

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques.*

Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Daubrée.

« Dans un travail récent sur les équilibres chimiques, M. Van't'Hoff a montré que la plupart de leurs lois expérimentales pouvaient être résumées dans l'énoncé suivant :

» *Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace*

par un abaissement de la température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur (1).

» Il m'a semblé que cette loi pouvait être généralisée encore en étendant à la condensation ce qu'elle dit de la température; qu'on pouvait, de plus, lui donner une forme identique à celle des lois de tous les équilibres qui produisent un travail mécanique par leur déplacement et qui dépendent, par suite, du théorème de Carnot. L'énoncé que je propose fait rentrer les phénomènes chimiques réversibles dans la classe des phénomènes réciproques, à laquelle M. Lippmann (2) a récemment rattaché les phénomènes électriques réversibles.

» Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.

» Ces modifications sont généralement progressives et partielles.

» Elles sont subites et complètes lorsqu'elles peuvent se produire sans changer la condensation individuelle des diverses parties homogènes qui constituent le système en équilibre, tout en faisant changer pourtant la condensation de l'ensemble du système.

» Elles sont nulles quand leur production ne peut pas amener de changements analogues à celui dû à la cause extérieure.

» Enfin, si ces modifications sont possibles, elles ne sont pas pour cela nécessaires. Dans les cas où elles ne se produisent pas et où le système reste inaltéré, l'équilibre, de stable qu'il était, devient instable, et il ne peut éprouver alors que des modifications tendant à le rapprocher des conditions de stabilité.

» Quelques exemples d'équilibres, bien connus pour la plupart, montreront la généralité des applications de cette loi, qui embrasse également les phénomènes de fusion, de vaporisation, de dissolution, qui ne sauraient en aucune façon être distingués des phénomènes chimiques proprement dits.

» 1° L'échauffement de la totalité d'un système amène des modifications endothermiques, telles que fusion et volatilisation de tous les corps; polymé-

(1) VAN'T HOFF, *Études de Dynamique chimique*, p. 161.

(2) LIPPMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIV, p. 172.

risation de $C^2 Az$, etc.; transformations dimorphiques réversibles de AgI ; AzH^4O , AzO^5 ; dissociation de CO^2 ; CaO , CO^2 ; Bi^2O^3 , $3AzO^5$, $4HO$; combinaison endothermique réversible de CS^2 et très probablement aussi de AzO^5 , etc.; dissolution endothermique de la plupart des sels; cristallisation endothermique de quelques sels: NaO , SO^3 ; CaO , HO , bien connus pour avoir une solubilité décroissante avec la température.

» 2° *L'échauffement partiel d'un système amène des modifications qui tendent toutes à refroidir la partie chauffée*, telles que la propagation de la chaleur par conductibilité, la production de courants thermo-électriques, les changements de concentration par diffusion, le transport de métal d'un point à l'autre d'une lame plongée dans une dissolution de l'un de ses sels.

» 3° *L'augmentation de condensation de la totalité d'un système maintenu à température constante amène des modifications qui tendent à diminuer la condensation du système*, telles que la fusion de la glace, la solidification de la paraffine, la transformation dimorphique de AgI , la combinaison des produits dissociés de CO^2 .

» 4° *L'augmentation de condensation d'une partie d'un système amène des modifications tendant à diminuer la condensation de la partie altérée*, telles que condensation de la vapeur d'eau, combinaison de $CaO + CO^2$ au rouge, diffusion des dissolutions inégalement concentrées, transport de métal sur une lame plongeant dans une dissolution d'un de ses sels de concentration variable, abaissement du point de fusion d'un alliage ou d'un mélange de sels pendant sa solidification progressive.

» 5° *Les modifications de l'équilibre sont généralement progressives*: par exemple, dans la dissociation de CO^2 , et en général dans tous les systèmes dont les éléments ne sont pas simplement juxtaposés, mais dont quelques-uns d'entre eux forment des mélanges homogènes.

» 6° *Les modifications de l'équilibre sont totales quand elles peuvent se produire sans altérer la condensation de chacune des parties du système, tout en altérant la condensation de l'ensemble du système*. Telle est la condensation de la vapeur d'eau, la fusion de la glace, la transformation dimorphique de AgI , la dissociation de CaO , CO^2 , de CuO solide, la dissolution des sels. Ces systèmes, pour un changement infiniment petit de condensation d'une de leur partie, passent d'une limite extrême de leur état d'équilibre à la limite extrême opposée.

» 7° *Les modifications de l'équilibre sont nulles quand elles ne peuvent pas produire d'effet analogue à celui dû à la cause extérieure*. La dissociation est indépendante de la pression pour les mélanges se combinant sans change-

ment de volume, l'acide iodhydrique, par exemple. La limite des équilibres est indépendante de la *température* quand leurs transformations ne dégagent pas de chaleur, ce qui est le cas de l'éthérification.

» 8° *Enfin toutes ces modifications des équilibres sont seulement possibles, mais ne se produisent pas nécessairement, comme le montre la surfusion, la surchauffe, la sursaturation, le refroidissement brusque de l'acide carbonique dissocié. Les systèmes instables ainsi obtenus ne peuvent se modifier que pour se rapprocher des conditions de l'équilibre stable. La transformation de ces équilibres instables s'effectue généralement avec un dégagement de chaleur, conformément au principe du travail maximum, parce que, comme l'a fait remarquer M. Van't Hoff, la température ordinaire diffère peu du zéro absolu, pour lequel l'équilibre stable correspond au dégagement de la totalité de la chaleur contenue dans les corps ».*