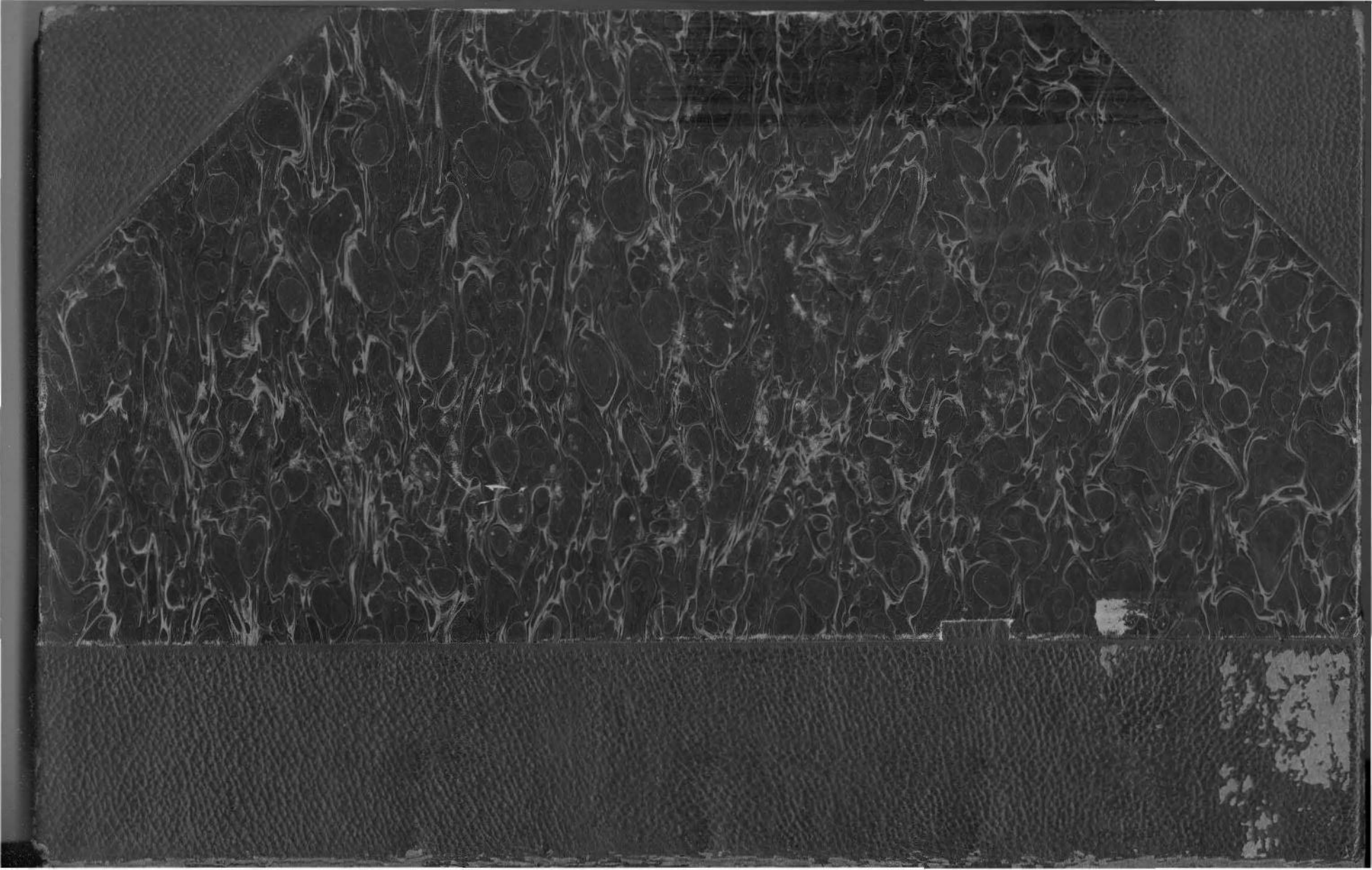

ANTONIO MONTEIRO
ENCADERNADOR

LA CONTINUITÉ

DES

ÉTATS GAZEUX ET LIQUIDE

TOURS. — IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

LA CONTINUITÉ

DES

ÉTATS GAZEUX

ET LIQUIDE

PAR

J.-D. VAN DER WAALS, 1837-1923

Traduit de l'allemand et annoté par MM.

DOMMER
INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

POMEY
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES

Avec une Préface de **M. SARRAU**, membre de l'Institut

ET SUIVI DE NOTES SUR LES TRAVAUX DE

MM. Ph. GUYE, professeur à l'Université de Genève
et **MATHIAS**, chargé de Cours à la Faculté de Toulouse

533 Wille

I.F. U.F.R.J.
BIBLIOTECA
REGISTR. 543
DATA 6.12.71

GAUTHIER-VILLARS et Cie
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES ET DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6e)

1894

UFRJ
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Biblioteca Central
N.º REGISTRO DATA
010262-8 27/12/79
ORIGEM
Trans. IF

PRÉFACE

Lorsque, en 1847, Regnault fit connaître les résultats de ses expériences sur la compressibilité des gaz, on croyait que les gaz dits permanents suivaient avec une exactitude à peu près absolue les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Regnault signala le premier des écarts appréciables et reconnut que, pour tous les gaz étudiés, sauf l'hydrogène, à la température ordinaire et sous des pressions comprises entre 1 et 30 atmosphères, la densité croît plus rapidement que la pression.

Peu de temps après (1850), Natterer a trouvé que, sous de très fortes pressions, telles que 2000 ou 3000 atmosphères, les écarts de la loi de Mariotte sont en sens inverse de celui qu'avait constaté Regnault et que, pour tous les gaz étudiés, comme pour l'hydrogène, la densité croît moins rapidement que la pression.

Les perturbations sont très sensibles, même sous des pressions modérées, pour les corps qui, comme l'acide carbonique, sont, dans les circonstances

habituelles, voisins du point de liquéfaction; et, lorsque, pendant la compression, le corps se liquéfie, les phénomènes qu'il présente sont encore plus compliqués, de sorte que les particularités qui se produisent, dans toute l'étendue de l'état fluide, constituent un ensemble complexe, dont il ne semblait pas aisé de démêler les lois.

Les mémorables expériences d'Andrews (1869) sur la compressibilité de l'acide carbonique, ont porté la lumière dans ce sujet difficile. A diverses températures, entre 0 et 100 degrés, Andrews a déterminé des valeurs correspondantes du volume et de la pression, et il a trouvé ainsi que la forme du phénomène était fort différente, suivant que la température était supérieure ou inférieure à 31 degrés.

Au-dessus de 31 degrés, l'acide carbonique ne présente, par rapport aux lois de l'état gazeux parfait, que des écarts similaires de ceux qu'avaient signalés Regnault et Natterer, sans jamais présenter aucune trace de condensation; au-dessous de 31 degrés, il se liquéfie sous une pression déterminée, variable avec la température.

L'ensemble des résultats, à une température déterminée, se représente par une ligne en prenant pour abscisse le volume et pour ordonnée la pression; cette ligne est ce que M. Van der Waals appelle *isotherme*.

Pour les températures inférieures à 31 degrés, les isothermes sont discontinues, car la pression croît d'abord lorsque le volume diminue jusqu'à une valeur pour laquelle la liquéfaction commence à se produire; puis le volume décroît, par suite d'une

liquéfaction progressive, sans que la pression varie; enfin, quand toute la masse est liquéfiée, la pression recommence à croître lorsque le volume diminue. L'isotherme se compose donc d'un segment de droite aux extrémités duquel viennent aboutir deux courbes continues.

La longueur du segment de droite diminue lorsque la température tend vers 31 degrés; à 31 degrés, l'isotherme, devenue continue, présente un point d'inflexion où la tangente est parallèle à l'axe des volumes. A ce point correspondent des coordonnées, volume et pression, qui, avec la température corrélative de 31 degrés, caractérisent ce que l'on appelle l'*état critique* du corps.

Pour les températures supérieures à 31 degrés, l'isotherme devient une courbe hyperbolique qui tend à se confondre, pour des valeurs croissantes de la température, avec une hyperbole équilatère correspondant à l'équation $pv = RT$ des gaz parfaits.

Cette disposition des isothermes résulte des expériences d'Andrews sur l'acide carbonique; des expériences ultérieures ont conduit à admettre qu'elle était générale et qu'elle se présentait dans la transformation thermique de tous les corps à l'état fluide.

Tels étaient les résultats connus, lorsque M. Van der Waals entreprit de les représenter par une formule unique en établissant, par des considérations théoriques, l'équation caractéristique des fluides, c'est-à-dire la relation qui existe entre la température, le volume et la pression de ces corps à l'état d'équilibre.

Il y a deux manières de se figurer l'état permanent d'un corps au repos.

On peut concevoir, et telle était en effet l'hypothèse admise par les fondateurs de la Mécanique moléculaire, que toutes les molécules sont à l'état de repos par suite d'un équilibre établi entre les forces extérieures et les forces, tant attractives que répulsives, qui s'exercent entre les particules matérielles du corps.

On peut imaginer aussi que l'état naturel d'un corps n'est pas réellement un état d'équilibre, mais un état de mouvement interne, dit *stationnaire*, dans lequel le centre de gravité de chaque molécule se meut dans un espace de dimensions très petites, de manière à s'écarter extrêmement peu d'une position moyenne fixe. On admet de plus, en général, que la force vive de ce mouvement, inappréciable autrement à nos sens, est en rapport direct avec la température.

Cette deuxième manière d'envisager les phénomènes est celle qui tend à prévaloir aujourd'hui : elle a été inaugurée dans la théorie, dite *cinétique*, des gaz et Clausius a formulé ce qu'elle a d'essentiel en ses applications dans un théorème qu'il a fait connaître en 1870. Il résulte de ce théorème que, lorsqu'un système matériel, animé de mouvements stationnaires, est en équilibre apparent sous une pression extérieure normale et uniforme, cette pression se compose de deux termes dont l'un est proportionnel à la force vive du mouvement stationnaire, tandis que l'autre dépend directement des forces intérieures.

Le second de ces termes figurait seul dans l'ancienne théorie et le premier, que cette théorie négligeait, est précisément celui qui fournit, seul, l'explication complète des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, en supposant que, dans les gaz qui suivent ces lois, l'espace occupé par les molécules est extrêmement petit par rapport à l'espace total occupé par le corps et que, de plus, l'intensité des forces moléculaires est négligeable.

Dans sa théorie, M. Van der Waals conserve les deux termes de la pression et, dans l'évaluation de ces termes, il tient compte de l'espace réellement occupé par les molécules du corps. L'équation qu'il trouve ainsi, dans un premier Mémoire publié en 1873, est la suivante :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Dans cette équation, T, v, p sont la température absolue, le volume et la pression. La constante R se confond avec celle qui figure dans l'équation $pv = RT$ des gaz parfaits ; a, b sont deux nouvelles constantes spécifiques.

La constante b porte le nom de *covolume ;* elle a, dans cette théorie, une signification physique particulière : elle représente un multiple du volume occupé, dans le volume v, par les molécules du corps.

Le terme soustractif $\frac{a}{v^2}$ est celui qui dépend des forces intérieures, et le mode d'évaluation qui lui

assigne, dans une première approximation, une valeur en raison inverse du carré du volume, ou en raison directe du carré de la densité, se trouve dans des travaux antérieurs, notamment ceux de Poisson et de Cauchy, sur la Mécanique des fluides.

Cette équation, extrêmement simple, a de nombreuses et importantes conséquences.

Elle renferme d'abord l'explication du point critique et elle permet d'en calculer les trois éléments caractéristiques (T, v, p) à l'aide des constantes R, a, b de la formule.

Elle indique encore que le produit pv de la pression par le volume peut passer par un minimum lorsque le volume décroît à partir d'une valeur très grande à une température déterminée, et cette particularité, qui explique la différence des résultats constatés par Regnault et Natterer, est conforme aux nouvelles expériences de M. Cailletet et de M. Amagat. Il y a plus : il résulte de la formule qu'il est nécessaire, pour que ce minimum soit observable, que la température soit moindre qu'une limite dont la valeur théorique est en raison directe de la température critique absolue, de telle sorte qu'il existe une température très basse au-dessous de laquelle l'hydrogène se comporte comme les autres gaz se comportent aux températures ordinaires, tandis qu'il existe des températures élevées au-dessus desquelles ces autres gaz se comportent comme l'hydrogène.

