

Lille 12 Novembre 1892

Monsieur,

Au reçu de votre lettre, j'ai songé aux moyens de publier dans un Journal Français votre travail que je me chargerais de traduire. Malheureusement, ce projet présente bien des difficultés. Plusieurs journaux français, et en particulier les *Annales de Physique et Chimie*, sont au pouvoir de M. Berthelot; il n'est pas permis d'y mettre en doute ou d'y discuter le principe du travail maximum. Toutefois, je me suis adressé au *Journal de Physique*. M. Bouty, le rédacteur en chef de ce Journal, me répond que, si ~~l'on~~ s'agit de l'insertion in extenso de votre mémoire, il serait obligé <sup>de</sup> vous faire attendre <sup>assez</sup> longtemps, car son Journal est encombré en ce moment. Dans le cas, au contraire, où il s'agirait seulement d'un extrait de quatre ou cinq pages, il pourrait le faire passer en décembre ou janvier.

Voulez-vous profiter des moyens que nous offre M. Bouty pour publier soit votre Mémoire entier, avec un certain délai, soit un extrait tout de suite?

Malgré la haute estime en laquelle je tiens M. Ostwald, je ne puis partager son avis sur votre travail. L'idée que le Principe du Travail Maximum est presque toujours vrai à la température ordinaire parce que nos réactifs sont produits à des températures élevées me paraît tout à fait neuve et me semble jeter une intéressante lumière sur l'ensemble des faits chimiques. Je persiste donc à croire que votre travail mérite d'être publié. Mon opinion est qu'il vaudrait mieux, au risque d'attendre quelques mois, le publier in extenso.

Croyez, Monsieur à mes sentiments de haute considération

Der Originalen gleichlautend gefunden

S. Duhamel

21/11 92

The Friedrich  
Hug. & Nissen verlags  
Kladno.

V. Jemina  
Kladno

F. W. qui a été P. Dubemont

F. W. Idée extrêmement  
ingénieuse.

Lille 22. Oct. 1892.

(overeen Trichteleu a Sch.).

Konzept F.W. Duhem  
24.10.92  
Dile sa poveru  
~ Dub. copie  
22.10.92

4

24/10 92.

Herrn P. Duhem

Hochgeehrter Herr!

Die Liebenswürdigkeit mit welcher Sie  
meiner Bitte nachgekömten, und die  
außerordentliche freundlichen Aufmunterungen,  
welche Sie mir zu Theil werden lassen, verpflichten  
mich zum herzlichsten Dank. ~~Ich habe auf ein~~  
so günstiges Urtheil <sup>habe ich</sup> nicht gehofft, ~~zu können;~~  
~~nicht nur auch verpflichtet Ihnen eine~~  
~~Aufklärung zu geben, die ich verschwiegen~~  
~~habe, um Ihr Urtheil nicht zu beirren.~~

Die kleine Abhandlung <sup>mir nämlich</sup> wurde von Herrn  
Prof. Ostwald <sup>als „nicht Druckreif“</sup> zurückgestellt, da  
sie „in ~~der~~ Gestalt nicht genügend  
Neues enthält“ (tuch hatte Herr  
Bezüglich der

Prof. Ostwald Zweifel ob ich den Begriff  
freier Energie richtig verwendet habe, da  
"die freie Energie nur für isothermische  
Vorgänge ihre <sup>Eigenschaft</sup> Geltung als Kräftefunktion  
besitzt."

Bezüglich der Klarheit meiner Idee  
dabei verwies er mich <sup>Haus</sup> auf Ihre Schrift

"Introduction à la Mécanique Chimique,

doch ohne genauere Angabe der Stelle, welche

Sie die Güte hatten mir mitzuteilen.

<sup>tuch hatte</sup> Zweifel <sup>Ihren</sup> Ich habe mir erlaubt diesen Sachverhalt im ersten <sup>Briefe</sup>  
zu verschweigen, um Ihr Urtheil nicht <sup>ungünstig</sup> zu  
beeinflussen, und bitte mir <sup>kleine</sup> diese <sup>unschuldige</sup> List <sup>List</sup> nicht  
zu verzeihen.

Da ich im Laufe der Zeit <sup>mehrere</sup> einige kleinere  
Arbeiten in der Zeitschrift des Herrn Ostwald  
veröffentlicht habe, schmerzt es mich

~ Dub. clopise  
22. 10. 92

für das jüngste Product meiner Karg  
bemessenen Musestunden eine

~~Es war mir bisher~~ <sup>ich habe</sup> ~~in~~ <sup>(seit Jahren)</sup>

~~Thermodynamische Studien~~ <sup>Thermodynamik</sup> als schöne Erholung  
in der Oede des <sup>practischen</sup> ~~technischen~~ Lebens <sup>getrieben</sup> gepflegt  
bescheidenen  
und die Früchte dieser Studien in der Zeitschrift

des Herrn Prof. Ostwald niedergelegt. Es schmerzt

mich nun sehr, für die letzte Arbeit in einer  
anderen Zeitschrift Aufnahme suchen

zu müssen. Ihre freundlichen Zeilen geben  
mir aber Muth, ~~daß~~ <sup>freundliches Entgegenkommen</sup> ~~mein~~ <sup>sicher Aufnahme</sup> und werden  
meiner Arbeit ~~sicher Aufnahme~~ verschaffen.

