période des perturbations est censée *commencée* à l'instant où la vitesse du refroidissement ou de l'échauffement devient inférieure à la vitesse au début de la période finale.

2° Pour le n° II, la période des perturbations est censée *commencée* aussitôt que la vitesse devient inférieure à ce qu'elle est à la *fin de l'expérience* (c'est-à-dire 4 ½ minutes après la fin de la période des perturbations pour le n° I).

3° Pour le n° III, la période des perturbations est censée *finie* aussitôt que la vitesse devient sensiblement inférieure à ce qu'elle était au début de cette même période.

Il va sans dire que ces règles ne sont pas générales, mais applicables seulement aux expériences dont il est ici question.

Pour déterminer la température du maximum de densité, j'ai pris d'abord *la moyenne des températures auxquelles les courbes se coupent deux à deux.* (Règle de Despretz.)

Je n'ai pas eu affaire, comme Despretz, à des intersections multiples. Une fois seulement, sur 60 expériences, les courbes I et II se sont coupées en trois points. J'ai pris la moyenne de ces trois intersections et l'ai comptée pour une.

Despretz a fait une distinction entre les intersections « *infé-*

rieures » et les intersections « *supérieures* » *à la température du maximum cherchée.* Il avait trouvé par la méthode thermométrique 4°,00 comme température du maximum. Il a donc pris la moyenne des intersections inférieures à 4°,00 et la moyenne des intersections supérieures à 4°,00, puis la moyenne de ces moyennes. Il est clair que cette manière de compter tend à rapprocher un peu le résultat final du chiffre préconçu 4°,00.

J'ai aussi déterminé la température du maximum en prenant *la moyenne générale des températures pendant les périodes de perturbations.*

Despretz a pris la moyenne des températures où les courbes « *changent brusquement de direction.* » Ce procédé manque de précision. J'ai déjà dit qu'il m'est impossible de comprendre comment Despretz a déterminé les « changements de direction » qu'il signale.

J'ai toujours combiné ensemble une expérience par refroidissement et une par échauffement. Ce que j'appellerai dorénavant *une expérience* comprendra toujours une opération par refroidissement et une par échauffement faites dans des conditions identiques comme disposition des thermomètres et autant que possible semblables par rapport à la vitesse du refroidissement et de l'échauffement.

Avant de commencer les expériences avec les solutions aqueuses, j'ai fait deux expériences avec l'*eau distillée,* pure et purgée d'air par ébullition. Ce sont les détails de ces expériences que je vais reproduire maintenant à titre d'exemple.

Dans les tables suivantes, les températures sont corrigées pour le déplacement du zéro et pour la portion des tiges des thermomètres non plongée dans l'eau. Cette dernière correction a été calculée une fois pour toutes, pour la température du maximum (ici 4°).

Les *différences* dans les tables sont celles entre deux lectures successives. Elles permettent d'apprécier la vitesse du refroidissement ou de l'échauffement.

Les *traits* marquent le commencement et la fin des périodes de perturbations.

Dans les deux expériences dont il est ici question, la hauteur du liquide était de 15 centimètres, son volume 600 centimètres cubes environ. La boule du thermomètre I était à 1 centimètre du fond. Le n° II était à mi-hauteur. Le n° III passait par la tubulure centrale et le centre de son réservoir était à 3 centimètres de la surface du liquide.

Eau. — 1re Expérience. — Refroidissement.

Température du bain : 0°2 à 0°5.
Température du liquide au début : 8 à 9°.

Etat des thermomètres.

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
6°,35						0
	1°,07					1
		7°,38				2
5,28						3
			0°,58			
				7°,68		4
	0,83					5
		6,80			0°,53	
4,45						6
			0,55			
				7,15		7
	0,41					8
		6,25			0,47	
4,04						9
			0,54			
				6,68		10
	0,08					11
		5,71			0,43	
3,96						12
			0,38			
				6,25		13
	0,02					14
		5,33			0,40	
3,94						15
			0,22			
				5,85		16
	0,02					17
		5,11			0,30	
3,92						18
			0,25			
				5,55		19
	0					20
		4,86			0,26	
3.92						21
			0,60			
				5,29		22
	0					23
		4,26			0,13	
3,92						24
			— 0,03			
				5,16		25
	0,01					26
		4,29			0,68	
3,91						27
			0,01			
				4,48		28
	0,03					29
		4,28			1,37	
3,88						30
			0,08			
				3,11		31
	0,02					32
		4,20			0,68	

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
3°,86						33
			0°,40			
	0°,01	3°,80		2,°43		34
						35
3,85					0°,35	36
			0,40			
	0	3,40		2,08		37
						38
3,85					0,23	39
			0,38			
	— 0,01	3,02		1,85		40
						41
3,86					0,19	42
			0,30			
	— 0,01	2,72		1,66		43
						44
3,87					0,16	45
			0,22			
	0,04	2,50		1,50		46
						47
3,83					0,15	48
			0,19			
	0,13	2,31		1,35		49
						50
3,70					0,12	51
			0,19			
	0,15	2,12		1,23		52
						53
3,55					0,09	54
			0,17			
	0,14	1,95		1,14		55
						56
3,41						57

Eau. — 1re Expérience. — Echauffement.