M. Van der Waals a enfin déduit de sa formule un résultat fort important qui s'énonce comme il suit : si l'on rapporte les variables T, v, p à leurs valeurs critiques, ces trois rapports sont liés par une

relation indépendante de la nature du corps. Il suffit donc, d'après ce théorème, de connaître les lois de la compressibilité et de la dilatation dans un seul corps déterminé, pour en conclure celles que suivent les autres corps, à la seule condition de connaître les trois éléments de leurs points critiques. La vérification expérimentale de ce résultat a été présentée récemment par M. Natanson pour quelques gaz dont MM. Cailletet et Mathias avaient déterminé les volumes critiques.

Pour des températures inférieures à la température critique, l'isotherme représentée par l'équation de Van der Waals est une courbe continue dont l'ordonnée p présente, pour des valeurs particulières de l'abscisse v, un maximum et un minimum, suivant l'allure d'une isotherme théorique dont James Thomson avait conçu l'idée deux ans après les expériences d'Andrews. Cette ligne représente bien les transformations du gaz et du liquide, mais elle se distingue de l'isotherme effective en ce que, dans celle-ci, une portion de la courbe est remplacée par une ligne droite parallèle à l'axe des volumes, correspondant à la liquéfaction progressive de la vapeur saturée, de telle sorte que l'isotherme théorique est coupée par cette droite en trois points dont les extrêmes se rapportent au commencement et à la fin de la condensation ; ces trois points se confondent au point critique.

Or, il résulte d'une remarque faite par Maxwell en 1875, ensuite par Clausius en 1879, que les principes de la thermodynamique déterminent la position dans laquelle la droite et la courbe se trouvent

l'une par rapport à l'autre, suivant une règle fort simple qui s'énonce en disant que la droite de liquéfaction sépare sur l'isotherme des segments ayant des aires égales. Cette règle ramène la détermination théorique de la tension de la vapeur saturée, du volume de cette vapeur et du volume du liquide, à un problème de pure analyse dont Clausius a donné, en 1881, la solution complète.

Mais, sans atteindre cette solution dont le développement conduit à des calculs assez complexes, M. Van der Waals avait déjà déduit de la règle Maxwell-Clausius des conclusions de la plus haute importance. Il avait établi, en effet, dans un second Mémoire publié en 1880, que si l'on rapporte les variables de l'état de saturation à leurs valeurs critiques, ces rapports sont liés par des relations purement numériques, indépendantes de la nature du corps. Par suite, si, pour différents corps, la température absolue est la même fraction de la température critique absolue, le volume spécifique, tant de la vapeur saturée que du liquide, est la même fraction du volume spécifique critique. Cette loi a été vérifiée, par M. Van der Waals, pour les tensions de vapeur saturée, et, récemment, par M. Mathias, pour les volumes spécifiques.

En résumé, la théorie inaugurée par M. Van der Waals conduit à considérer les deux états, liquide et gazeux, comme se confondant, sans discontinuité essentielle, en un seul état, l'état fluide, dont toutes les propriétés découlent d'une équation caractéristique unique.

En principe, cette équation permet de représenter

théoriquement les lois de la compressibilité à l'état liquide et à l'état gazeux, les éléments du point critique, les tensions de la vapeur saturée et du liquide à l'état de saturation. On peut en conclure, par la formule de Clapeyron, la chaleur latente de vaporisation ; les formules générales de la thermodynamique permettent, enfin, d'ajouter à ces conséquences, déjà si nombreuses, le calcul théorique de la différence des chaleurs spécifiques sous pression constante et à volume constant, ainsi que l'expression, à une fonction de la température près, de la chaleur spécifique à volume constant.

En fait, cette équation n'est qu'une première approximation ; les vérifications expérimentales démontrent bien son exactitude générale, mais il est indispensable de lui faire subir certaines modifications pour obtenir avec rigueur la représentation numérique des phénomènes. Un essai, dans cette voie, a été déjà fait par Clausius et de nouveaux efforts seront encore nécessaires ; mais, dans son état actuel, la théorie de M. Van der Waals peut être considérée comme représentant, dans leur allure générale, une classe fort étendue de phénomènes naturels. C'est par de telles synthèses que s'édifient les théories physiques.

MM. Dommer et Pomey rendent un service réel à la science en faisant connaître, en France, par une traduction exacte, une œuvre originale qui, en raison de sa fécondité et de l'importance de ses résultats, compte parmi les plus considérables des œuvres contemporaines.

E. Sarrau.

PRÉFACE DE L'AUTEUR

Le choix du sujet qui m'a fourni la matière de la présente brochure est venu du désir d'examiner une grandeur qui joue un rôle particulier dans la théorie de la capillarité, développée par *Laplace*. C'est la grandeur qui représente la pression moléculaire exercée par un liquide, limité par un plan, sur l'unité de surface. Quoique cette grandeur soit introduite, au début, d'une façon motivée, toujours elle disparaît des équations finales. Non pas qu'elle soit si petite, qu'elle puisse être négligée en face des autres grandeurs que l'on conserve; au contraire, elle leur est quelques millions de fois supérieure.

La disparition régulière de cette importante grandeur indique déjà qu'elle n'a pas absolument besoin d'être introduite dans la théorie de la capillarité ; cela résulte aussi de méthodes ultérieures, dans lesquelles elle ne se présente plus. Néanmoins, on ne

saurait nier qu'il faut absolument l'évaluer, pour arriver à une connaissance exacte des divers liquides, car elle donne la mesure de la cohésion.

Il m'a semblé impossible de trouver expérimentalement les valeurs de ces constantes; aussi, a-t-il été nécessaire de les déterminer par des considérations théoriques. Ces dernières m'ont conduit à remarquer une continuité entre les états liquide et gazeux ; j'ai appris plus tard que d'autres avaient déjà soupçonné l'existence de cette continuité.

Le titre [1] : *Continuité des états gazeux et liquide*, semble être le mieux approprié, puisque mes considérations sont fondées principalement sur cette idée, que l'on peut passer d'un état d'agrégation à l'autre, d'une manière tout à fait continue ; en parlant géométriquement, cela veut dire que les deux parties de l'isotherme appartiennent à une même courbe, même lorsque ces deux fragments de courbe sont réunis par une partie qui ne peut être réalisée effectivement.

Plus rigoureusement, j'ai voulu démontrer encore davantage l'*identité* des deux états d'agrégation. En effet, si l'on peut vérifier en entier la supposition, déjà en partie fondée, que dans l'état liquide les molécules ne se réunissent pas pour for-

[1] A partir d'ici, addition ultérieure de l'auteur.

mer de plus grands complexes d'atomes, alors, il ne reste plus, entre les deux états, que la différence des densités plus ou moins grandes, c'est-à-dire seulement une différence quantitative.

L'existence de la continuité peut bien être regardée comme un fait certain, tandis que l'identité exige encore une vérification plus complète. Quoique l'existence de l'identité elle-même des deux états soit à peine douteuse, les physiciens ont des opinions différentes à ce sujet.

On ne saurait méconnaître que ma façon de penser a été fructueuse, et qu'elle pourrait bien provoquer de nouvelles recherches et une démonstration expérimentale.

Cette traduction a été faite sur l'édition allemande publiée par M. le Dr Friédéric Roth.

Les paragraphes marqués d'un astérisque ont été ajoutés par lui-même à la première édition hollandaise. Nous avons également conservé les notes signées de son nom.

LA CONTINUITÉ

DES

ÉTATS GAZEUX ET LIQUIDE

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

On a généralement abandonné l'idée d'après laquelle les molécules d'un corps en équilibre moléculaire restent en repos, et d'après laquelle aussi l'invariabilité des distances intermoléculaires proviendrait d'une force répulsive. Elle tombait du reste d'elle-même, en face des conséquences déduites du principe de la conservation de l'*énergie*. En effet, quoique la théorie mécanique de la chaleur, pour s'abstenir de toute hypothèse, laisse indéterminée la nature propre des corps sur lesquels s'étendent ses lois, néanmoins l'hypothèse d'une force répulsive entre les molécules, en particulier pour les gaz, est incompatible avec le principe nommé plus haut, la conception de travail, d'énergie potentielle et cinétique et l'équivalence entre travail et chaleur.

Lorsqu'un point matériel est attiré par un autre exerçant sur lui une force $f(r)$, le travail produit, lorsque la dis-

tance croît de r_0 à r_1, sera $\int_{r_0}^{r_1} f(r)\,dr$. Nous disons alors qu'il a été gagné une énergie potentielle égale, tandis que la mécanique nous apprend qu'il a été perdu une quantité d'énergie cinétique équivalente. Inversement, lorsqu'un point s'éloigne sous l'action d'une force répulsive, une certaine quantité d'énergie potentielle disparaît, mais il apparaît en revanche une quantité équivalente d'énergie cinétique.

Enfin, la physique apprend que, lorsqu'on a dépensé un certain travail et que l'on ne le retrouve pas entièrement sous forme d'énergie cinétique et potentielle, le reste a été transformé en une quantité de chaleur équivalente.

La comparaison de ces considérations avec les résultats des expériences sur l'énergie de *Joule* et *Thomson* montre que l'hypothèse des forces répulsives est en contradiction avec eux. En effet, si les gaz dits permanents se dilatent sans vaincre aucune pression extérieure, ils ne s'échauffent pas, leur température s'abaisse au contraire. Si nous avions affaire à des forces répulsives, l'énergie potentielle aurait diminué par suite de l'augmentation de l'espace occupé par le gaz et le gaz aurait dû s'échauffer. De même, en comprimant un gaz sous une pression extérieure toujours égale à sa tension, il se produirait une certaine quantité d'énergie potentielle, au cas où la tension consisterait en une répulsion. La théorie mécanique de la chaleur ne pourrait donc pas établir la production d'une quantité de chaleur équivalente au travail extérieur. On doit, par conséquent, assimiler la tension des gaz à autre chose qu'à une répulsion.

Mais, s'il n'existe aucune action répulsive entre les parti-

cules d'un gaz, cette force ne devrait pas non plus être nécessaire à l'explication des états liquide et solide. L'expérience prouve aussi que, dans ces deux états d'agrégation, la résistance à une diminution de volume ne doit pas être attribuée à une force répulsive proprement dite. Dans les corps liquides et solides qui se dilatent quand on les chauffe, la compression produit de la chaleur, et cela en quantité plus considérable que celle qui correspond au travail extérieur dépensé. Or, si à côté de l'attraction entre les différentes particules il existait aussi entre elles une action répulsive, et si la pression extérieure devait servir à vaincre l'excès de la répulsion sur l'attraction, il est évident que le travail fourni se retrouverait totalement ou en partie dans l'accroissement de l'énergie potentielle ; la quantité de chaleur développée serait alors inférieure à celle qui correspond au travail extérieur.

Nous avons donc à chercher une autre cause, pour expliquer ce fait que des particules qui s'attirent ne viennent jamais en contact, quoiqu'elles soient séparées par un espace vide. Nous trouvons cette cause dans le mouvement des molécules, et celui-ci doit être tel qu'il réagisse contre une diminution de volume et se comporte ainsi comme une force répulsive. En ce qui concerne la nature de ce mouvement, on a développé pour les divers états d'agrégation des hypothèses plus ou moins complètes.

En particulier, pour les gaz dits permanents, ce sont surtout les recherches de Clausius et de Maxwell qui ont établi la théorie du mouvement calorifique. Avant cependant d'examiner la nature de ce mouvement dans les divers états d'agrégation nous allons établir, d'après un théorème donné par

Clausius (1870), la relation entre la force vive du mouvement et l'attraction moléculaire. Clausius donne cette formule pour démontrer la deuxième loi de la théorie mécanique de la chaleur, au moyen de théorèmes empruntés à la mécanique. Nous établissons cette formule dans le but que nous venons d'indiquer.

CHAPITRE II

ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUATION FONDAMENTALE DE L'ISOTHERME

Nous supposons un certain nombre de points matériels qui remplissent ensemble une partie invariable de l'espace. Pour le moment, nous pouvons les supposer en mouvement. Le résultat de nos calculs devra nous donner une mesure de ce mouvement, ou nous apprendre, si cette mesure est nulle, que les points sont en repos. Nous supposons seulement que la nature du mouvement est stationnaire, comme s'exprime Clausius [1], c'est-à-dire que les distances des points matériels à un point quelconque sont variables, mais seulement dans des limites très étroites ; ou bien, dans le cas où l'accroissement de ces distances devrait atteindre une valeur sensible, le changement de situation doit être tel que l'on puisse se représenter les particules comme ayant changé de place les unes avec les autres. Cette idée est réalisée dans les particules d'un corps demeurant en équilibre.