Gestatten Sie mir <sup>daher</sup> nochmal als Ihnen Dank  
zu sagen; ich bedauere lebhaft, daß meine  
Kräfte zu gering sind um Ihnen einen Gegen-  
dienst leisten zu können.

Kladno am 24/10 92

F. Walz

5  
Kladno, am 24. Oktober 1892.  
Příjem 25 " "

Hochgeehrter Herr!

Dankenswert auch.

Die außerordentliche Liebenswürdigkeit, mit welcher Sie meiner Bitte nachzukommen die Güte hatten, so wie die freundlichen Aufmunterungen, welche Sie mir zu Theil werden ließen, verpflichten mich zum herzlichsten Dank, dessen versichert zu sein ich Sie hiermit bitte.

Auf ein so günstiges Urtheil habe ich nicht hoffen dürfen, die Arbeit wurde mir nämlich von Herrn Prof. Ostwald als „nicht druckreif“ zurückgestellt, da sie, nicht genügend Neues enthält. Bezüglich der Neuheit meiner Idee verwies mich Herr Ostwald auf Ihre „Introduction à la Mécanique Chimique“, auch hatte Herr Ostwald Zweifel, ob ich den Begriff freier Energie richtig verwendet habe, da „Die freie Energie nur für isothermische Vorgänge ihre Eigenschaft als Kräftefunktion besitzt.“

Leider muß ich Ihnen noch weitere Aufklärungen geben.

Herr Ostwald hatte die Ihnen gewiss wohlbekannte Abhandlung:

„Grundlinien der allgemeinen Energetik“ veröffentlicht, ich habe schon vor ca 3 Monaten Herrn Ostwald aufmerksam gemacht, daß

- laut Definition  $i$  bei Energieübergang nie Null sein kann
- laut Definition die zuerst willkürliche  $i$  Skala als „äquidis-

- stant" bestimmt wird, und dann  $c$  als der Proportionalitäts-Faktor  
 Definiert wird. Daher soll in  $E = ci$   $c$  immer constant sein;  
 d)  $E = i dc$  ( $c$  const) ist nach beiden Definitionen unmöglich.  
 e) Daß daher das spätere Aufsuchen der Energiefaktoren überflüssig  
 und nur unter Annahme  $c = \text{const}$  richtig ist;  
 d) Daß für  $E = ci$  jede willkürliche i-Skala zulässig ist, wenn  
 $c$  variabel, natürlich aber andere, mit  $i$  variable Werte gibt.  
 e) Daß in der Dampfdruckgleichung  $s dt = v dp$  das Glied  $p dv$   
 fehlt  
 f) Daß ebenso bei Ableitung der Maschinen-gleichung das Glied  $i dc$   
 ohne Grund entfallen ist.

Ich könnte heute noch eine Reihe weiterer Einwendungen hinzun-  
 fügen; sollte Sie diese Frage interessieren, so stehe ich mit dem  
 Manuscript zu Diensten, welches auch Herrn Ostwalds Gegenbemer-  
 kungen enthält. Dabei würde ich keine Parole nehmen gegen Herrn  
 Ostwald von Ihnen erwarten, sondern nur um Ihre Äußerungen  
 bitten, so weit Sie meine Einwände als unwichtig erkennen  
 würden.

Herr Ostwald blieb mir lange Antwort schuldig; Da bezieht  
 ich die Naivität Herrn Ostwald auch noch meine neue  
 Arbeit über das Maximumprinzip zu schicken, und um das  
 Manuscript der Einwendungen zu bitten, damit ich es für  
 Herrn Ostwalds Zeitschrift druckfertig machen könne.

Herr Ostwald lehnte den Abdruck beider Arbeiten  
 ab, und mir blieb kein anderer Weg, als an Ihre Autorität

zu appelliren.

Ich habe mir erlaubt diesen Sachverhalt in meinem ersten Briefe zu verschweigen, um Ihr Urtheil in keiner Weise zu beeinflussen, und bitte sehr, mir diese kleine List nicht verdenken zu wollen.

Seit Jahren habe ich Thermodynamik als schöne Erholung in der Oede des praktischen Lebens getrieben, und die bescheidenen Früchte dieser Studien in der Zeitschrift des Heren Prof. Ostwald, dem ich zu vielem Danke verpflichtet bin, niedergelegt. Es schmerzt mich nun sehr, für meine Arbeiten in einer anderen Zeitschrift Aufnahme suchen zu müssen.

Ihre freundlichen Zeilen geben mir hiezu den Muth, und werden meiner Arbeit über das Prinzip der größten Arbeit sicher überall freundliches Entgegenkommen verschaffen. Ich werde dieselbe zuerst in böhmischer Sprache unserer neuen Akademie in Prag vorlegen, und dann erst Deutsch zu veröffentlichen suchen.