Température du bain : 8°6 à 8°3.
Température du liquide au début : environ 0°5.

Etat des thermomètres.

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
1°,05						0
	1°,99			0°,69		1
		0°,80				2
3,04					0°,13	3
			0°,75			
				0,82		4
	0,71	1,55				5
					0,62	6
3,75						
			0,95			
				1,20		7
	0,25	2,30				8
					0,49	9
4,00						
			0,45			
				1,69		10
	0,07	2,75				11
					0,47	12
4,07						
			0,65			
				2,16		13
	0,06	3,40				14
					0,36	15
4,13						
			0,24			
				2,52		16
	0,02	3,64				17
					0,19	18
4,15						
			— 0,04			
				2,71		19
	0,01	3,70				20
					0,20	21
4,16						
			0,05			
				2,91		22
	0,02	3,73				23
					1,36	24
4,18						
			0,04			
				4,27		25
	0,05	3,77				26
					1,11	27
4,23						
			0,43			
				5,38		28
	0,01	4,20				29
					0,44	30
4,24						
			0,59			
				5,82		31
	0	4,79				32
					0,25	33
4,24						

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
			0°,41			
				?		34
	—0°,07					35
		5°,20			0°,25	
4°,17						36
			0,30			
				6,40		37
	0,08					38
		5,50			0,21	
4,25						39
			0,21			
				6,61		40
	0,25					41
		5,71			0,17	
4,50						42
			0,23			
				6,78		43
	0,25					44
		5,94			0,12	
4,75						45
			0,22			
				6,90		46
	0,25					47
		6,16				
5,00						48

Eau. — 2me Expérience. — Refroidissement.

Température du bain : 0°1.

Température du liquide au début : environ 9°.

Etat des thermomètres.

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
6°,05						0
				7°,51		1
	1°,58					2
		6°,80			0°,48	
4,47						3
			0°,52			
				7,03		4
	0,65					5
		6,28			0,54	
3,82						6
			0,59			
				6,57		7
	0,25					8
		5,69			0,45	
3,57						9
			0,54			
				6,12		10
	0,09					11
		5,15			0,40	
3,48						12

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
			0°,74			
	0°,04	4°,41		5°,72		13
3°,44					0°,26	14
			0,10			15
	0,02	4,31		5,46		16
3,42					0,23	17
			— 0,04			18
	0,01	4,35		5,23		19
3,41					0,71	20
			0,05			21
	— 0,01	4,30		4,52		22
3,42					1,37	23
			0,53			24
	0,03	3,77		3,15		25
3,39					0,62	26
			0,33			27
	0	3,44		2,53		28
3,39					0,32	29
			0,38			30
	— 0,01	3,06		2,21		31
3,40					0,24	32
			0,33			33
	0,17	2,73		1,97		34
3,23					0,20	35
			0,23			36
	0,31	2,50		1,77		37
2,92						38
			0,19			39
	0,27	2,31		?		40
2,65						41
						42
				1,46		43

Eau. — 2me Expérience. — Echauffement.

Température du bain : 9°5 à 9°1.
Température du liquide au début : 0°1 à 0°2.

Etat des thermomètres.

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
0°,85						0
	2°,49	0°,70		0°,46		1
3,34					0°,36	2
			1°,02			3
	0,71	1,72		0,82		4
4,05					0,42	5
			0,75			6
	0,20	2,47		1,24		7
4,25					0,54	8
			1,03			9
	0,11	3,50		1,78		10
4,36					0,46	11
			0,20			12
	0,06	3,70		2,24		13
4,42					0,21	14
			0,02			15
	0	3,72		2,45		16
4,42					0,23	17
			0,06			18
	— 0,06	3,78		2,68		19
4,36					2,17	20
			0,19			21
	— 0,02	3,97		4.85		22
4,34					1,12	23
			0,73			24
	— 0,04	4,70		5,97		25
4,30					0,48	26
			0,57			27
	— 0,04	5,27		6,45		28
4,26					0,38	29
			0,39			30
	— 0,02	5,66		6,73		31
						32