(1) Voir note I, page 244.

Si les composantes de la force qui agit, à un moment donné, sur les points matériels sont X, Y et Z ; d'autre part, si les coordonnées des points sont x, y et z, il s'agit de trouver les valeurs de $\Sigma X x$, $\Sigma Y y$ et $\Sigma Z z$.

Pour chaque particule on a $m \frac{d^2x}{dt^2} = X$, et par conséquent :

$$\Sigma X x = \Sigma m x \frac{d^2x}{dt^2}.$$

En différentiant $x \frac{dx}{dt}$ par rapport à t, il vient :

$$\frac{d\left(x \frac{dx}{dt}\right)}{dt} = x \frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2. \tag{1}$$

et comme

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt},$$

nous pouvons écrire (1) :

$$\Sigma m \frac{d^2\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} = \Sigma m x \frac{d^2x}{dt^2} + \Sigma m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

ou :

$$\sum X x = \sum m \frac{d^2\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} - \sum m V_x^2. \tag{2}$$

Lorsque la masse de tous les points matériels reste constante, on peut la mettre sous le signe différentiel, et, d'après la conception du mouvement stationnaire, on peut regarder $m \frac{x^2}{2}$ comme constant, si, pour les deux autres termes

de (2), on prend leur valeur moyenne pendant un temps plus ou moins long, de façon que l'on a :

$$\sum \frac{d^2 m \left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt^2} = 0$$

Lorsqu'il s'agit de mouvements périodiques de même durée de vibration, il faut intégrer (2) par rapport à t, et (2) devient, pour chaque particule, si τ est le temps d'oscillation :

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau X x\,dt = \frac{m}{\tau}\left[\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau - \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0\right] - \frac{m}{\tau}\int_0^\tau \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt.$$

Mais, comme $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau = \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$, les termes correspondants disparaissent, tandis que les termes restants représentent les valeurs moyennes de Xx et V_x^2.

Si les mouvements ne sont pas périodiques, la différence $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau - \left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$ n'est pas égale à 0.

Mais, d'après la conception du mouvement stationnaire, $m\frac{x^2}{2}$ ne peut changer que faiblement. Quant à τ, qui divise la différence, nous pouvons le faire croître constamment. La différence elle-même ne peut pas constamment augmenter, et nous en concluons que l'on peut choisir τ de façon que, même alors, l'égalité ait encore lieu. Les valeurs moyennes de $-\sum Xx$ sont égales aux valeurs moyennes de $\sum mV_x^2$.

Si les particules n'ont pas toutes la même masse et s'il

faut regarder le corps, par exemple, comme un mélange ou une combinaison chimique, la même égalité a lieu pour chaque sorte de particules dans les mêmes hypothèses.

De sorte que l'on a dans tous les cas cités :

$$-\sum Xx = \sum mV_x^2. \tag{3}$$

Nous obtenons d'une manière analogue :

$$-\sum Yy = \sum mV_y^2 \tag{4}$$

$$-\sum Zz = \sum mV_z^2. \tag{5}$$

En posant :

$$V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2$$

et faisant la somme de (3), (4) et (5), nous obtenons :

$$\sum \frac{m}{2} V^2 = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz). \tag{6}$$

Si les particules du corps ne sont soumises qu'à des forces attractives, ou s'il est indispensable encore d'exercer une pression dirigée vers l'intérieur, pour maintenir l'équilibre, le deuxième membre de (6) ne peut avoir qu'une valeur positive et ne peut devenir nul. Ceci résultera, du reste, tout naturellement d'autres formes que nous allons donner à ce deuxième membre.

Les particules sont donc en mouvement, et en même temps nous connaissons une expression de la grandeur de la force vive de ce mouvement. Pour les gaz très raréfiés, en négligeant provisoirement l'attraction mutuelle, l'expérience

nous apprend qu'il faut des forces extérieures pour conserver l'état d'équilibre. Alors X, Y et Z représentent les composantes des forces qui agissent normalement à la surface et doivent jouer le rôle des forces attractives absentes.

Avant de tirer d'autres conclusions de l'équation (6), nous allons chercher quelques autres formes, sous lesquelles peut être mis :

$$\sum (Xx + Yy + Zz).$$

Soit R la force qui agit sur une particule ; α, β et γ, les angles qu'elle forme avec les axes.

Appelons r la distance de l'origine des coordonnées au point matériel sur lequel agit la force, et α_1, β_1, γ_1 les angles que forme r avec les axes.

Nous pouvons alors remplacer :

$$\sum (Xx + Yy + Zz)$$

par :

$$\sum Rr (\cos\alpha \cos\alpha_1 + \cos\beta \cos\beta_1 + \cos\gamma \cos\gamma_1)$$

ou :

$$(7) \qquad -\sum Rr \cos(R, r) = \sum mV^2.$$

La force qu'exerce le point a sur b est égale et de sens contraire à celle exercée par le point b sur a. Supposons-la attractive et égale à f. On peut alors mettre la somme des deux expressions, fournies par l'action entre a et b, sous une forme très simple. Pour a l'expression fournie par l'attraction de b est $fr \cos(f, r)$, et pour b l'action fournit la valeur

$-fr_1 \cos(f, r_1)$. Or $r \cos(f, r)$ est la projection de r sur la ligne ab et $r_1 \cos(f, r_1)$ celle de r_1 sur cette même droite. La différence de ces projections est la droite elle-même. En appelant ρ la distance des deux points, on voit que la somme des deux expressions nommées est égale à $f\rho$. De cette façon (6) devient :

$$(8) \quad \sum \frac{m}{2} V^2 = \frac{1}{2} \sum f\rho - \frac{1}{2} \sum Rr \cos(R, r).$$

Dans la dernière équation $\sum f\rho$ se rapporte à toutes les forces moléculaires, en ne comptant qu'une fois chaque force qui agit entre deux molécules.

Le dernier terme, au contraire, ne se rapporte qu'aux forces extérieures.

On peut aussi déduire l'équation (8) directement de (6), sans faire intervenir l'équation (7).

L'expression Xx devient pour la seule action de b sur a égale à $fx \frac{(x_1 - x)}{\rho}$, pour le point a, et $- fx_1 \frac{x_1 - x}{\rho}$, pour le point b. Leur somme est $- f \frac{(x_1 - x)^2}{\rho}$. On a d'une façon analogue $- \frac{f(y_1 - y)^2}{\rho}$ pour Yy et $- \frac{f(z_1 - z)^2}{\rho}$ pour Zz. On aura donc pour l'action exercée entre a et b :

$$Xx + Yy + Zz = - f\rho.$$

Pour déduire les expressions qui ont rapport aux forces extérieures, nous supposons que la pression est répartie uniformément sur la surface totale et agit sur elle normalement. Nous faisons abstraction de la pesanteur. Nous nous servons

ici d'un théorème de *Green* (V. note II, p. 247), qui est très employé dans la théorie du potentiel des masses électriques. Il se présente ordinairement sous la forme :

$$\text{(A)} \qquad \int \Delta^2 V dk = \int \frac{dV}{dn} ds.$$

V est une fonction de x, y, z, et dk un élément de volume du corps, l'intégration devant comprendre tous les points d'un espace déterminé. $\frac{dV}{dn}$ est ce qu'on nomme le quotient différentiel de V par rapport à la normale, à la surface, dont ds forme un élément, et l'intégration doit être faite dans ce deuxième membre pour toute la surface de l'espace correspondant.

Si N est la pression normale sur l'unité de surface, il s'agit d'exprimer :

$$\int N r \cos(N, r) ds$$

ou bien :

$$\frac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{dr} ds. \cos(N, r).$$

Mais on a :

$$\frac{d(r^2)}{dn} = \frac{d(r^2)}{dx}\frac{dx}{dn} + \frac{d(r^2)}{dy}\frac{dy}{dn} + \frac{d(r^2)}{dz}\frac{dz}{dn}$$
$$= 2\{x \cos(N, X) + y \cos(N, Y) + z \cos(N, Z)\}$$
$$= 2r \cos(N, r) = \frac{d(r^2)}{dr} \cos(N, r).$$

(V. note III, p. 251.)

En substituant cette valeur de $\frac{d(r^2)}{dr} \cos(N, r)$ dans l'inté-

grale à évaluer, celle-ci prend la forme :

$$\frac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{dn} ds.$$

D'après (A) ceci devient :

$$\frac{1}{2} N \int \Delta^2 (r^2) dk = 3Nv$$

(V. note IV, p. 251) v représentant le volume (1)

L'équation (8) se transforme donc, pour une pression normale et uniforme, en :

$$\sum \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \sum fp + \frac{3}{2} Nv \tag{9}$$

La transformation de :

$$\int Nr \cos (N, r) ds$$

en $3Nv$ peut se faire plus simplement de la manière suivante : l'élé ment $r \cos (N,r) ds$ représente le triple du volume d'une pyramide qui aurait pour sommet l'origine, pour base ds, et pour hauteur $r \cos (N, r)$. En sommant ceci pour la surface entière, et comptant comme négatives les pyramides élémentaires pour lesquelles $\cos (N, r)$ est négatif, nous obtenons trois fois le volume du corps.

(1) Voir : *Introduction à l'électrostatique*, par Aug. Beer, p. 15. Je fais précéder cette déduction, non parce qu'elle est plus simple, mais parce que je crois à la possibilité d'appliquer aux forces moléculaires beaucoup de théorèmes de la théorie du potentiel, dans la théorie de la gravitation et en électricité. Je voudrais, du moins, appeler l'attention là-dessus.

Supposons d'abord un gaz, composé de points matériels n'exerçant aucune attraction les uns sur les autres ; alors dans (9), le terme $\frac{1}{2}\sum f\rho$ disparaît, et nous obtenons l'équation trouvée d'abord par *Clausius :*

$$\sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} N v, \tag{10}$$

Si V_1^2 est la moyenne des carrés des vitesses, on aura pour (10) :

$$\frac{1}{2} M V_1^2 = \frac{3}{2} N v,$$

et, si δ signifie la densité et g l'intensité de la pesanteur, il vient $M = v \frac{\delta}{g}$, et l'on peut écrire pour (10) :

$$V_1^2 = 3N \frac{g}{\delta} = 3N \frac{g}{\delta_0} (1 + \alpha t). \tag{11}$$

La pression (N) est exprimée en kilogrammes par mètre carré, la densité (δ) en kilogrammes par mètre cube, et g et V_1 en mètres.

En considérant les liquides, on peut se baser, d'une façon approximative, sur une idée diamétralement opposée à celle que nous avons développée pour les gaz. Ici, nous pouvons laisser de côté la pression extérieure ; mais nous n'avons pas le droit de négliger les forces moléculaires qui doivent faire équilibre à l'influence du mouvement calorifique, en vertu duquel les particules cherchent continuellement à s'écarter les unes des autres.

Nous pouvons supposer démontré que l'action moléculaire ne

se fait sentir qu'à des distances très petites, ou qu'elle diminue si rapidement avec l'augmentation de la distance intermoléculaire qu'elle devient insensible à des distances mesurables. Les recherches sur la distance maximum à laquelle se fait sentir l'action n'ont pas encore donné de résultats concordants, mais toutes s'accordent pour nous apprendre que cette distance est très minime. Déjà l'hypothèse généralement admise que l'attraction manque totalement dans les gaz est un indice de la petitesse de cette distance.

D'autre part, nous pouvons regarder comme complètement justifiée par l'expérience, l'idée qu'un liquide, dont toutes les parties sont à la même température, possède partout la même densité. Si nous reconnaissons aussi la possibilité que la densité d'une couche mince près de la surface soit différente de celle que l'on trouve au milieu du liquide, cependant l'expérience nous apprend que l'épaisseur de cette couche est trop minime pour pouvoir jusqu'à présent être déterminée expérimentalement.

En assimilant les particules d'un liquide à des points matériels, comme nous l'avons fait jusqu'ici, nous pouvons encore pour les gaz mettre l'égalité (6) sous une forme identique à celle de (10) pour les gaz.