Gestatten Sie mir zum Schluss dieser unangenehmen Mittheilungen Ihnen nochmals meinen besten Dank zu sagen, ich bedauere lebhaft, daß meine Kräfte zu gering sind, als daß ich hoffen dürfte Ihnen jemals einen Gegendienst leisten zu können!

Hochachtungsvoll

J. Walz

Prof F.W. epist<sup>l</sup>konceptu d'leu P. Dub. Ra  
d'epis r Zh. Oct. 1893.

" Die ausserordentliche Liebenswürdigkeit.....

Kladno, am 25. Oktober 1892.

Antwort auf den Brief von Herrn Pierre Dubau vom 20 Oktober 1892

Hochgeehrter Herr!

Die außerordentliche Liebenswürdigkeit, mit welcher Sie meiner Bitte nach zu Rom die Güte hatten, so wie die freundlichen Aufmunterungen, welche Sie mir zu Theil werden ließen, verpflichten mich zum herzlichsten Dank, dessen versichert zu sein ich Sie hiemit ergebenst bitte.

Doch schulde ich Ihnen <sup>noch</sup> einige Aufklärungen, welche ich hiemit vorzubringen mir erlaube. Nachdem Herr Prof. Ostwald seine „Grundlinien der allgemeinen Energetik“ veröffentlicht hatte, habe ich ihn vor ca 3 Monaten auf viele Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, die sich beim Vergleich seiner Gleichung  $E = ci$  <sup>nicht</sup> ~~mit~~ den Definitionen von  $c$  und  $i$  ergeben.

Auch in den Anwendungen <sup>glaubte</sup> fand ich Widersprüche gefunden zu haben. Ohne eine Antwort erhalten zu haben sandte ich dann am 13/10 meine neue, Ihnen bekannte Arbeit Herrn Prof. Ostwald zum Abdruck, zugleich mit der Bitte um Retourierung meiner Einwendungen, die ich Druckfertig machen wollte. Herr Ostwald lehnte nun den Abdruck meiner Abhandlung über das Prinzip des Arbeitsmaximums <sup>sofort</sup> ab, da sie „nicht

genügend Neues enthält" und verwies mich auf Ihre neue  
"Introduction". Auch hatte er Zweifel an der Richtigkeit  
meiner Darlegungen, da, die freie Energie nur für isothermische  
Vorgänge ihre Eigenschaft als Kräftefunktion besitzt."

Dieses harte  
Urtheil schien  
mir ungerecht

Ich ganz sicher zu gehen, habe ich daher die Arbeit  
Ihrer freundlichen Beurtheilung vorgelegt.

Den Abdruck meiner Einwendungen gegen seine Grundlinien  
lehnte Herr Ostwald ebenfalls ab, weil sie unrichtig seien.  
mein Manuscript versah er Dabei mit Gegenbemerkungen,  
die mich aber nicht überzeugt haben.

Sollte Sie etwa diese Sache interessieren, so steht Ihnen  
natürlich dieses Manuscript zu Diensten.

Ich habe mir erlaubt diesen Sachverhalt in meinem  
ersten Briefe zu verschweigen, um Ihr Urtheil in keiner  
Weise zu beeinflussen, und bitte <sup>Sie hiermit</sup> sehr, mir diese <sup>unschöne</sup> ~~Klein~~  
List nicht zu verdenken zu wollen.

Seit <sup>einigen</sup> Jahren habe ich <sup>schon</sup> Thermodynamik als schöne Erhaltung  
in der Oede des practischen Lebens getrieben, und die  
bescheidenen Früchte dieser Studien <sup>in</sup> ~~in~~ Herrn Ostwalds  
~~Zeitschrift~~ niedergelegt. Es schmerzt mich nun sehr,  
von nun an für meine Arbeiten in einer anderen Zeitschrift  
Aufnahme suchen zu müssen.

Herrn Prof. Ostwald <sup>mitgeteilt</sup> ~~zugewandt~~, bei welchem sie immer freundlichste Aufnahme  
fanden. Leider wurde dies aber plötzlich anders. Nachdem Herr Ostwald

Ihre freundlichen Zeilen geben mir hiezu den Muth,  
und werden meiner Abhandlung über das Princip der  
größten Arbeit über all freundliches Entgegenkommen  
sichern. Ich werde dieselbe zuerst in böhmischer  
Sprache unserer neuen Akademie in Prag vorlegen,  
und dann in Deutscher Sprache zu veröffentlichen  
suchen.

Gestatten Sie mir zum Schluss dieser Mittheilungen,  
Ihnen nochmals die Versicherung meiner Dankbarkeit  
vorzubringen; ich bedauere lebhaft, daß meine  
Kräfte zu gering sind, als daß ich hoffen dürfte  
Ihnen jemals einen Gegendienst leisten zu können!