N° I.	Différences.	N° II.	Différences.	N° III.	Différences.	Temps en demi-minutes.
4°,24					0°,27	33
			0°,30			
	0°,15			7°,10		34
		5°,94				35
4,39					0,26	36
			0,33			
				7,38		37
	0,27					38
		6,27			0,21	
4,66						39
			0,23			
				7,59		40
	0,29					41
		6,50				
4,95						42

Dans les deux expériences dont le détail précède, les *vitesses moyennes* (par minute) du refroidissement et de l'échauffement ont été les suivantes :

Expériences avec l'Eau

		Vitesses moyennes					
		du refroidissement.			de l'échauffement.		
		I inférieur.	II interméd.	III supérieur.	I inférieur.	II interméd.	III supérieur.
1re expérience.	Période initiale .	0°,513	0°,271	0°,240	0°,656	0°,379	0°,211
	Perturbations. .	0,011	0,014	0,607	0,017	0,029	0,823
	Période finale. .	0,093	0,188	0,123	0,167	0,228	0,169
	Moyennes générales	0,103	0,201	0,256	0,164	0,238	0,276
	Moyenne générale pr les 3 thermomres.	. . . . 0°,184			0°,226		
2me expérience.	Période initiale .	0°,551	0°,398	0°,332	0°,756	0°,622	0°,247
	Perturbations. .	0,014	0,024	0,442	-0,001	0,078	1,097
	Période finale. .	0,167	0,221	0,145	0,158	0,281	0,196
	Moyennes générales	0,161	0,230	0,288	0,195	0,297	0,358
	Moyenne générale pr les 3 thermomres.	. . . . 0°,227			0°,281		

Des expériences dont je viens de donner le détail, je déduis *la moyenne générale des températures pendant les périodes de perturbations* de la manière suivante. Je fais pour chacun des trois thermomètres la somme des températures observées pendant la période des perturbations, j'ajoute ces trois sommes ensemble et divise par le nombre total de lectures. On trouve ainsi, pour la 1re expérience, refroidissement :

Somme des températures notées au thermomètre I de la 9me à la 48me demi-minute = 54°,61. Nombre de lectures = 14.

Somme des températures notées au thermomètre II de la 23me à la 32me demi-minute = 17°,03. Nombre de lectures = 4.

Somme des températures notées au thermomètre III de la 25me à la 34me demi-minute = 15°,18. Nombre de lectures = 4.

La moyenne générale des températures pendant les périodes de perturbations est donc :

$$\frac{54^\circ,61 + 17^\circ,03 + 15^\circ,18}{14 + 4 + 4} = 3^\circ,946.$$

On trouve de même :

Pour la 1re expérience,

$$\text{échauffement : } \frac{45^\circ,82 + 14^\circ,85 + 12^\circ,56}{11^\circ + 4 + 3} = 4^\circ,068\,;$$

Pour la 2me expérience,

$$\text{refroidissement : } \frac{30^\circ,92 + 17^\circ,37 + 15^\circ,43}{9 + 4 + 4} = 3^\circ,748\,;$$

Pour la 2me expérience,

$$\text{échauffement : } \frac{38^\circ,95 + 18^\circ,67 + 13^\circ,50}{9 + 5 + 3} = 4^\circ,184.$$

Moyenne générale de la 1re expérience.	4°,007
» de la 2me »	3°,966
Moyenne générale, *par les perturbations*, des 2 expér.	3°,987

Les *températures auxquelles les courbes se coupent deux à deux* sont les suivantes :

	1re expérience	
	Refroidissement.	Echauffement.
I et II	3°,852	4°,237
I et III	3,877	4,194
II et III	4,282	3,742
Moyennes . .	4,004	4,058

Moyenne générale de l'expérience : 4°,031.

2me expérience

	Refroidissement.	Echauffement.
I et II	3°,390	4°,333
I et III	3,416	4,358
II et III	4,309	3,814
Moyennes . .	3,705	4,168

Moyenne générale de l'expérience : 3°,937.

Moyenne générale *par les intersections* des 2 expér. : 3°,984.

La température du maximum de densité de l'eau pure serait donc, d'après ces expériences :

$$\frac{3^\circ,987 + 3^\circ,984}{2} = 3^\circ,99.$$

Comme second exemple, je choisis à dessein un des groupes d'expériences dont les résultats ont été parmi les moins concordants : celles faites avec une solution de 6,840 sucre pour 100 d'eau. Pour abréger, je laisse de côté le détail des observations et ne reproduis que les tableaux qui en résument les résultats.