Comme nous faisons abstraction de la pression extérieure, X, Y et Z ne se rapportent qu'aux actions exercées sur chaque point matériel par les autres en présence. Il suit de notre remarque initiale, concernant la petite distance à laquelle agissent les forces moléculaires, que nous n'avons besoin de considérer pour chaque point matériel que les particules environnantes contenues dans une sphère décrite avec un très petit rayon autour de ce point. On appelle ordi-

nairement cette petite sphère la sphère d'activité du point considéré, et la distance à laquelle s'exerce cette action moléculaire, le rayon de la sphère d'activité.

Or, de notre deuxième remarque que la densité est la même en tous les points du liquide, il résulte aussi que chaque point du liquide, autour duquel nous pouvons dessiner une telle sphère complètement remplie de liquide, est en équilibre. Cela ne veut pas dire qu'il soit en équilibre sous l'influence simultanée de l'attraction et du mouvement calorifique, quoique ceci ait lieu pour la masse liquide prise en son entier ; mais cela se rapporte à l'attraction seule. En d'autres termes, les forces X, Y et Z sont pour tous les points nommés égales à zéro en moyenne. Par conséquent aussi pour tous les points l'expression $\sum (Xx + Yy + Zz)$ est nulle. Nous trouvons donc pour les points d'un liquide des rapports qui font reconnaître la plus grande concordance avec ceux qui ont lieu pour les particules d'un gaz. Ces dernières ne sont soumises à aucune force, les particules d'un liquide sont soumises à des forces qui se détruisent mutuellement. Dans les deux cas, le mouvement se poursuivra donc sans altération, tant qu'aucun choc n'interviendra.

Les particules pour lesquelles les forces peuvent être considérées comme nulles forment de prime abord la plus grande partie de la masse, et il ne reste plus alors que celles pour lesquelles les forces moléculaires ne sont pas entièrement détruites par d'autres. Ces dernières se trouvent à la surface et forment, en ce qui concerne l'espace qu'elles occupent, une couche mince de l'épaisseur du rayon de la sphère d'activité.

Les différentes particules sont attirées vers l'intérieur. Si nous construisons alors la sphère d'activité autour d'une de ces particules, une partie de cette sphère se trouve en dehors du liquide. Dans ce cas, par conséquent, une portion de liquide, qui aurait été nécessaire pour tenir le point en équilibre, fait défaut. Il reste donc une force ayant la même grandeur que l'attraction qu'exercerait sur le point la portion qui manque. Plus tard, nous indiquerons quelques formules par lesquelles on peut représenter cette force, et nous montrerons alors aussi comment celle-ci, qui agit sur un élément de surface, se modifie en tenant compte de la forme de la surface.

Pour le moment, il suffit de chercher la direction de la force, en supposant la surface sphérique pour avoir le droit de supposer que la force a la même valeur en tous les points de la surface, la forme sphérique étant la seule sous laquelle un liquide soustrait à l'action des forces extérieures, puisse être en équilibre. Nous fixons la direction de cette force perpendiculairement à la surface, sans nous inquiéter de la forme de celle-ci, puisque les particules d'un liquide sont parfaitement mobiles. Néanmoins, comme tous les liquides ne possèdent pas cette propriété dans la même mesure, nous excluons de nos considérations ceux qui orment, pour ainsi dire, la transition avec l'état solide.

Nous arrivons ainsi à la conclusion que, près de la surface d'un liquide, il existe des forces normales dirigées vers l'intérieur. Il est vrai que les points d'application de ces forces ne se trouvent pas seulement juste dans la surface, mais le transport de ces points sur la surface n'aura presque pas d'influence sur le résultat, à cause du peu d'épaisseur

de la couche considérée. Nous voici donc arrivés au même résultat pour les liquides que pour les gaz. Ici encore, il n'agit pas de forces à l'intérieur de la masse, mais il n'y a que des forces normales à la surface. Si N représente la valeur de cette force moléculaire par mètre carré, nous obtenons aussi dans ce cas :

$$\sum \frac{1}{2} mV^2 = \frac{3}{2} Nv. \tag{12}$$

Si nous n'avions pas transporté toutes les forces à la surface, nous aurions à considérer un certain nombre de forces normales, qui se répartissent à travers la couche superficielle sur une série de couches parallèles. Si les forces qui agissent dans les différentes couches sont N_1, N_2, etc., et si ces couches englobent les volumes v_1, v_2, etc., nous obtenons :

$$\sum \frac{1}{2} mV^2 = \frac{3}{2} \sum_1^n N_n v_n.$$

Appelons N la somme de N_1, N_2, etc., v le volume total du liquide, et v_1 le volume de la couche superficielle, nous avons :

$$\frac{3}{2} Nv > \sum \frac{1}{2} mV^2 > \frac{3}{2} Nv_1.$$

Chaque fois que v et v_1 ne sont pas sensiblement différents, nous pouvons nous contenter de (12).

Comme état intermédiaire entre les liquides, dans lesquels nous n'avons supposé aucune pression extérieure, et les gaz dans lesquels nous avons fait abstraction des forces moléculaires, nous avons l'état qui comprend les deux facteurs à la fois. Nous verrons plus loin que ce dernier état est, à

proprement parler, le seul existant réellement. Nous supposons donc, il est vrai, l'existence de l'attraction moléculaire, mais l'expérience nous apprend que cette action seule n'est pas suffisante pour résister au mouvement calorifique. Faisons remarquer que cet état, c'est-à-dire celui de gaz ou de vapeurs très denses, ressemble bien plus à celui des gaz dits parfaits qu'à celui des liquides, car il est toujours nécessaire d'avoir une enveloppe extérieure, pour maintenir la substance dans l'espace qu'on lui a réservé.

Dans cet état d'agrégation $-\sum(Xx + Yy + Zz)$ se rapporte donc aussi bien aux forces extérieures qu'aux forces intérieures. Si nous cherchons d'abord la valeur de cette expression par rapport aux forces extérieures, nous trouvons comme pour les gaz la somme des expressions pour la pression extérieure égale à $\frac{3}{2} Nv$. Mais la somme des produits précédents doit aussi fournir un résultat de même forme pour les actions moléculaires. Dans les vapeurs, chaque particule à l'intérieur sera en état d'équilibre, et nous regardons les particules comme des points matériels ; alors la somme des expressions pour les forces agissant sur les particules sera nulle. Mais, pour les vapeurs comme pour les liquides, les seules forces qui restent comme agissantes sont celles qui s'exercent sur les particules de la couche extrême. Nous pouvons bien, dans ce cas, faire entrer ces forces dans nos calculs comme agissant sur la surface. Elles se traduiront par un accroissement de la pression extérieure. Cette pression moléculaire, qui s'ajoute ici à la pression extérieure, est certainement beaucoup plus petite que dans les liquides, puisque la densité des vapeurs est bien moindre

que celle des liquides. Dans une partie déterminée de la sphère d'activité, il se trouve donc moins de masse et, comme aussi pour les forces moléculaires l'attraction sera proportionnelle à la masse, il ne reste plus pour chaque particule de la couche superficielle qu'une petite force dirigée vers l'intérieur. Soit N_1 la pression moléculaire par mètre carré, pour les vapeurs (6) devient alors :

$$\sum \frac{1}{2} mV^2 = \frac{3}{2} (N + N_1)v. \tag{13}$$

L'équation (13) démontre que pour les corps dans cet état le produit de la pression extérieure par le volume est plus petit qu'on ne le trouvera dans l'hypothèse où nous aurions affaire à un gaz parfait. Pour trouver un produit constant, nous devons multiplier v non par N, mais bien par $N + N_1$. La différence $N_1 v$ du vrai produit de la pression par le volume et du produit fourni par l'expérience peut, en quelque sorte, nous donner une idée de la grandeur de la force moléculaire. Si cette différence restait constante, il s'ensuivrait que la pression moléculaire serait, à température constante, inversement proportionnelle au volume. Nous n'avons pourtant aucune raison de conclure ainsi *a priori*. Comme nous le verrons plus tard, il y a plutôt lieu de s'attendre à voir la pression proportionnelle au carré de la densité. Dans ce cas, $N_1 v$ augmentera avec la diminution du volume, résultat entièrement concordant avec la proposition en vertu de laquelle le produit de la pression par le volume, lorsqu'il s'agit de gaz imparfaits, diminue lorsque la pression augmente.

Lorsqu'un liquide est soumis à une pression extérieure

qui, ainsi que nous le savons, doit être normale à la surface et partout la même, en supposant que le liquide ne soit pas soumis à l'action de la pesanteur, on peut, comme pour les vapeurs, réduire (6) à la forme :

$$\sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v.$$

Il faut remarquer que le rapport de N à N_1 est dans ce cas tout autre que pour les vapeurs. Dans les liquides N_1 (la pression moléculaire) est incomparablement plus grand que N ne peut l'être d'ordinaire. Le peu de compressibilité des liquides, quand la pression extérieure croît d'une atmosphère, ne doit donc pas nous étonner. L'augmentation de pression, que subit alors le liquide, est de si peu d'importance que l'on a pu croire autrefois les liquides incompressibles.

L'équation (13) donne une relation entre v et N. Prenons comme abscisse v et comme ordonnée N ; nous obtiendrons, en laissant la température constante et, par conséquent, V constant, la courbe connue sous le nom d'isotherme. Cette relation ne change pas, si nous assimilons les molécules à des points. Mais, comme ceci n'est pas le cas dans la réalité, nous devrons, pour pouvoir appliquer (13) à des substances réellement existantes, y introduire une correction que nous développerons plus loin. N_1 doit alors se présenter comme une fonction de v. L'équation (13) peut donc être regardée comme l'équation fondamentale de l'isotherme.

CHAPITRE III

EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA PRESSION MOLÉCULAIRE

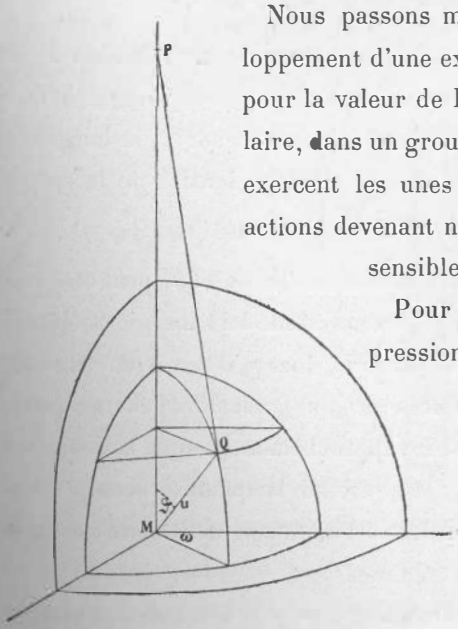

FIG. 1.

Nous passons maintenant au développement d'une expression analytique pour la valeur de la pression moléculaire, dans un groupe de particules, qui exercent les unes sur les autres des actions devenant nulles à des distances sensibles.

Pour obtenir une des expressions de cette force, nous suivrons la marche adoptée par *Laplace* dans sa *Mécanique Céleste* (1).

Nous déterminons d'abord l'attraction d'une sphère sur une colonne infini-

(1) *Mécanique Céleste*, t. IV, p. 399.

ment mince, normale à la surface, et placée en dehors de la sphère.

Soit M (*fig.* 1) le centre de la sphère donnée; P, un des points de la colonne liquide, et MP $= r$. Supposons autour de M une couche mince limitée à deux sphères concentriques ayant les rayons u et $u + du$. Un élément de cette couche a le volume :

$$u^2 du \sin\theta . d\theta . d\omega$$

où θ représente l'angle formé par MQ et MP, et ω l'angle du plan passant par MQ et MP avec un plan fixe. Si f est la distance de Q à P, nous avons :

$$f^2 = r^2 + u^2 - 2ur\cos\theta.$$

Désignons par $\varphi(f)$ la force exercée par l'élément P sur l'unité de masse en Q. Alors $Du^2 du.\ \sin\theta d\theta d\omega\varphi(f)\cos(f, r)$ est la force que l'élément Q exerce sur P, le long de la ligne qui relie P au centre, D étant la densité de la sphère.

$\varphi(f)$ étant la force, le travail dépensé sera $\int \varphi(f)\, df$, et cette intégrale, prise entre les limites ∞ et f, peut être mise sous la forme $c - \pi(f)$. c représente ici l'énergie potentielle totale, que possède le point P, lorsqu'il est à une distance infinie de la masse placée en Q. $\pi(f)$ est alors l'énergie potentielle perdue pendant le rapprochement jusqu'à la distance f, de sorte que $c - \pi(f)$ représente la quantité encore disponible pour le point P, sous l'influence de l'unité de masse en Q.