(wie ich schon früher beabsichtigt)

Hochachtungsvoll

F Walz

Duham

Antwort auf den Brief n. H. Pierre Duham  
von ~~20~~ 22 Oct. 1892  
auf III. Konzept F Wald

Datum 25. Oct. 1892  
Arch. n. 27<sup>th</sup>. 27.

P. Duhem F. Warden

Lille, 12. Nov. 1892.  
(Or. opis FW str 21, 22 Oct 92?)  
mets?

Au reçu de votre lettre, j'ai songé

Lille, 12 Novembre 1892

7

Monsieur,

Au reçu de votre lettre, j'ai songé aux moyens de publier dans un Journal Français votre travail que je me chargerais de traduire. Malheureusement, ce projet présente bien des difficultés. Plusieurs journaux français, et en particulier les Annales de Physique et Chimie, sont au pouvoir de M. Berthelot; il n'est pas permis d'y mettre en doute ou d'y discuter le principe du travail maximum. Toutefois, je me suis adressé au Journal de Physique. M. Bouty, le rédacteur en chef de ce journal, me répond que, s'il s'agit de l'insertion in extenso de votre mémoire, il serait obligé

Lille, 12 Novembre 1892

7

Monsieur,

Au reçu de votre lettre, j'ai songé aux moyens de publier dans un Journal Français votre travail que je me chargerais de traduire. Malheureusement, ce projet présente bien des difficultés.

Plusieurs journaux français, et en particulier les Annales de Physique et Chimie, sont au pouvoir de M. Berthelot; il n'est pas permis d'y mettre en doute ou d'y discuter le principe du travail maximum. Toutefois, je me suis adressé au Journal de Physique. M. Bouty, le rédacteur en chef de ce Journal, me répond que, s'il s'agit de l'insertion in extenso de votre mémoire, il serait obligé

de vous faire attendre assez longtemps, car son journal est encombré en ce moment. Dans le cas, au contraire, où il s'agirait seulement d'un extrait de quatre ou cinq pages, il pourrait le faire passer en Décembre ou Janvier.

Voulez vous profiter des moyens que nous offre M. Bouty pour publier soit votre Mémoire entier, avec un certain délai, soit un extrait tout de suite?

Malgré la haute estime en laquelle je tiens M. Ostwald, je ne puis partager son avis sur votre travail. L'idée que le Principe du Travail Maximum est presque toujours vrai à la température ordinaire parce que nos réactifs sont produits à des températures élevées ne paraît tout

à fait nuove et me semble jeter une intéressante  
lumière sur l'ensemble des faits chimiques.  
Je persiste donc à croire que votre travail mé-  
rite d'être publié. Mon opinion est qu'il vau-  
drait mieux, au risque d'attendre quelques mois,  
le publier in-extenso.

Croyez, Monsieur, à mes sentiments  
de haute considération

S. Duhamel

Kladno, am 17. <sup>Nov</sup> Oktober 1892.

P Z ahem

Sehr geehrter Herr!

Ihre freundlichen Bemühungen behufs Publikation <sup>Abhandlung</sup> meiner Arbeit über Das Prinzip der maximalen Arbeit haben mich hoch erfreut, und mich ~~unbedingt~~ <sup>abermals</sup> zu großem Danke verpflichtet.

Nur nach einigem Zögern habe ich mich entschließen können, von Ihrem freundlichen Antrage, die Arbeit zu übersetzen, Gebrauch zu machen, da mir aber kein anderer Ausweg übrig ist, durch welchen Ihnen diese große Mühe erspart bleiben könnte, so muß ich, obwohl ungern, Ihre Güte in Anspruch nehmen, und ~~Sie~~ bitte Sie also, die Arbeit in extenso zu übersetzen, und Herrn Bouty zu übermitteln.

Indem ich lebhaft bedauere, Ihnen diese große Arbeit aufgebürdet zu haben, danke ich Ihnen nochmals für Ihre außerordentliche Gefälligkeit, und bitte Sie mir wenn möglich Gelegenheit zu geben, damit ich mit meinen geringen Kräften Ihnen einen Gegendienst erweisen könne.

Hochachtungsvoll,

F Wald

17/11 92.

Um Ihnen die Übersetzung wenigstens <sup>etwas</sup> eiserigermaßen  
zu erleichtern, lasse ich mein Manuscript <sup>rein</sup>  
abschreiben und werde es Ihnen in <sup>längstens</sup> ~~etwa~~ einer  
Woche nachsenden.

~~Unter keine kleine Arbeit ist von der böhmischen  
Akademie zum Abdruck aufgenommen worden~~

Ich habe noch keine bestimmte Nachricht darüber, ob  
meine Arbeit von der böhmischen Akademie in Prag  
zum Abdruck aufgenommen worden ist. Da sie aber  
in diesem Falle in tschechischer Sprache erscheinen  
würde, so dürfte dies kein Hindernis der Publikation  
in französischer Sprache bilden.

Concept FW Duhemov

Re 17. Nov. 92

FW new, eda poci

priziv C.A.F.Y.

5at.

SUR  
LES  
/  
PHÉNOMÈNES DE VOLATILISATION APPARENTE

PAR

**P. DUHEM,**

CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE LILLE.