Température du maximum de densité de la solution 6,840 sucre pour 100 d'eau, d'après les températures auxquelles les courbes se coupent deux à deux :

1re expérience

	Refroidissement.	Echauffement.
I et II	0°,504	—0°,150
I et III	0,495	0,870
II et III	—0,310	1,798
Moyennes . .	0,230	0,839

Moyenne générale de l'expérience : 0°,535.

2me expérience

	Refroidissement.	Echauffement.
I et II	0°,470	0°,879
I et III	0,257	0,939
II et III	0,130	1,128
Moyennes . .	0,286	0,982

Moyenne générale de l'expérience : 0°,634.

Moyenne générale *par les intersections* des 2 expér. : 0°,585.

Température du maximum de densité de la solution 6,840 sucre pour 100 d'eau, d'après les températures moyennes des périodes de perturbations :

	1re expérience.	2me expérience.
Refroidissement .	0°,402	0°,490
Echauffement . .	1,278	1,068
Moyennes . .	0,840	0,779

Moyenne générale *par les perturbations :* 0°809.

Moyenne génér. par les intersections et par les perturbations :

$$\frac{0^\circ,585 + 0^\circ,809}{2} = 0^\circ,70.$$

VI

Température du maximum de densité de l'eau calculée à nouveau d'après les expériences de Despretz.

Ne pouvant retrouver les principes qui ont dû guider Despretz dans la discussion de ses expériences, j'ai appliqué à cette discussion les règles que j'ai adoptées pour le calcul de mes propres expériences, règles que je viens d'exposer.

Les courbes qui représentent la marche des thermomètres dans les expériences de Despretz se coupent souvent plusieurs fois. J'ai réduit à une seule ces intersections multiples en en prenant la moyenne.

Voici, comme exemple, comment j'ai fait le calcul pour la 2me expérience par échauffement :

2me expérience par échauffement (Despretz).

Températures auxquelles les courbes se coupent deux à deux.

I et II	3°,910 4,246 4,257 4,272 4,358	4,209
I et III		3,910
I et IV		4,075
II et III	3,640 4,350 4,352	4,114
II et IV	3,640 3,689 4,408	3,912
III et IV	3,515 3,707 4,259	3,827
	Moyenne	4,008

Despretz a trouvé 4°,004. Le résultat est presque identique, quoique les éléments du calcul soient en partie très différents. (Comp. le tableau p. 32 du Mémoire de Despretz.)

Je vais mettre en regard maintenant les moyennes que j'ai calculées avec celles calculées par Despretz [1].

[1] J'ai écarté de mon calcul trois données où il me paraît évident qu'il y a des fautes d'impression. Ce sont : 1re exp. par échauffement, thermomètre n° 4, 48me minute, 4°,51 ;

2me exp. par refroidissement, n° 3, 11 h. 03, 4°,36, et 11 h. 25, 7°,65.

Expériences de Despretz

Moyennes par les températures auxquelles les courbes se coupent deux à deux, calculées :

	Par Despretz :	Par moi :
1re exp. par échauffement . .	4°,077	4°102
2me » » . .	4,004	4,008
Moyenne.	4,041	4,055
Correction[1]	—0,089	—0,089
Moyenne corrigée. .	3,952	3,966
1re exp. par refroidissement .	3,96	3,831
2me » » .	4,03	4,042
Moyenne.	3,995	3,937
Correction	— 0,033	—0,033
Moyenne corrigée. .	3,962	3,904
Moyenne générale des 4 exp.	3°,957	3°,935

Expériences de Despretz

	Moyennes par les températures auxquelles les courbes changent brusquement de direction. Calculées par Despretz :	*Moyennes par les températures moyennes des périodes de perturbat*s. Calculées par moi :
1re exp. par échauffement .	4°,111	3°,897
2me » » .	4,023	3,752
Moyenne. . . .	4,067	3,825
Correction . . .	—0,089	— 0,089
Moyenne corrigée	3,978	3,736
1re exp. par refroidissement	4,01	4,156
2me » »	3,995	4,134
Moyenne. . . .	4,003	4,145
Correction . . .	—0,033	—0,033
Moyenne corrigée	3,970	4,112
Moyenne générale des 4 expériences. . .	3°,974	3°,924

[1] Les corrections sont relatives à la position horizontale des thermomètres et à l'action de l'air sur les tiges. (Despretz, l. c., p. 33.)