Si f a une valeur sensible, $c - \pi(f)$ a la même valeur que pour une distance infinie, et par suite $\pi(f)$ est nul.

$$Du^2 du \sin\theta d\theta d\omega \{c - \pi(f)\}$$

représente donc l'énergie potentielle que possède P, par suite de l'influence de Q. Si l'on différencie cette expression par rapport à r, on obtient la valeur de la force exercée dans cette direction, ce dont on peut encore se convaincre en considérant l'égalité de cos (f, r) et $\frac{df}{dr}$.

En intégrant d'abord par rapport à ω, le résultat donne l'énergie potentielle de P, provenant d'un anneau passant par Q et perpendiculaire sur la droite MP. Dans ce cas les limites sont $\omega = o$ et $\omega = 2\pi$. L'intégrale prend la forme:

$$2\pi D u^2 du \sin\vartheta d\vartheta \{c - \pi(f)\}.$$

Cette expression est maintenant à intégrer par rapport à ϑ. Le premier terme donne entre les limites $\vartheta = o$ et $\vartheta = \pi$ la valeur $4c\pi D u^2 du$. A l'aide de $\sin\vartheta . d\vartheta = f . \frac{df}{ru}$, tiré de la différentiation de $f^2 = r^2 + u^2 - 2ru\cos\vartheta$, on peut mettre le deuxième terme sous la forme:

$$- 2\pi D \frac{u^2 . du}{u . r} \int f . df \pi(f).$$

Nous avons alors comme limites de f pour $\vartheta = o : f = r - u$; pour $\vartheta = 180^\circ$; $f = r + u$.

Si l'on pose $\int - f . df . \pi (f) = \psi (f)$, cette dernière fonction doit posséder la propriété de s'annuler pour des valeurs finies de f ; et l'intégrale qui indique la valeur de l'énergie potentielle restante que possède P sous l'influence de la couche sphérique, a la forme :

$$4\pi c D u^2 du + 2\pi D \frac{u}{2} du \{\psi (r + u) - \psi (r - u)\}.$$

Nous aurons maintenant à différencier cette fonction par rapport à r, pour avoir la valeur de l'attraction le long de r, qui fournit en même temps l'attraction résultante, comme il est facile de le voir.

Toutefois si, après la différentiation, nous réintégrons par rapport à r pour avoir l'attraction exercée sur la colonne liquide tout entière, nous retrouverons naturellement la même fonction. Il est clair que la colonne liquide devra avoir la même densité en tous ses points, ce que *Laplace* semble toujours supposer dans ses développements. (V. note V, p. 252.) Si la colonne liquide commence à une distance b de M, l'attraction doit être nulle pour $r = b$. En conséquence, l'attraction qu'exerce la couche liquide sur une colonne d'égale densité et de hauteur $r - b$ est :

$$2\pi D \frac{u}{r} du \{\psi (r + u) - \psi (r - u)\}$$

$$- 2\pi D \frac{u}{b} du \{\psi (b + u) - \psi (b - u)\}.$$

Si la colonne possède une hauteur finie, nous pourrons poser $\psi (r - b) = 0$, et à plus forte raison $\psi (r + u)$, $\psi (b + u)$, $\psi (r - u)$ peuvent-ils être négligés. Il ne reste plus alors pour l'attraction que :

$$2\pi D \frac{u}{b} du \psi (b - u).$$

Cette expression n'a, du reste, une valeur que si $b - u$ est extrêmement petit.

Enfin, pour avoir l'attraction de la sphère entière, il faut intégrer encore l'expression par rapport à u. Si nous supposons que la colonne repose sur la sphère même, les limites

deviennent $u = 0$ et $u = b$ et, par conséquent, l'attraction totale sera exprimée par :

$$\frac{2\pi}{b}\int_0^b \mathrm{D}u\,du\psi\,(b-u).$$

Si D est constant, on peut le faire sortir du signe intégrale, et l'on obtient alors :

$$\frac{2\pi\mathrm{D}}{b}\int_0^b u\,du\psi\,(b-u)$$

Dans une sphère n'ayant pas une densité uniforme, nous supposerons la densité au moins constante dans chaque couche sphérique concentrique, de sorte que ce n'est qu'à partir d'ici que nous avons à considérer un changement possible dans la densité. Par suite d'une remarque antérieure, nous avons le droit d'écrire pour la densité variable dans un liquide en équilibre $\mathrm{D}\{1 - f(b-u)\}$, où $f(b-u)$ a la propriété de s'annuler pour les valeurs finies de $b-u$.

Substituons dans la dernière intégrale z à $b-u$, nous obtenons la forme suivante :

$$2\pi\mathrm{D}\int_0^b \frac{b-z}{b}\,dz\psi\,(z)$$

ou bien, en ne prenant pas la densité de la colonne liquide égale à 1, mais aussi égale à D :

$$2\pi\mathrm{D}^2\int_0^b \frac{b-z}{b}\,dz\psi\,(z)$$

Cette intégrale se décompose en :

$$2\pi\mathrm{D}^2\int_0^b \psi\,(z)\,dz - \frac{2\pi\mathrm{D}^2}{b}\int_0^b z\,dz\psi\,(z).$$

Si nous faisons croître la limite supérieure jusqu'à l'infini nous pouvons écrire :

$$2\pi D^2 \int_0^\infty \psi(z)\, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^\infty z\, dz \psi(z) \text{ (V. note VI, p. 252.)}$$

Sous cette forme l'attraction éprouvée par une mince colonne liquide de la part de la sphère semble composée de deux parties, l'une indépendante des dimensions de la sphère, et l'autre inversement proportionnelle au rayon de la sphère. On peut donc lui donner la forme :

$$-\frac{H}{b}.$$

La signification de K est facile à déterminer. Prenons $b = \infty$, K est alors l'attraction subie par une colonne infiniment mince, reposant sur un liquide limité par une surface plane. Alors $\frac{H}{b}$ sera égal à l'attraction exercée par une masse de liquide qu'on peut imaginer entre la surface plane et celle de la sphère.

H est évidemment beaucoup plus petit que K, car chacun des éléments composants de K doit être multiplié par z pour fournir un élément correspondant de H. Mais ce n'est que pour de très petites valeurs de z que $\psi(z)$ a une valeur finie, et c'est justement pour les plus grandes valeurs de z, qui entrent encore dans le calcul, que $\psi(z)$ est le plus petit. Il faut particulièrement encore remarquer que :

$$K - \frac{H}{b}$$

représente aussi l'attraction, exercée par une partie seule-

ment de la sphère sur la colonne liquide ; c'est la partie immédiatement en contact avec la colonne, et dans ses dimensions elle dépasse le rayon de la sphère d'activité.

Nous passons maintenant à la recherche de l'attraction exercée, dans l'intérieur de la masse, sur une colonne liquide infiniment mince, et reposant par une de ses extrémités sur la surface sphérique. (V. note VI, p. 252.)

A cette fin nous déterminons l'attraction sur *ab* (*fig.* 2) d'une masse, dont une partie se trouve au-dessous de *pq*, l'autre étant placée entre *pq* et une surface, symétrique par rapport à *pq* de la surface sphérique primitive. *ab* est sollicité vers le bas, avec des forces égales, par les points *c* et *d* placés symétriquement par rapport à *pq*. On peut s'en convaincre en remarquant que la partie *af* (*fig.* 3) de la colonne infiniment mince n'est pas attirée par *d*, puisque $df = ac$. La partie de la colonne *ab*, attirée par le point *c*, a donc la même position relativement à ce point que la partie attirée par *d*.

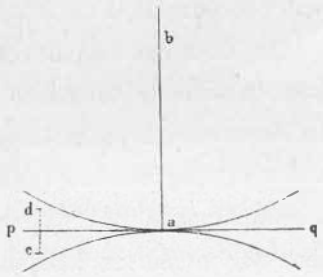

FIG. 2.

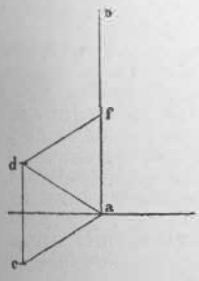

FIG. 3.

D'après cela on conclut que l'attraction d'une masse liquide en forme de sphère creuse sur une colonne reposant, en dehors de la masse, normalement à la surface est supérieure à K de la même quantité que l'attraction de la sphère seule est inférieure à K. Et, comme il faut remplir de liquide la

partie creuse pour maintenir la colonne en équilibre, l'attraction d'une sphère sur une colonne, placée, comme il a été dit, à l'intérieur, sera égale à :

$$K + \frac{H}{b}.$$

Enfin, pour trouver l'expression de la force, avec laquelle une colonne infiniment mince placée à l'intérieur d'un liquide, perpendiculairement à la surface, cette surface ayant une forme quelconque, est attirée vers l'intérieur, on peut procéder de la façon suivante.

Imaginons que l'on ait construit le plan tangent à la surface, au point de contact de celle-ci et de la colonne liquide. La force avec laquelle la petite colonne est attirée vers la masse liquide est alors égale à K, dans le cas où la masse remplit l'espace entier d'un côté du plan tangent. Il s'agit donc de chercher encore l'attraction exercée par la partie du liquide, comprise entre le plan tangent et la surface, ou qui y fait défaut dans le cas d'une surface convexe. Pour cela construisons deux plans, faisant entre eux un angle infiniment petit $d\theta$, et passant par la normale à la surface.

Cet angle découpe dans la masse attirante une portion, qui peut être considérée comme égale à un fragment qui est enlevé d'une masse liquide, limitée d'un côté par le plan tangent, et de l'autre côté par une surface sphérique, dont le rayon est égal au rayon de courbure de la section faite dans la surface liquide par l'une des faces du dièdre.

Si nous comptons l'angle θ à partir de l'une des sections principales de la surface, et si nous appelons les deux rayons de courbure principaux R et R_1, nous aurons le rayon de courbure dans le plan faisant un angle θ, en employant la

formule :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\cos^2\vartheta}{R} + \frac{\sin^2\vartheta}{R_1} \text{ (1)}$$

Si $\frac{H}{\rho}$ est l'attraction exercée sur la colonne liquide par la portion comprise entre le plan tangent et la sphère de rayon ρ, on aura pour l'attraction de la partie découpée dans l'angle infiniment petit l'expression $\frac{H}{\rho}\cdot\frac{d\vartheta}{2\pi}$, et pour l'attraction totale :

$$\int_0^{2\pi} \frac{H}{\rho}\frac{d\vartheta}{2\pi} = \frac{H}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(\frac{\cos^2\vartheta}{R} + \frac{\sin^2\vartheta}{R_1}\right)d\vartheta = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right).$$

(V. note VII, p. 255.)

Par conséquent l'attraction prend finalement la forme :

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right).$$

Il faut prendre ici négativement le rayon de courbure qui appartient à une section de la masse liquide concave vers l'extérieur par rapport à l'observateur.

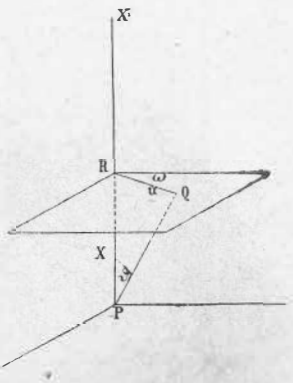

Fig. 4.

Nous allons employer une deuxième méthode pour calculer la pression moléculaire exercée sur la surface par un certain nombre de particules, qui s'attirent mutuellement.

Pour cela nous déterminons l'attraction que subit le point P (*fig.* 4), sous l'influence d'une masse liquide, placée

(1) Formule d'Euler.