---

Extrait des *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*,  
t. XVII, 2<sup>e</sup> partie.

---

BRUXELLES

F. HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES, DES LETTRES  
ET DES BEAUX-ARTS DE BELGIQUE.

*Rue de Louvain, 112.*

1893

SUR  
LES  
PHÉNOMÈNES DE VOLATILISATION APPARENTE

PAR

**P. DUHEM,**

CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE LILLÉ.

---

Extrait des *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*,  
t. XVII, 2<sup>e</sup> partie.



BRUXELLES

F. HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES, DES LETTRES  
ET DES BEAUX-ARTS DE BELGIQUE.

*Rue de Louvain, 112.*

—  
1893

SUR

LES PHÉNOMÈNES DE VOLATILISATION APPARENTE

---

La mécanique chimique actuelle repose sur une distinction essentielle : la distinction entre les *états de véritable équilibre* et les *états de faux équilibre*; les premiers, prévus par une théorie simplifiée, où l'on néglige les actions qui s'exercent à petite distance entre les divers éléments matériels constituant le système; les seconds, conformes aux indications d'une théorie plus complète, qui tient compte de ces actions. Dans notre *Introduction à la mécanique chimique* (\*), nous avons insisté sur cette distinction, et nous avons cherché à préciser et à mettre en lumière les idées émises à ce sujet par M. J.-W. Gibbs.

Nous nous proposons aujourd'hui d'éclairer ces considérations générales, auxquelles nous renvoyons le lecteur, en les appliquant à l'explication de quelques phénomènes qui ont été bien souvent étudiés, mais dont l'interprétation, cependant, nous semble laisser encore place à de nombreuses critiques.

M. Hautefeuille (\*\*) a montré que le sélénium liquide, chauffé, vers 400° ou 500°, dans l'hydrogène, donne de l'acide sélénydrique. Cette réaction a fait l'objet d'études expérimentales très

---

(\*) P. DUHEM, *Introduction à la mécanique chimique*, pp. 154 et suiv.

(\*\*) P. HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, 1867, t. LXIV, p. 610.

étendues de la part de M. Ditte (\*). Nous avons déjà étudié (\*\*), au point de vue de la thermodynamique, la marche de cette réaction; les résultats les plus généraux de cette étude nous seront seuls utiles ici.

L'acide sélénhydrique se forme sous volume constant, aux dépens du sélénium liquide et de l'hydrogène, avec absorption de chaleur; si donc, en vase clos, on chauffe du sélénium liquide avec de l'hydrogène, le système renfermera, au moment de l'équilibre, une quantité d'acide sélénhydrique d'autant plus grande que la température sera plus élevée; c'est une conséquence de la célèbre loi du déplacement de l'équilibre avec la température, loi qui est due, comme l'on sait, à M. J.-H. van t' Hoff.

On peut contrôler cette indication de la théorie en se servant de la méthode du refroidissement brusque pour saisir la composition du système, telle ou à peu près qu'elle était à la température élevée où l'on opérait. M. Ditte a pu, par cette méthode, obtenir les valeurs suivantes du rapport  $\frac{p}{\Pi}$ ,  $\Pi$  étant la tension totale du mélange gazeux que renferme le système et  $p$  la pression partielle de l'acide sélénhydrique formé :

Températures.	Valeurs de $\frac{p}{\Pi}$ .
155°	0,0
203	0,0
255	0,068
270 à 275	0,12
305	0,223
325	0,288
350	0,378
350	0,370
440	0,512
440	0,517
500	0,607
520	0,639

(\*) DITTE, *Comptes rendus*, 1872, t. LXXIV, p. 780. — *Annales de l'École normale supérieure*, 2<sup>e</sup> série, 1872, t. I, p. 293.

(\*\*) P. DUHEM, *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits*. (Travaux et mémoires des Facultés de Lille, 1892, t. II, mémoire n° 8.)

Je néglige à dessein les résultats obtenus par M. Ditte à des températures plus élevées; je n'insiste pas non plus sur les valeurs mêmes que M. Ditte a obtenues. Je retiens seulement ce fait que, conformément aux indications de la théorie, ces valeurs croissent avec la température. Elles seront représentées par une courbe telle que la courbe AB (fig. 1).

Si, au lieu de chauffer un système renfermant initialement du sélénium et de l'hydrogène, on chauffe de l'acide sélénhydrique, on doit penser que l'on atteindra, à chaque température, le même état d'équilibre final, et la théorie démontre qu'il en doit bien être ainsi si l'on a affaire aux états de véritable équilibre.

En chauffant, à diverses températures, de l'acide sélénhydrique

pendant un temps assez long pour que l'équilibre soit atteint, M. Ditte a obtenu les valeurs suivantes du rapport  $\frac{p}{\Pi}$  :

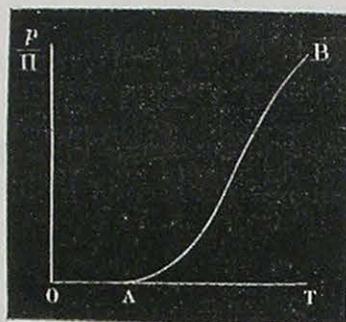


Fig. 1.