La moyenne générale par les deux méthodes de calcul employées par Despretz est

$$\frac{3,957 + 3,974}{2} = 3^{\circ},966\ ^{1}.$$

La moyenne générale par les deux méthodes de calcul dont j'ai fait usage est

$$\frac{3,935 + 3,924}{2} = 3^{\circ},930.$$

VII

De l'influence du retard des thermomètres dans les expériences faites d'après la méthode de Despretz.

Il me paraît résulter avec évidence de la discussion des expériences de Despretz, d'Exner et de L. Weber, ainsi que de mes propres observations :

1° Que l'inertie des thermomètres ne joue pas, dans ces expériences, le rôle que lui ont attribué Karsten et Exner ;

2° Que l'égalité de température dans les couches supérieure et inférieure de la masse d'eau n'est pas un signe certain que ces couches sont à la température du maximum de densité.

Il n'est pas possible de mettre sur le compte de l'inertie des thermomètres les arrêts dans la marche de ces instruments, qui durent souvent plusieurs minutes, ainsi que les fréquents mouvements de recul.

Dans la masse d'eau qui se refroidit ou s'échauffe, les différentes parties du liquide atteignent *successivement* la température du maximum de densité. Il en résulte qu'en différents points de la masse liquide il pourra y avoir des portions de liquide de densité égale, mais de température inégale (supérieure et inférieure à la température du maximum), qui pourront se tenir momentanément en équilibre. On conçoit ainsi que certaines portions du liquide puissent être immobilisées pendant un temps plus ou moins long, alors que les autres continuent à se mouvoir. La température des portions de liquide momentanément immobilisées pourra être supérieure ou inférieure à la température du maximum.

[1] Dans son Mémoire, Despretz arrive au résultat final 3°,987, parce qu'il fait encore intervenir la considération des « températures auxquelles les courbes coupent la courbe moyenne. »

On conçoit aussi que si l'échauffement se fait dans les mêmes conditions que le refroidissement, au même point où s'arrêtera momentanément pendant le refroidissement une portion de liquide de température *supérieure* à la température du maximum, il s'arrêtera pendant l'échauffement une portion de liquide de température *inférieure* à la température du maximum, et réciproquement. Les différences entre la température du maximum et les températures de ces portions de liquide momentanément immobilisées au même endroit, seront sensiblement égales et de signe contraire; de sorte que la moyenne de ces températures sera à peu près égale à la température du maximum. Le procédé de Karsten se trouve ainsi théoriquement justifié.

En tout cas, il est évident que toutes les parties de la masse d'eau refroidie ou échauffée ne passent pas au même instant par la température du maximum de densité. Par conséquent, la méthode d'Exner, qui présuppose cette uniformité simultanée de la densité et de la température, est en ceci défectueuse.

En somme, les complications apportées par Exner au mode d'expérimentation de Despretz ne me paraissent pas offrir d'avantage sérieux. D'autre part je crois le procédé de Despretz susceptible d'importants perfectionnements.

VIII

Nouvelles expériences sur la température du maximum de densité de quelques solutions aqueuses.

Ces expériences ont été faites, dans les conditions décrites ci-dessus, avec des solutions de *chlorure de potassium*, d'*iodure de potassium*, de *sucre*, d'*acide oxalique* et d'*alcool*. Le tableau suivant en résume les résultats :

Substance.	Poids de substance dans 100 gr. d'eau	Température du maximum de densité			Moyenne générale
		par les intersections.	par les perturbat.	par les inters. et les perturbat.	
Chlorure de Potassium K Cl	0,746	1re exp. 2°,53	2°,60	2°,57	2°,65
		2me » 2,68	2,76	2,72	
		Moyenne 2,61	2,68		
	1,492	1re exp. 1°,14	1°,23	1°,19	1°,33
		2me » 1,35	1,50	1,42	
		3me » 1,35	1,35	1,35	
		4me » 1,19	1,35	1,27	
		5me » 1,31	1,52	1,42	
		Moyenne 1,27	1,39		
Iodure de Potassium K I	3,220	1re exp. 1°,03	1°,01	1°,02	1°,01
		2me » 0,98	1,02	1,00	
		Moyenne 1,01	1,02		
Sucre $C^{12} H^{22} O^{11}$	3,420	1re exp. 2°,59	2°,38	2°,49	2°,44
		2me » 2,42	2,37	2,38	
		Moyenne 2,51	2,38		
	6,840	1re exp. 0°,54	0°,84	0°,69	0°,70
		2me » 0,63	0,78	0,71	
		Moyenne 0,59	0,81		
Acide oxalique $C^2 H^2 O^4$	0,640	1re exp. 2°,89	3°,02	2°,96	3°,03
		2me » 3,11	3,08	3,09	
		Moyenne 3,00	3,05		
	1,279	1re exp. 2°,28	2°,19	2°,24	2°,25
		2me » 2,22	2,29	2,25	
		Moyenne 2,25	2,24		