INSTITUTO DE FÍSICA DA U.F.R.J. BIBLIOTECA

au dessus. Nous partageons cette dernière en couches parallèles. Menons par le pied de la perpendiculaire, abaissée de P sur une de ces couches, une droite passant par la particule de liquide Q située précisément dans cette couche. Si u est la longueur de cette droite, nous pouvons représenter le volume de Q par $ududwdx$ (V. note VIII, p. 255), en appelant dx l'épaisseur de la couche. Appelons θ l'angle que fait PQ avec la perpendiculaire, et posons PQ $= f$, de sorte que $u = x \operatorname{tg}\theta$ et $du = x \frac{d\vartheta}{\cos^2 \theta}$; alors le volume élémentaire est:

$$dx\, x\, \operatorname{tg}\theta x \frac{d\vartheta}{\cos^2 \theta} d\omega.$$

Si la fonction des forces [1] est encore $\varphi(f)$, l'attraction exercée sur P par Q, selon une direction perpendiculaire à la couche considérée, sera :

$$d\omega dx.x \operatorname{tg}\theta x \frac{d\theta}{\cos^2 \theta} \varphi \left(\frac{x}{\cos \delta}\right) \cdot \cos \delta,$$

ou bien :

$$dx.x^2 d \frac{1}{\cos \theta} \varphi \left(\frac{x}{\cos \theta}\right) d\omega.$$

Intégrons par rapport à ω entre $\omega = 0$ et $\omega = 2\pi$; nous trouverons pour l'attraction de l'anneau passant par Q :

$$2\pi x^2 dx d \frac{1}{\cos \theta} \varphi \left(\frac{x}{\cos \theta}\right).$$

Pour avoir l'attraction de la couche entière, nous devons intégrer par rapport à θ, en laissant x constant, et prendre

[1] L'expression : fonction des forces, a ici une signification un peu différente de celle que lui donne ordinairement *Clausius*, en la reliant étroitement à la conception du travail. Elle désigne ici le mode d'action de la force.

comme limites :

$$\theta = 0 \quad \text{et} \quad \theta = \frac{\pi}{2}, \quad \text{ou} \quad \frac{x}{\cos\theta} = x \quad \text{et} \quad \frac{x}{\cos\theta} = \infty.$$

Ce qui donne :

$$2\pi x dx \int_x^\infty \varphi\left(\frac{x}{\cos\theta}\right) d\left(\frac{x}{\cos\theta}\right).$$

Comme plus haut nous pouvons poser :

$$\int \varphi(x)\, dx = C - \pi(x),$$

et il reste pour l'attraction de la couche entière :

$$2\pi x dx . \pi(x).$$

$\pi(x)$ disparaît pour des valeurs finies de x.

Pour avoir l'attraction d'une colonne liquide sur P, nous devons chercher :

$$2\pi \int_x^\infty x\pi(x)\, dx.$$

Nous posons encore $\int x . \pi(x)\, dx = c_1 - \psi(x)$ et obtenons alors $2\pi\psi(x)$, où la fonction $\psi(x)$ possède encore la propriété de s'annuler pour des valeurs finies de x. Cela nous fait voir la signification de $\psi(x)$ sous une autre face que plus haut. Cette fonction représente, en effet, la fonction des forces pour un élément de liquide, placé à la distance x au-dessus d'un cylindre liquide, limité par une surface plane. Mais les parties du cylindre qui sont à une distance de l'élément attiré plus grande que le rayon de la sphère d'activité, n'exercent aucune action. $\psi(x)$ apparaît donc aussi comme la fonction des forces pour une particule soumise à l'influence d'un

liquide qui remplit un segment de la sphère d'activité à la distance x de la particule attirée.

Employons cette remarque pour déterminer l'attraction subie par une colonne de liquide infiniment mince de la part d'un liquide limité par une surface plane.

Nous prenons un élément d'épaisseur dx dans cette colonne, x étant la distance au-dessous de la surface, à laquelle se trouve cet élément. Autour de ce point comme centre, nous construisons la sphère d'activité ; si x est plus petit que le rayon de cette sphère, une partie de celle ci sera en dehors du liquide. Il en découle, évidemment, que la force qui attire cet élément de liquide vers l'intérieur est $2\pi\psi(x)\,dx$.

Nous aurons alors pour la colonne entière comme précédemment :

$$2\pi\int_0^\infty \psi(x)\,dx = \mathrm{K}.$$

Nous pouvons aussi trouver une signification particulière pour chaque élément de l'intégrale :

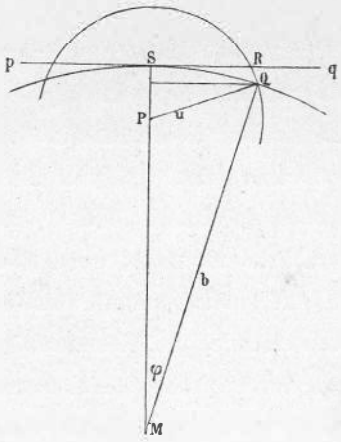

Fig. 5.

$$2\pi\int_0^x \frac{x}{b}\,\psi(x)\,dx,$$

qui, dans le cas d'une surface sphérique, doit être ajouté à $2\pi\int\psi(x)\,dx$, pour exprimer la pression moléculaire.

En effet, si nous construisons la sphère d'activité autour du point P (*fig.* 5), situé dans la couche superficielle, on

peut voir facilement que P est sollicité vers l'intérieur par une force égale à celle qu'exercerait le liquide qui remplirait la partie vide de la sphère d'activité. Dans ce cas nous savons que $2\pi\psi(a)$ est l'attraction du segment sphérique, a étant la distance de P au plan tangent. Nous allons maintenant montrer que $2\pi\frac{a}{b}\psi(a)$ est la force qu'exercerait la portion restante de la partie vide de la sphère d'activité, si elle était remplie de liquide.

Construisons une sphère creuse, dont la paroi a pour épaisseur la différence entre les rayons u et $u + du$. La portion de cette sphère, comprise entre la surface du liquide et le plan tangent, a pour volume $2\pi u du\ (b - b\cos\varphi)$. b est ici le rayon de la sphère, et φ l'angle du rayon passant par P avec une droite joignant le centre au point de contact de la sphère creuse avec la surface du liquide. Pour $b - b\cos\varphi$ nous trouvons facilement la valeur $\frac{(u^2 - a^2)}{2(b - a)}$, en considérant le triangle ayant pour côtés u, $b - a$ et b. On a alors :

$$u^2 = b^2 + (b - a)^2 - 2b(b - a)\cos\varphi$$

et :

$$u^2 - a^2 = (b^2 - a^2) + (b - a)^2 + 2b(b - a)\cos\varphi,$$
$$u^2 - a^2 = (b - a)\{2b - 2b\cos\varphi\}.$$

En désignant de nouveau, comme plus haut, par $\pi(u)$ la quantité d'énergie potentielle, perdue par un liquide passant de l'infini à la distance u, nous avons pour la quantité relative à la portion de la couche sphérique comprise entre la surface et le plan tangent,

$$2\pi u du \frac{u^2 - a^2}{2(b - a)}\pi(u).$$

Comme a est très petit par rapport à b, nous n'augmenterons pas beaucoup la dernière expression, en la simplifiant comme suit :

$$2\pi u du \frac{u^2 - a^2}{2b} \pi (u).$$

Cette quantité, différentiée par rapport à a, représente, avec le signe —, la force attractive exercée sur a par la portion de sphère sus nommée. Celle-ci est donc égale à :

$$2\pi u \frac{a}{b} \pi (u) du.$$

Pour avoir maintenant l'action fournie par l'espace total, compris entre la surface et le plan tangent, on n'a plus qu'à intégrer cette dernière expression par rapport à u, entre $u = a$ et $u = \infty$; et comme $\psi (\infty) = 0$, nous obtenons :

$$2\pi \frac{a}{b} \psi (a),$$

en posant, comme plus haut, $\int u\pi (u) du = c_1 - \psi (u)$.

L'attraction de la colonne infiniment mince, dont P fait partie, sera donnée par :

$$2\pi \int_0^\infty \frac{x}{b} \psi (x) dx.$$

La valeur de K n'est pas encore connue pour les liquides. Nous apprendrons plus loin à l'évaluer pour l'eau à quelques milliers d'atmosphères. Au contraire, la valeur de H a déjà plusieurs fois été l'objet de recherches expérimentales. La difficulté dans la détermination de K réside dans ce que la forme d'un liquide est absolument indépendante de cette

quantité. Elle détermine, de concert avec le mouvement calorifique, le volume, comme ce volume est déterminé pour un gaz parfait par la pression extérieure et le mouvement calorifique. La forme du liquide dépend de II, abstraction faite des forces extérieures, comme cela résulte de l'expression de la pression moléculaire, dans laquelle II entre, multiplié par $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)$. II influe bien aussi un peu sur le volume; mais cette influence ne semble pas très considérable, II étant lui-même très petit, ainsi que cela résulte de ce qui précède.

En supposant connue la façon dont on a évalué cette grandeur, par des recherches expérimentales dans le domaine de la capillarité, nous nous bornons à donner la valeur de H pour l'eau. Elle est de 16,4 mg. par millimètre carré et s'ajoute à la pression normale K qui agit sur le liquide situé dans la couche limite, comme le ferait une membrane élastique sur une masse parfaitement mobile de molécules enveloppée par elle, si cette membrane possédait une tension telle qu'une bande de la largeur d'un millimètre tendrait à se contracter avec une force égale à 8,2 mg.

Pour une masse liquide de forme sphérique cela résulte des considérations suivantes. Supposons une section par un grand cercle, et appelons α la force, avec laquelle une bande d'un millimètre de largeur presse vers l'intérieur dans une direction perpendiculaire à la périphérie. La moitié supérieure de la surface sphérique est donc attirée par l'autre vers le bas par une force de $2\pi r\alpha$ mg.

Soit σ la pression par millimètre carré ainsi exercée sur l'intérieur de la sphère; on aura comme pression totale d'une moitié de la sphère dans une direction perpendiculaire à la surface du grand cercle $\pi r^2\sigma$ mg.

Par conséquent :

$$2\pi r\alpha = \pi r^2 \sigma,$$

ou :

$$\frac{2\alpha}{r} = \sigma = \frac{H}{r}, \qquad \text{ou :} \qquad H = 2\alpha.$$

Pour une surface de forme quelconque nous arriverions, d'une manière analogue, au même résultat.

Il faut, néanmoins, se garder d'assimiler de tous points la couche superficielle à une membrane élastique. La tension est, en effet, constante pour le même liquide à température constante, sans préjudice de l'augmentation ou de la diminution de surface. Chaque fois que la surface augmente, des molécules intérieures viennent à la surface et lorsqu'elle diminue des molécules sont transportées de la couche extérieure à l'intérieur. Relativement à la pesanteur H est très considérable ; un millimètre carré de la couche superficielle enveloppe pourtant, dans sa faible densité, si peu de matière que nous sommes obligés de regarder 16,4 mg. comme très grand. C'est pour cette raison que l'on peut négliger la pesanteur, lorsqu'on considère de petites masses de liquide, par exemple, des lames minces de liquide.

Dans de très grandes masses liquides, au contraire, la pesanteur est évidemment très grande, comparée à la pression moléculaire, représentée par la valeur H. C'est ainsi qu'une grosse goutte de mercure, sur une plaque de verre, ne prend pas la forme sphérique, comme le ferait un liquide non soumis à la pesanteur.

Il nous reste maintenant à déduire l'expression :

$$\sum \frac{1}{2} m V^2 = - \sum \frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$$

pour un liquide soumis à la pesanteur, et cela en supposant que le corps servant de support n'ait pas d'autre influence que celle qui consiste à le porter.

Dans ce cas la surface est soumise à l'action de la pression moléculaire, et la masse entière à celle de la pesanteur. La pression normale n'est pas constante, mais augmente avec la profondeur. Soient R et R_1 les rayons de courbure principaux du point culminant du liquide, à la distance h du plan horizontal et soit :

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$$

cette pression ; alors on aura pour expression de la pression dans une couche à la hauteur z :

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D\,(h - z),$$

D représentant la densité du liquide.

Les rayons de courbure principaux ρ et ρ_1 de la périphérie de cette couche devront donc satisfaire à la condition suivante :

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right) = K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D\,(h - z).$$

Pour la pression normale en général nous devons donc tenir compte du deuxième membre de la dernière équation. Les termes, dus à la pesanteur, qui sont fournis par là sous le signe $\sum$, auront la forme :

$$Dz\,S\,dz,$$

si nous représentons par S une section faite à la hauteur z.

Nous pouvons donc poser pour la masse considérée en

désignant par O la surface :

$$\sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} \int r \cos(N,r)\, dO \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D(h - z) \right\} + \frac{1}{2} D \int z S dx.$$

D'après la méthode donnée plus haut, la détermination de :

$$\int r \cos(N, r)\, dO \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) \right\}$$

ne présente aucune difficulté, à cause de la constance de K, H, R et R_1. L'intégration donne :

$$3 \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) \right\} v,$$

v étant le volume. (V. note IX, p. 256.)

La valeur de :

$$\int z S dz$$

est aussi facile à déterminer. Elle est égale à $z_1 v$, si z_1 est l'ordonnée du centre de gravité.