Températures.	Valeurs de $\frac{p}{\Pi}$ .
155°	0, 37,0
203	0, 27,7
245 à 255	0, 27,3
270 à 275	0, 20,2
305	0, 22,6
325	0, 28,9
350	0, 37,9
440	0, 51,2

Si l'on compare ces valeurs de  $\frac{p}{\Pi}$ , obtenues en chauffant l'acide sélénhydrique, aux valeurs de  $\frac{p}{\Pi}$  obtenues en chauffant le sélénium dans l'hydrogène, on voit que les deux valeurs de  $\frac{p}{\Pi}$  relatives à une même température sont identiques si la température est supérieure à 500°; si, au contraire, la température est inférieure à 500°, la seconde valeur du rapport  $\frac{p}{\Pi}$  est inférieure à la première. Les valeurs de  $\frac{p}{\Pi}$ , obtenues en chauffant l'acide sélénhy-

drique, sont représentées par la courbe CIB (fig. 2), qui coïncide avec la courbe AB à partir d'un point I dont l'abscisse est environ 300°.

Lorsque le point figuratif du système se trouve dans la région située au-dessous de la courbe AB, le sélénium se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide sélénhydrique.

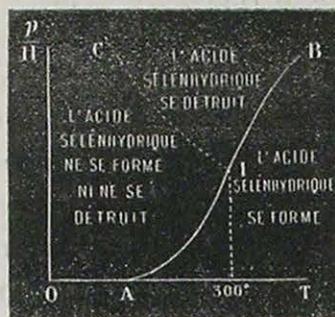


Fig. 2.

Lorsque le point figuratif du système se trouve dans la région comprise entre les courbes CI et IB, l'acide sélénhydrique que le système renferme se dissocie.

Lorsque le point figuratif se trouve dans la région comprise entre les courbes AI et CI, le sélénium ne se combine plus à l'hydrogène, en sorte que l'acide sélénhydrique ne peut plus se former; mais l'acide sélénhydrique formé ne peut pas davantage se décomposer.

Dans cette région, la réaction que la thermodynamique classique, celle qui ne tient pas compte des actions moléculaires, indique comme impossible, à savoir la formation de l'acide sélénhydrique est impossible. Mais la réaction qu'elle indique comme nécessaire, à savoir la destruction de l'acide sélénhydrique, n'est pas réalisée par l'expérience. C'est là le caractère général des perturbations que l'existence des états de faux équilibre apporte aux conclusions de la théorie simplifiée. *Dans la région AIC, l'acide sélénhydrique est à l'état de faux équilibre; tel est le point de départ des considérations que nous allons développer.*

Nous allons examiner en premier lieu ce qui advient lorsqu'on laisse refroidir lentement un tube où l'on a enfermé du sélénium et de l'hydrogène, et que l'on a maintenu longtemps à une température élevée.

Deux cas sont à distinguer, selon que la température à laquelle on a porté le tube est inférieure ou supérieure à la température du point I, c'est-à-dire à 300° :

1° On a porté le tube à une température inférieure à 500°, pendant un temps assez long pour que l'équilibre s'établisse, et on le laisse refroidir lentement. Le point figuratif, situé tout d'abord quelque part sur la courbe AI, se déplace constamment dans la région AIC; l'acide sélénhydrique ne se forme ni ne se détruit; le mélange gazeux, refroidi lentement, aura la composition qu'il avait dans le fourneau; il aura donc la même composition que s'il avait été refroidi brusquement;

2° On a porté le tube à une température supérieure à 500°.

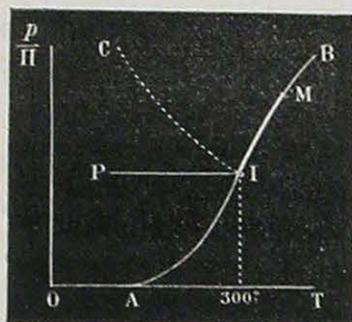


Fig. 3.

Le point figuratif partira d'une position M, située quelque part sur la courbe IB (fig. 4). Il suivra d'abord cette courbe, si le refroidissement a lieu assez lentement pour que l'équilibre soit établi à chaque instant. Mais, à partir du point I, le point figuratif entrera dans la région des faux équilibres, l'acide sélénhydrique

cessera de se dissocier; le rapport  $\frac{p}{II}$  demeurera invariable; le point figuratif décrira une droite IP, parallèle à l'axe des températures. Le mélange gazeux refroidi aura une composition indépendante de la température à laquelle il a été porté; cette composition est celle qui s'établit dans un tube chauffé à 500°.

Ces considérations vont nous aider dans l'intelligence des phénomènes que présente un tube qui renferme du sélénium et de l'hydrogène, et dont la température varie graduellement d'une extrémité à l'autre. Nous ferons abstraction, pour le moment, de la volatilité du sélénium; nous examinerons plus loin les effets de cette volatilité.