Substance.	Poids de substance dans 100 gr. d'eau.	Température du maximum de densité			Moyenne générale
		par les intersections.	par les perturbat.	par les inters. et les perturbat.	
Alcool $C^2 H^6 O$	0,642	1re exp. 4°,66	3°,84	4°,25	4°,16
		2me » 4,26	3,89	4,08	
		Moyenne 4,46	3,87		
	1,346	1re exp. 4°,35	4°,32	4°,34	4°,29
		2me » 4,34	4,34	4,34	
		3me » 4,12	4,24	4,18	
		Moyenne 4,27	4,30		
	2,568	1re exp. 4°,41	4°,42	4°,42	4°,39
		2me » 4,45	4,26	4,35	
		Moyenne 4,43	4,34		
	3,943	1re exp. 3°,50	4°,22	3°,86	4°,02
		2me » 4,04	4,31	4,18	
		Moyenne 3,77	4,27		
	6,575	1re exp. 2°,49	3°,04	2°,77	2°,85
		2me » 2,91	2,97	2,94	
		Moyenne 2,70	3,01		

IX

De « l'abaissement moléculaire » de la température du maximum de densité. — Relation entre les abaissements du point de congélation et de la température du maximum.

Soit M le poids de substance dissoute dans 100 grammes d'eau, C l'abaissement du point de congélation de l'eau, D l'abaissement de la température de son maximum de densité, et A le poids atomique de la substance dissoute.

J'ai appelé autrefois[1] *coefficients d'abaissement* du point de congélation et de la température du maximum de densité les quotients $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$. J'ai aussi appelé *abaissements atomiques* du point de congélation et de la température du maximum de densité les produits $\frac{C}{M} \times A$ et $\frac{D}{M} \times A$.

Aujourd'hui on appelle le produit $\frac{C}{M} \times A$ l'*abaissement moléculaire* du point de congélation.

J'ai reconnu le premier la loi suivante, et je l'ai vérifiée sur un grand nombre de sels inorganiques, et sur deux corps basiques (la potasse et la soude) :

Les substances de même genre et de même constitution ont sensiblement le même abaissement moléculaire du point de congélation.

Cette loi a été vérifiée et généralisée par M. Raoult, qui a trouvé, entre autres, que « *l'abaissement moléculaire de congélation est sensiblement le même pour tous les composés organiques*[2]. »

Despretz a déterminé (au moyen de dilatomètres) la température du maximum de densité de plusieurs solutions des substances suivantes : *chlorure de sodium, chlorure de calcium, carbonate de potassium, carbonate de sodium, sulfate de potassium, sulfate de sodium, sulfate de cuivre, potasse caustique, acide sulfurique, alcool.* Il a reconnu que *l'abaissement de la*

[1] *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, XI (1871). — *Annales de chimie et de physique*, 4me série, XXV et XXVI.

[2] *Annales de chimie et de physique*, 5me série, XXVIII, 138 (1883).

température du maximum de densité au-dessous de 4 degrés est à peu près proportionnel au poids de substance dissoute dans 100 parties d'eau.

Cette loi, que l'on pourrait appeler la *loi de Despretz*, est le similaire de la *loi de Blagden* sur l'abaissement du point de congélation.

L'étude des expériences de Despretz m'avait permis d'entrevoir autrefois qu'il existe entre le coefficient d'abaissement de la température du maximum et le poids atomique de la substance dissoute une relation analogue à celle que j'avais trouvée pour le point de congélation. Mes propres expériences sur la température du maximum (bien qu'incomplètes encore), jointes aux observations de Despretz, me permettent maintenant d'affimer que :

Les substances de constitution semblable (et quelquefois des substances de nature très différente) ont sensiblement le même abaissement moléculaire de la température du maximum de densité.

Le tableau suivant résume les expériences faites jusqu'à présent sur la température du maximum de densité, à l'exception de celles faites avec les solutions d'alcool. Despretz a déterminé le point de congélation de la plupart des solutions qui ont servi à ces expériences. J'ai fait de même, afin de pouvoir comparer l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro à l'abaissement de la température du maximum au-dessous de la température du maximum de densité de l'eau pure. Au sujet de cette dernière température, il règne encore une incertitude de quelques centièmes de degré. J'admets provisoirement le chiffre 4°,00.