Il faut maintenant s'occuper de :

$$\int r \cos(N, r)\, dO\, (h - z).$$

Nous nous servons encore d'un théorème de Green. (V. note II, p. 247.) Si L et G sont en fonctions des coordonnées des points d'un espace limité, on a :

$$\int G \frac{dL}{dn} dO = \int G \Delta^2 L\, dk + \int \frac{dG}{dg} \cdot \frac{dL}{dl} \cos\theta\, dk.$$

(V. note II, p. 247.)

G et L sont fonctions de xyz ; et le premier membre est à

intégrer pour la surface entière d'un espace déterminé, le deuxième pour tous les points du même espace.

$\frac{dL}{dn}$ est le quotient différentiel de L le long de la normale à la surface de l'espace fermé, $\frac{dL}{dl}$ et $\frac{dG}{dg}$ sont les quotients différentiels des fonctions L et G dans le sens des normales aux surfaces $L = C$ et $G = C'$, tandis que θ est l'angle de ces deux normales. Nous avons vu précédemment que $r \cos(N, r)$ était égal à $\frac{1}{2} d(r^2) dn$; nous pouvons donc écrire l'intégrale considérée de la manière suivante :

$$\frac{1}{2}\int \frac{d(r^2)}{dn}(h - z)\, dO.$$

Pour pouvoir appliquer le théorème en question à notre intégrale nous mettons $(h - z)$ pour G et r^2 pour L, et comme :

$$\Delta^2 r^2 = 6, \qquad \frac{dG}{dg} = -1, \qquad \frac{dL}{dl} = 2r \qquad \text{et} \qquad \cos\theta = \frac{z}{r},$$

nous obtenons :

$$\frac{1}{2}\int \frac{d(r^2)}{dn}(h - z)\, dO = \frac{1}{2}\int 6(h - z)\, dk - \frac{1}{2}\int 2z\, dk.$$

En substituant ces valeurs dans $\sum \frac{1}{2} mV^2$, ceci devient :

$$\frac{3}{2} v \left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)\right\} + \frac{3}{2} D \int (h - z)\, dk,$$

et z_1 étant toujours l'ordonnée du centre de gravité :

$$\sum \frac{1}{2} mV^2 = \frac{3}{2} v \left\{K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + D(h - z_1)\right\}.$$

ρ et ρ_1 étant les rayons de courbure principaux dans la couche passant par le centre de gravité, on a aussi :

$$(\alpha) \qquad \sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} v \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1} \right) \right\}.$$

Il s'ensuit que l'influence de la pesanteur est tout à fait du même ordre que la constante moléculaire H, et réciproquement.

En établissant la formule de *Clausius* nous avons trouvé, d'une manière générale :

$$\sum \frac{1}{2} m V_x^2 = - \frac{1}{2} \sum X x.$$

On pourrait croire, comme la pesanteur n'agit que verticalement, que V_z^2 est plus grand que V_x^2 et V_y^2. Cela est assurément le cas pour un corps solide. Mais pour les liquides l'égalité de V_z^2 et de V_x^2 est exprimée de prime abord par la supposition que la pression que subit un élément quelconque se transmet uniformément dans toutes les directions.

Pour enlever un dernier doute possible nous allons calculer la valeur de $\frac{1}{2} \sum m V_z^2$. Inversement ce qui va suivre peut aussi être regardé comme une manière plus simple pour établir la formule (α). Comme nous l'avons déjà fait, nous divisons les forces en deux parties : celles qui agissent sur la surface du liquide et celles qui exercent leur action sur toute la masse ; mais pour celles agissant le long de la surface nous ne devons considérer que la composante verticale. Nous avons ainsi, pour un élément de la surface, une force égale à :

$$d\mathrm{O} \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D (h - z) \right\} \cos (z, N),$$

de là :

$$\sum \frac{1}{2} m V_z^2 = \frac{1}{2} \int z d\mathrm{O} \cos(z, \mathrm{N}) \left\{ \mathrm{K} + \frac{\mathrm{H}}{2} \left(\frac{1}{\mathrm{R}} + \frac{1}{\mathrm{R}_1} \right) + \mathrm{D}(h - z) \right\} + \frac{1}{2} \mathrm{D} \int z \mathrm{S} dz.$$

Mais, comme $d\mathrm{O} \cos(\mathrm{N}, z)$ est la projection de $d\mathrm{O}$ sur le plan horizontal, nous pouvons, en appelant $d\mathrm{U}$ cette projection, tirer la valeur du second membre de la précédente équation d'une expression pour $\int z d\mathrm{U}$ et $\int z^2 d\mathrm{U}$, en comptant comme négatives les projections appartenant à la surface inférieure du corps. Chaque élément de $\int z d\mathrm{U}$ représente un cylindre élémentaire ; la valeur de cette intégrale est donc égale au volume du liquide. Soit $z^2 \Delta\mathrm{U}$ un élément de $\int z^2 d\mathrm{U}$. Soit z_2 la plus haute ordonnée de l'élément de surface, dont la projection est $\Delta\mathrm{U}$, et z_3 la plus basse. On peut regarder $\int z^2 d\mathrm{U}$ comme la limite de $\sum (z_2^2 - z_3^2) \Delta\mathrm{U}$. Cette somme est égale à :

$$2 \sum (z_2 - z_3) \Delta\mathrm{V} \frac{z_2 + z_3}{2}.$$

Ici $(z_2 - z_3) \Delta\mathrm{U}$ représente un cylindre élémentaire du volume du corps et $\frac{z_2 + z_3}{2}$ la distance du centre de gravité de ce cylindre au-dessus du plan horizontal. On en conclut que :

$$\int z^2 d\mathrm{U} = 2vz_1.$$

Par substitution des valeurs trouvées nous obtenons pour $\sum \frac{1}{2} mV^2$:

$$\frac{1}{2} v \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1} \right) \right\}.$$

Par conséquent :

$$\sum m V_z^2 = \frac{1}{3} \sum m V^2.$$

Ce résultat démontre, comme il est facile de le voir, que dans les liquides, comme dans les gaz, les molécules ne donnent, dans leur mouvement, la préférence à aucune direction, même pas lorsque des forces agissent dans une direction déterminée.

CHAPITRE IV

SUR L'ÉNERGIE POTENTIELLE D'UN LIQUIDE

Tant qu'entre deux particules qui s'attirent la distance n'est pas devenue nulle, il existe encore de l'énergie potentielle. La meilleure manière d'en exprimer la quantité consiste à déduire, de la quantité qui existe à une distance déterminée, celle qui est équivalente à la quantité nécessaire pour transporter le point attiré de la distance la plus faible à la première. S'il y a un obstacle au rapprochement, on doit tout de même regarder la quantité d'énergie potentielle comme réellement existante, de la même façon qu'un poids à un niveau supérieur par exemple, posé sur un plan horizontal sans frottement, possède la même énergie potentielle que s'il se trouvait libre dans l'espace. Cela a encore lieu dans le cas où l'obstacle consiste en un mouvement incessant de corps élastiques, comme un poids placé sur un ballon au-dessus d'une masse de gaz qui y est enfermée.

Par suite, de tels points sont en équilibre, soit qu'ils

reposent sur une surface, soit qu'ils soient maintenus par des corps en mouvement.

On ne peut donc pas dire d'une particule en équilibre qu'elle ne possède pas d'énergie potentielle, sous le prétexte qu'elle est en équilibre. Un point matériel dans une sphère creuse homogène est en équilibre, si la force est inversement proportionnelle au carré de la distance ; l'élément n'est soumis à aucune force, malgré cela il possède de l'énergie potentielle par rapport aux particules de la couche sphérique. De même pour une petite masse électrique à l'intérieur d'un conducteur, elle est en équilibre ; les points à l'intérieur du conducteur possèdent pourtant de l'énergie potentielle. Dans les deux derniers cas, le potentiel n'est pas nul, mais il est constant; et aucune force ne s'exerce sur l'élément, non par absence d'énergie potentielle, mais parce que celle-ci a la même valeur pour tous les points. Les mêmes remarques sont à faire pour une molécule à l'intérieur d'un liquide. Là encore la force est nulle, puisque la quantité d'énergie potentielle est constante pendant le déplacement des molécules, pourvu que celles-ci restent toujours à l'intérieur de la surface. Là encore nous avons des molécules s'attirant mutuellement et séparées aussi par un certain intervalle. Le mouvement calorifique empêche, il est vrai, un rapprochement plus considérable, mais on n'a pas à en tenir compte dans l'énergie potentielle. Ce n'est que dans le cas où une force répulsive s'opposerait au rapprochement, que la quantité ne pourrait être calculée uniquement au moyen de la distance et de la force attractive ; et il n'existerait même pas d'énergie potentielle, si la fonction des forces était la même pour la force répulsive et pour la force attractive.

Si l'on veut calculer la quantité d'énergie potentielle pour un certain nombre de particules, il faut la connaître pour chacune d'elles spécialement ; la somme donnera évidemment le double de la valeur cherchée. C'est ainsi que l'on a, par exemple, introduit l'élément b, pour la détermination de l'énergie potentielle de l'élément a. Et, inversement, on a tenu compte de a en s'occupant de b, de sorte que l'on fait entrer deux fois une quantité qui ne doit être comptée qu'une fois. En d'autres termes, nous cherchons la moitié de ce que l'on appelle en électricité le potentiel d'une masse par rapport à elle-même, que l'on représente analytiquement par :

$$\frac{1}{2}\int \rho dk V,$$

où V est la valeur du potentiel sur l'unité de masse dans l'élément dk, et ρ la densité.

Fixons d'abord la valeur du potentiel pour un élément à l'intérieur du liquide. Elle est évidemment égale pour tous les éléments. Ce ne sont que les éléments compris dans la sphère d'action qui ont perdu de l'énergie potentielle ; les autres peuvent être regardés comme étant encore à une distance infinie du point considéré. Divisons la sphère d'action en deux moitiés ; nous n'avons plus à chercher que la perte d'énergie potentielle, due au rapprochement depuis une distance infinie jusqu'à la place qu'occupe maintenant le point, par rapport à la moitié de la sphère. Cela est facile d'après ce qui précède. Nous savons que la force exercée sur l'unité de masse, placée à la distance x de la base de l'hémisphère est égale à $2\pi D\psi(x)$, D étant la densité dans la sphère d'attraction.

La quantité d'énergie potentielle perdue pendant le parcours du chemin infiniment petit dx est donc $2\pi D\psi(x)\,dx$, c'est-à-dire en tout :

$$\int_0^\infty 2\pi D\psi(x)\,dx = \frac{K}{D}.$$

Pour la sphère d'activité entière, on a $\frac{2K}{D}$. Si nous imaginions toutes les particules entièrement entourées de liquide, nous aurions pour $\frac{1}{2}\int \rho dk V$ la valeur vK, en représentant par v le volume. Les particules de la couche limite se comporteraient de la même façon, si nous ajoutions encore une couche de l'épaisseur de la sphère d'activité. Par suite de l'absence de cette couche, elles ont perdu moins d'énergie potentielle, et la différence équivaut au travail nécessaire à l'éloignement de la couche. Pour évaluer celui-ci, nous cherchons d'abord le travail qui peut enlever à l'attraction du liquide une colonne infiniment mince. Pour plus de simplicité, supposons la surface du liquide plane, puisque cela ne peut donner qu'une différence d'un ordre supérieur. Un élément de cette colonne, de la hauteur dx, est à la distance x de la surface.

La force qui agit de la part de cet élément sur la masse entière est $2\pi D^2\psi(x)\,dx$. Pour lui faire faire le chemin dx, il faut dépenser un travail $2\pi D^2\psi(x)\,dx.dx$.

Pendant le déplacement de la colonne, d'autres particules viendront prendre la place de celle que nous considérons ; pour la même valeur x le même travail sera dépensé plusieurs fois, et cela, autant de fois que dx est contenu dans x. En d'autres termes, il faut un travail $2\pi D.\,x.\,\psi(x)\,dx$ pour faire

parcourir à la colonne un élément de chemin, et pour faire parcourir tous les éléments :

$$2\pi D^2 \int_0^\infty \varpi\psi\,(x)\,dx = H.$$

Cela donne pour la surface entière un travail = HO.