Nous supposerons toujours que le sélénium ait été placé, au début de l'expérience, à l'extrémité du tube qui doit être portée à la température la plus élevée.

Trois cas sont à distinguer :

1° La température de l'extrémité la plus chaude du tube est inférieure à 500°. Au bout d'un certain temps, le tube doit

être rempli d'un mélange gazeux homogène; quelle sera la composition de ce mélange?

Si ce mélange renferme moins d'acide sélénhydrique qu'il n'en faut pour que l'équilibre soit établi dans la région la plus chaude du tube, il se formera, dans cette région, de nouvelles quantités d'acide sélénhydrique et la composition du mélange variera. Si, au contraire, le mélange renferme exactement la proportion d'acide sélénhydrique qui assure l'équilibre au point le plus chaud du tube, la composition du mélange sera stationnaire; en effet, en aucun point du tube il ne pourra plus se former d'acide sélénhydrique, et, d'autre part, comme la température est partout inférieure à 500°, l'acide sélénhydrique formé ne se détruira pas.

*Le mélange gazeux contenu dans le tube aura la même composition que si le tube avait été porté tout entier à la température de son point le plus chaud; si le sélénium n'était pas volatil, il serait resté au point le plus chaud du tube.*

M. Ditte, qui a reconnu par l'expérience l'exactitude de la première partie de cette proposition, l'a considérée comme un *principe de Watt renversé*;

2° *Aucun point du tube n'est à une température inférieure à 500°. Dans ce cas, le mélange gazeux acquiert la même composition que si le tube avait été tout entier porté à la température de son point le plus froid; le sélénium en excès, même supposé non volatil, serait tout entier condensé au point le plus froid du tube.* Si, en effet, le mélange gazeux renferme une proportion d'acide sélénhydrique inférieure à celle que nous venons d'indiquer, il se formera de l'acide sélénhydrique en quelque point du tube que l'excès de sélénium soit condensé; s'il en renferme une proportion plus grande, l'acide sélénhydrique ne pouvant demeurer à l'état de faux équilibre aux températures où le tube est porté, se détruira dans toutes les régions du tube autres que la plus froide; le mélange gazeux a donc nécessairement la composition que nous lui avons assignée.

Le mélange gazeux ayant cette constitution, s'il existait du sélénium liquide en un autre point qu'au point le plus froid, il

pourrait se reformer de l'acide sélénhydrique, ce qui modifierait la composition du mélange gazeux.

Il ne peut donc se produire dans le système aucun autre état permanent que l'état défini plus haut. La proposition énoncée rappelle ici non plus le principe de Watt renversé, mais le principe de Watt lui-même.

On remarquera que, lors même que le sélénium serait supposé non volatil, la formation de l'acide sélénhydrique dans les parties les plus chaudes du tube et sa destruction dans les parties les moins chaudes auront eu pour effet de le transporter, *par volatilisation apparente*, d'une extrémité à l'autre du tube ;

5° *Le point le plus chaud du tube est à une température supérieure à 500° ; le point le plus froid du tube est à une température inférieure à 500°.* — En raisonnant comme dans le cas précédent, nous parviendrons à la proposition suivante :

*La composition du mélange gazeux, indépendante des températures des deux extrémités du tube, est la même que si le tube tout entier avait été chauffé à 500°. L'excès de sélénium, supposé non volatil, est venu se condenser dans la région du tube dont la température avoisine 500°.*

L'expérience ne peut manquer de vérifier les propositions que nous venons d'énoncer, du moins en ce qui concerne la composition du mélange gazeux contenu dans le tube ; les phénomènes de volatilisation apparente du sélénium, au contraire, seront masqués par des phénomènes dus à la volatilité réelle de ce corps, volatilité dont nous avons fait abstraction dans ce qui précède. Pour les constater, il faudra s'adresser à des composés gazeux formés aux dépens d'un composant gazeux et d'un composant solide dénué de volatilité. La chimie nous offre un certain nombre de composés de ce genre, offrant des propriétés analogues à celles de l'acide sélénhydrique ; ce sont :

*Le sesquichlorure de silicium (\*)*, formé aux dépens du tétra-

---

(\*) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Comptes rendus*, 1874, t. LXXIII, pp. 443, 563; 1877, t. LXXXIV, p. 946.

chlorure de silicium et du silicium; le *sous-fluorure de silicium*, formé aux dépens du fluorure de silicium et du silicium; le *protochlorure de platine* (\*), formé aux dépens du bichlorure de platine et du platine; l'*acide hyperruthénique* (\*\*), formé aux dépens du bioxyde de ruthénium et de l'oxygène. Les premiers ont été étudiés par MM. Troost et Hautefeuille; le dernier a fait l'objet des recherches de Debray et de M. Joly.

Tous ces corps donnent lieu à des phénomènes de volatilisation apparente.