Abaissements moléculaires du point de congélation, et de la température du maximum de densité.

SUBSTANCE	Formule atomique.	Poids moléculaire A	Poids de substance (anhydre) dans 100 grammes d'eau. M	Abaissement du point de congélation. C	Température du maximum de densité. t_m	Abaissement de la tempérre du max. au-dessous de 4° D	Abaissement moléculaire du point de congélation. $\frac{C}{M} \times A$	Abaissement moléculaire de la température du maximum. $\frac{D}{M} \times A$	Rapport des abaissements de la tempre de congélat. et de la tempérre du maximum $\frac{D}{C}$
Potasse.	K O H	56,1	3,71	2°,37 (1)	— 5°,64	9°,64	36	146	4,1
Chlorure de sodium.	Na Cl	58,5	1,24	0°,71	+ 1°,19	2°,81	34	133	4,0
			2,48	1,41	— 1,69	5.69	33	134	4,0
			3,71	2,12	— 4,75	8,75	34	138	4,1
			7,43	4,34	— 16	20	34	157	4,6
Chlorure de potassium.	K Cl	74,6	0,746	0°,39	+ 2°,65	1°,35	39	135	3,5
			1,492	0,72	+ 1,33	2,67	36	134	3,7
Iodure de potass.	K I	166,0	3,320	0°,74	+ 1°,01	2°,99	37	150	4,0
Chlorure de Calcium.	Ca Cl^2	110,9	0,62	0°,22	+ 3°,24	0°,76	39	136	3,5
			1,24	0,53	+ 2,05	1,95	48	174	3,7
			2,48	1,03	+ 0,06	3,94	46	176	3,8
			3,71	1,61	— 2,43	6,43	48	193	4,0
			7,43	3,56	— 10,43	14,43	53	215	4,1
Acide oxalique.	$C^2 H^2 O^4$	90	0,64	0°,22	+ 3°,03	0°,97	31	136	4,4
			1,28	0°,40	+ 2,25	1,75	28	123	4,4
								Moyenne	4,0

Carbonate de soude.	Na^2CO^3	106,1	3,71	1°,45 (2)	— 7°,01	11°,01	41	315	7,6
			7,43	2,64	— 17,30	21,30	38	304	8,1
Carbonate de potasse.	K^2CO^3	138,3	3,71	1°,17	— 3°,95	7°,95	44	296	6,8
			7,43	2,26	— 12,41	16,41	42	305	7,3
Sulfate de soude.	Na^2SO^4	142,2	0,62	0°,19 (2)	+ 2°,52	1°,48	43	339	7,8
			1,24	0,37 (2)	+ 1,15	2,85	43	327	7,7
			2,48	0,73 (2)	— 1,51	5,51	42	316	7,5
			3,71	1,10 (2)	— 4,33	8.33	43	319	7,6
			7,43	2,11 (2)	— 12,26	16,26	40	311	7,7
Sulfate de potasse.	K^2SO^4	174,3	0,62	0°,14 (2)	+ 2°,92	1°,08	39	304	7,7
			1,24	0,28 (2)	+ 1,91	2,09	39	294	7,5
			2,48	0,56 (2)	— 0,11	4,11	39	289	7,3
			3,71	0,83 (2)	— 2,28	6,28	39	295	7,6
			7,43	1,64 (2)	— 8,37	12,37	39	290	7,5
Acide sulfurique.	H^2SO^4	98,1	0,62	0°,21	+ 2°,18	1°,82	33	288	8,7
			1,24	0,44	+ 0,60	3,40	35	269	7,7
			2,48	1,09 (?)	— 1,92	5,92	43 (?)	234	5,4 (?)
			3,71	1,34	— 5,02	9,02	35	238	6,7
			7,43	2,75	— 13,72	17,72	36	234	6,4
Sucre.	$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	3,42	0°,20	+ 2°,44	1°,56	20	156	7,8
			6,84	0,40	+ 0,70	3,30	20	165	8,3
								Moyenne	7,4
Sulfate de cuivre.	$CuSO^4$	159,5	3,08	0°,42 (2)	— 0°,62	4°,62	22	239	11,0
			5,25	0,84	— 6	10	26	303	11,9

(1) Calculé d'après les expériences de Rüdorff.

(2) Calculé d'après mes expériences. *(Bull. Soc. vaud. Sc. nat.* XI.)

Il ressort de ce tableau que la potasse caustique, les chlorures de sodium et de potassium, et l'iodure de potassium, ont à peu près le même abaissement moléculaire de la température du maximum de densité. On savait déjà qu'ils ont à peu près le même abaissement moléculaire de congélation.

Les carbonates et les sulfates alcalins ont aussi à peu près les mêmes abaissements moléculaires de congélation et de la température du maximum. Le sulfate de cuivre se rattache à ce groupe par son abaissement moléculaire de la température du maximum, tandis que son abaissement moléculaire de congélation se rapproche de ceux des combinaisons organiques.

L'acide oxalique et le sucre ont à peu près le même abaissement moléculaire de la température du maximum que les sels haloïdes.

Mais la plus curieuse et la plus intéressante des relations que fait ressortir le tableau, est celle qui existe entre les deux abaissements de congélation et de la température du maximum. Si l'on consulte la dernière colonne du tableau, on reconnaît que les substances considérées (à l'exception peut-être de l'acide sulfurique) se divisent en trois groupes suivant la valeur du rapport $\frac{D}{G}$.

Un premier groupe comprend les substances qui abaissent la température du maximum de densité de l'eau, *environ 4 fois* (en moyenne 4,0 fois) plus qu'elles n'abaissent son point de congélation ; soit, jusqu'à présent, la potasse, les chlorures de sodium et de potassium, l'iodure de potassium, le chlorure de calcium et l'acide oxalique.

Un second groupe comprend des substances qui, comme les carbonates et les sulfates alcalins, et le sucre, abaissent la température du maximum *7 à 8 fois* plus que la température de congélation.

Enfin, pour un troisième groupe, qui n'a d'autre représentant pour le moment que le sulfate de cuivre, le rapport entre les deux abaissements est environ *11 ou 12*.

On voit que les trois rapports sont entre eux sensiblement comme 1 : 2 : 3.

X

De la température du maximum de densité des mélanges d'eau et d'alcool.

Les mélanges d'alcool et d'eau ont déjà été étudiés par Rossetti [1] au point de vue de la détermination des températures du maximum de densité.

Despretz a déterminé la température du maximum pour deux solutions d'alcool. Il n'a publié le résultat que pour l'une d'entre elles (probablement parce qu'il aura trouvé pour l'autre une température du maximum supérieure à 4°, et que ce résultat lui aura paru suspect).

Dans le tableau suivant, j'ai réuni mes résultats à ceux de Despretz et de Rossetti sur la température du maximum et sur la température de congélation des mélanges d'eau et d'alcool. Dans ce tableau, les observations de Rossetti sont désignées par un astérisque, celles de Despretz par deux astérisques.

SOLUTIONS D'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Abaissements du point de congélation et de la température du maximum de densité.

Poids de substance dans 100 grammes d'eau. M	Abaissement du point de congélation. C	Température du maximum de densité.	Abaissement de la temp^re du maximum. D	COEFFICIENTS d'abaissement. $\frac{C}{M}$	$\frac{D}{M}$
0,09	—	4°,12*	—0°,12	—	— 1,333*
0,642	0°,27	4,16	— 0,16	0,421	— 0,249
1,346	0,54	4,29	— 0,29	0,401	— 0,215
2,568	1,03	4,39	— 0,39	0,401	— 0,152
3,943	1,57	4,02	— 0,02	0,398	— 0,005
6,21	2,63*	3,17*	+ 0,83	0,424*	+ 0,134*
6,575	2,60	2,85	+ 1,15	0,395	+ 0,175
7.408	2,83**	2,25**	+ 1,75	0.382**	+ 0,236**
8,46	3,54*	1,82*	+ 2,18	0,418*	+ 0,258*
10,80	4,45*	— 0,19*	+ 4,19	0,412*	+ 0,388*
17,12	7,47*	— 8,48*	+12,48	0,436*	+ 0,729*

Ce tableau fait voir, par la constance du coefficient d'abaissement $\frac{C}{M}$, que *l'abaissement du point de congélation* de ces solutions est sensiblement proportionnel à la quantité d'alcool, conformément à la loi de Blagden.

Mais *l'abaissement de la température du maximum* n'est nullement proportionnel à la quantité d'alcool. Pour les solutions faibles *il n'y a pas d'abaissement, mais, au contraire, élévation de la température du maximum de densité.*

Ce fait est très surprenant.

Je me propose de continuer ces recherches après avoir perfectionné les procédés d'expérimentation et fait une étude préalable sur les courants qui se produisent dans une masse d'eau refroidie ou échauffée, passant par la température de son maximum de densité.

[1] *Comptes Rendus,* LXX, 1092 (1870).