Si, par exemple, sur du silicium amorphe chauffé à 1200°, on fait passer un courant lent de tétrachlorure de silicium, il se forme du sesquichlorure de silicium; celui-ci se décompose ensuite dans les régions du tube dont la température avoisine 700°, en formant un feutrage d'aiguilles de silicium cristallisé.

La température de 700° joue, pour le sesquichlorure de silicium, le même rôle que la température de 300° pour l'acide sélénhydrique. De même, un courant lent d'oxygène, par formation et destruction d'acide hyperruthénique, déplace du bioxyde de ruthénium amorphe et le transforme en bioxyde de ruthénium cristallisé.

Ces phénomènes de volatilisation apparente ont été interprétés jusqu'ici d'une manière inexacte. On a supposé que la dissociation du composé gazeux allait d'abord en croissant avec la température, passait par un maximum, puis décroissait. Ce que l'on indiquait comme le *point de dissociation maxima* ou de *stabilité minima* du composé n'était autre chose, on le voit par ce qui précède, que le point I, où la ligne CI qui sépare la région où le composé peut être observé à l'état de faux équilibre, de la région où il ne peut subsister à l'état de faux équilibre, vient rencontrer la ligne AB dont les points figurent les états de véritable équilibre du système.

Lorsqu'on place du sélénium à l'extrémité fortement chauffée

---

(\*) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Comptes rendus*, 1877, t. LXXXIV, p. 946.

(\*\*) DEBRAY et JOLY. *Comptes rendus*, 1888, t. CVI, pp. 400, 328.

d'un tube contenant de l'hydrogène, on voit un anneau de cristaux de sélénium se déposer dans la région moyennement chaude du tube ; cet anneau a été attribué par M. Ditte à une volatilisation apparente du sélénium ; l'acide sélénhydrique formé dans la région chaude du tube se décomposerait dans une région moins chaude, en y déposant un feutrage d'aiguilles de sélénium cristallisé.

La température de la région du tube où se déposent les aiguilles de sélénium ne peut être supérieure à la température de fusion du sélénium cristallisé, que Sacc évalue à  $250^{\circ}$ . Or, au-dessous de  $300^{\circ}$ , l'acide sélénhydrique ne se décompose plus.

Il faut donc attribuer la formation de cet anneau à la condensation des vapeurs de sélénium. Le sélénium, volatilisé dans la région chaude du tube, vient se condenser sur les parois moins échauffées du tube. Tant que la température est supérieure au point de fusion du sélénium cristallisé, les vapeurs se condensent sous forme de gouttelettes liquides ; sur les parois dont la température est inférieure à ce point de fusion, elles déposent des aiguilles cristallines ; à une température plus basse encore, elles déposent du sélénium noir amorphe. Le tube offre l'aspect que représente la figure 4.

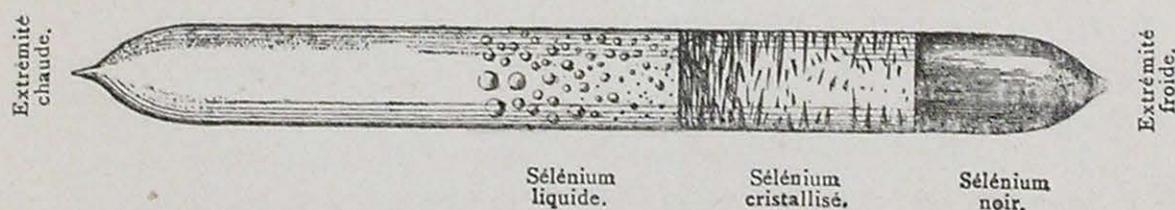


Fig. 4.

Les lignes de démarcation entre le sélénium liquide et le sélénium cristallisé, d'une part ; entre le sélénium cristallisé et le sélénium amorphe, d'autre part, sont d'une extrême netteté.

Pour démontrer que ces phénomènes sont bien dus à la condensation des vapeurs de sélénium, et non pas à la formation et à la destruction ultérieure d'acide sélénhydrique, il suffit de répéter l'expérience en chauffant le sélénium non plus dans

l'hydrogène, mais dans l'azote. M. Pélabon, qui poursuit, à la Faculté des sciences de Lille, d'importantes recherches sur l'acide sélénhydrique, a réalisé cette contre-épreuve. Il a vu que le sélénium se condensait encore sous les trois formes liquide, cristallisée et noire amorphe, et cela exactement aux mêmes points du tube que lorsqu'on opérait avec l'hydrogène.

Berzélius a montré que le tellure, chauffé dans l'hydrogène, donnait un anneau de tellure cristallisé. M. Ditte a pensé que cet anneau devait s'expliquer par une volatilisation apparente, l'acide tellurhydrique formé dans la région la plus chaude du tube se détruisant dans les régions dont la température est moins élevée.

L'analogie donnait à penser que là encore, comme pour le sélénium, on était en présence non point d'un phénomène de volatilisation apparente, mais d'un phénomène de volatilisation réelle. Cette manière de voir a été confirmée par M. Pélabon, qui a reproduit l'expérience de Berzélius dans le vide; elle a donné les mêmes résultats que dans l'hydrogène.

---