L'énergie potentielle perdue est donc :

$$\left\{ vK - \frac{1}{2} HO \right\}.$$

Si nous supposons égale à vC la quantité que possèderait la masse, si tous les éléments étaient encore en dehors de l'attraction actuelle, l'énergie potentielle existante est :

$$(\beta) \qquad A = \left\{ v\,(C - K) + \frac{1}{2} HO \right\}.$$

L'équation (β) est riche en conséquences importantes. Nous allons en traiter rapidement quelques-unes. Évidemment la quantité d'énergie potentielle tend vers un minimum. Or, comme v est déterminé par le mouvement calorifique et possède par conséquent une valeur donnée pour une température donnée, la surface doit forcément être minimum. On a donc une sphère, s'il n'y a que des forces moléculaires.

Pour augmenter la surface, à volume constant, il faut un travail :

$$\Delta A = \frac{1}{2} H \Delta O.$$

Cela conduit à une nouvelle signification de $\frac{1}{2}$ H, c'est le travail en milligrammes-millimètres, nécessaire à une augmentation de surface de 1 mm^2. Nous voyons au peu d'impor-

tance de cette grandeur combien peu de travail est nécessaire pour changer la forme d'un liquide. Ce résultat, que $\frac{H}{2}$ représente ledit travail, concorde entièrement avec notre première appréciation de $\frac{H}{2}$, lorsqu'il signifiait, pour l'eau, une tension de 8,2 mg. dans une bande de 1 mm. de largeur. Nous voyons ainsi qu'en considérant les liquides comme enveloppés d'une membrane à tension constante, nous obtenons toujours des résultats qui se vérifient, au moins si le volume est constant.

Quelque petite que puisse être la tension $\frac{H}{2}$, elle est la cause de toute une série de phénomènes dans le domaine de la capillarité, non seulement de la dépression et de l'ascension de liquides dans des tubes étroits ou entre des plaques très rapprochées, mais encore de la forme des gouttes liquides posées ou suspendues, des bulles de gaz dans les liquides, etc., en un mot, de tout ce qui a rapport à la forme extérieure d'un liquide. Notre problème ne comporte pas un examen approfondi des importantes recherches de *Plateau*, *Quincke*, *van der Mensbrugghe*, *Lüdge* et d'autres. Nous rappelons seulement les surprenantes expériences, récemment exécutées par *Bosscha*, qui révèlent la présence de cette tension dans des cas où on ne l'avait même pas soupçonnée. Nous verrons plus tard qu'elle n'existe pas seulement dans les liquides, mais encore dans tous les gaz. Ce que nous avons appelé dans les vapeurs la pression moléculaire, qu'il faut ajouter à la pression extérieure, est :

$$2\pi \int_0^\infty \psi(x)\, dx.$$

Si cette intégrale a une valeur finie, cela doit aussi avoir lieu pour :

$$2\pi \int_0^\infty x\psi\,(x)\,dx.$$

Nous pouvons nous attendre à voir cette valeur très petite pour tous les corps dans lesquels la distance des molécules est aussi grande que dans les vapeurs ; on peut opposer à cela la considération que le corps, sur lequel son action se fait sentir, se laisse facilement influencer, à cause de l'extrême mobilité de ses particules. L'observation de ce phénomène est rendue difficile par la diffusion. Il résulte des expériences de *Bosscha* que la tension de la fumée de tabac, et probablement aussi celle de la vapeur d'eau à l'état de brouillard, est assez grande pour provoquer des phénomènes capillaires (1). Il est vrai que ce ne sont pas là de véritables vapeurs ; mais, malgré cela, il faut regarder ces expériences comme d'importants soutiens de la théorie ici développée d'après laquelle il n'y a pas de différence qualitative entre les états d'agrégation des liquides et des vapeurs.

(1) Je puis ajouter la remarque suivante aux phénomènes que *Bosscha* a fait connaître sur ce terrain. Dans des tubes capillaires humectés les brouillards ont un ménisque et sont déprimés absolument comme le mercure.

Le phénomène est particulièrement net, lorsqu'une des deux branches d'un tube en U est sèche, l'autre humectée.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES MOLÉCULES

Jusqu'ici nous avons toujours considéré les molécules comme des points matériels et nous avons introduit ainsi une simplification qui est en contradiction avec les phénomènes réels. Nous devons donc chercher à introduire une correction dans deux sens différents. D'abord il faut considérer la molécule comme un agrégat composé d'atomes, de même que la matière est composée de molécules. Il est plus que probable que la molécule, si nous voulons faire des considérations sous ce rapport, devra être comparée sous l'état solide. D'après les vues modernes de la chimie, la place qu'occupe un atome dans la molécule a une influence suffisante pour produire différents groupements isomères, et par conséquent cette place devra être bien déterminée. Comme conséquence de cette composition de la molécule, il intervient des forces intérieures que nous avions pu négliger jusqu'ici, puisque nous ne considérions que des points matériels. De plus une molécule, même de la forme la plus

simple, c'est-à-dire composée d'un seul atome, doit avoir certaines dimensions ; on ne peut donc pas appliquer en un seul point les différentes forces que les autres molécules exercent sur la première. C'est pour ces raisons que les formules simples, trouvées jusqu'ici, doivent être soumises à quelques corrections.

Pour cela, nous établissons la formule de *Clausius* pour des corps dont les molécules sont composées d'atomes. Toutefois, dans le calcul des actions intermoléculaires, nous laissons subsister la supposition que, pour les particules à l'intérieur de la masse, les forces sont appliquées au même point, comme nous l'avons fait jusqu'à présent ; négligeons donc provisoirement l'influence des dimensions.

Soient a, b, c les coordonnées du centre de gravité d'une molécule à un moment donné et

$$a + x_1, \qquad b + y_1, \qquad c + z_1$$

les coordonnées de chacun de ses points. Alors, dans l'équation :

$$\sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{4} \frac{d^2 \sum m r^2}{dt^2} - \frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz),$$

nous pourrons représenter la valeur de mr^2, pour chaque molécule, par :

$$\sum \mu (a + x_1)^2 + \sum \mu (b + y_1)^2 + \sum \mu (c + z_1)^2,$$

expression dans laquelle μ représente la masse des atomes.

Mais comme, d'après la définition du centre de gravité,

on a

$$\sum \mu x_1 = 0; \qquad \sum \mu y_1 = 0; \qquad \sum \mu z_1 = 0,$$

en posant :

$$mr^2 = \sum \mu (a^2 + b^2 + c^2) + \sum \mu (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2),$$

ou :

$$a^2 + b^2 - c^2 = \rho^2 \quad \text{et} \quad x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 = r_1^2 :$$

nous obtiendrons pour chaque molécule

$$mr^2 = m\rho^2 + \sum \mu r_1^2,$$

où r_1 est la distance des masses μ au centre de gravité.

L'expression :

$$\frac{d^2 \sum mr^2}{dt^2}$$

devient donc :

$$\frac{d^2 \sum m\rho^2}{dt^2} + \frac{d^2 \sum\sum \mu r_1^2}{dt^2}.$$

$\sum m\rho^2$ est maintenant ce que nous rendions précédemment par $\sum mr^2$, lorsque nous considérions les molécules comme des points matériels, et il peut être regardé comme indépendant du temps pour les valeurs moyennes de V, X, Y, Z. Mais même le deuxième terme $\sum\sum \mu r_1^2$ peut être négligé si nous supposons constante la température du gaz et par conséquent aussi la distance des atomes au centre de

gravité, au moins dans sa valeur moyenne ; nous ne pouvons pas non plus, même en supposant les molécules continuellement variables, leur attribuer une variabilité se poursuivant toujours dans le même sens. Après un temps assez court elles doivent être supposées revenues à l'état initial. On peut donc écrire ici encore :

$$\sum \frac{1}{2} m V^2 = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz).$$

Les forces intérieures sont alors uniquement celles qui contribuent à la conservation de la molécule. Soit f' la force agissant entre deux points de la molécule, ρ la distance entre ces points, N la pression extérieure, N_1 la pression moléculaire, v le volume ; alors l'équation reprend la forme :

$$\sum \frac{1}{2} m \rho^2 = \frac{1}{2} \sum\sum f' \rho_1 + \frac{3}{2} (N + N_1) v.$$

Supprimons dans le deuxième membre le terme $\frac{1}{2} \sum\sum f' \rho_1$, et négligeons par conséquent les forces qui maintiennent la molécule ; la quantité de force vive sera alors trouvée trop petite. En négligeant encore N_1 nous revenons à notre ancienne formule :

$$\sum \frac{1}{2} m V_1^2 = \frac{3}{2} N v.$$

Nous pouvons maintenant nous rendre facilement compte de la vitesse donnée par la dernière formule. Nous avons fait abstraction des forces intérieures de chaque agglomération d'atomes, sans pour cela faire subir le moindre changement au mouvement du centre de gravité. V_1 est donc la

valeur moyenne des vitesses du centre de gravité de la molécule, ou, comme dit *Clausius*, la vitesse du mouvement progressif.

Pour calculer cette vitesse, nous écrivons la dernière formule sous une forme déjà donnée précédemment :

$$V_1^2 = 3N \frac{d}{d_0} (1 + \alpha t).$$

Pour l'air atmosphérique, pour lequel N = 10334 kilogrammes, d_0 = 1,293. De là nous tirons pour un gaz de la densité δ :

$$V_1^2 = \frac{3 \times 10334 \times 9,812}{1,293} \times \frac{1 + \alpha t}{\delta}$$

ou

$$V_1 = 485 \sqrt{\frac{1 + \alpha t}{\delta}} \text{ mètres.}$$

Si, par l'échauffement d'un gaz, on n'obtenait qu'une augmentation de la vitesse progressive, on pourrait tirer la chaleur spécifique de l'équation suivante :

$$d \left(\frac{1}{2} m V_1^2 \right) = \frac{3}{2} d (Nv) = A c_0 dt,$$

A étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Comme Nv est proportionnel à la température absolue, on a d (Nv) = Rdt. Ici $R = \frac{1}{273}$ du produit que l'on obtient en multipliant N exprimé en kilogrammes par mètre carré par v exprimé en mètres cubes (v, volume de l'unité de poids). Pour l'air R est égal à 29.272.

On a donc :

$$c_0 = \frac{3}{2}\frac{29,272}{424} = 0,1035 \text{ cal.}$$

Pour d'autres gaz, on a

$$c_0 = \frac{0,1035}{\delta},$$

ou bien, comme $\frac{1}{\delta} = vd_0$, en appelant d_0 la densité de l'air et v le volume de 1 kilogramme de gaz :

$$c_0 = 0,1035v.d_0,$$

ou encore :

$$\frac{c_0}{v} = 0,1035d_0.$$

Cette équation montre que la chaleur spécifique qui sert à accélérer le mouvement progressif est constante pour l'unité de volume.

Toutefois, la valeur 0,1035 cal. est trop petite dans le cas où elle doit représenter la chaleur spécifique totale de l'air ; c'est ce qui ressort de deux données d'expérience : d'abord de la chaleur spécifique à pression constante, et ensuite du rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant. La première fut trouvée par *Regnault* égale à 0,2375 et l'autre peut être calculée à l'aide de la vitesse du son et se trouve être 0,1685.

Naturellement, on n'obtenait la valeur 0,1035 qu'en posant $\sum\sum \frac{1}{2} f' \rho_1 = 0$. Comme f', qui représente la force agissant sur les atomes entre eux dans la molécule, ne peut en

aucun cas être nul, nous pouvions prévoir déjà une différence entre la valeur calculée et celle donnée par l'expérience. On n'est pas encore entièrement d'accord sur la cause de cette différence. Deux opinions ont été plus ou moins complètement développées.

Ainsi *Clausius* dit : « Il faut arriver à cette conclusion que, en dehors du mouvement progressif de la molécule entière, il existe d'autres mouvements des éléments composants de la molécule, mouvements dont la force vive doit former également une partie de la chaleur. » Tandis que *Clausius* attribue la différence à une augmentation du mouvement atomique, d'autres la cherchent dans un mouvement rotatoire qui s'associerait au mouvement progressif de la molécule. Un choc normal contre un corps non sphérique ne produit, en effet, qu'exceptionnellement, un mouvement non rotatoire. *Maxwell* a soumis cette dernière hypothèse au calcul. Il cherche de quelle manière se répartit la force vive en mouvements rotatoire et progressif dans des corps solides élastiques de forme arbitraire, qui se meuvent dans un espace donné et s'entrechoquent incessamment, et il arrive à la conclusion que les deux quantités de force vive doivent être égales entre elles. Mais, comme cette égalité n'a lieu dans aucun gaz, il conclut encore que l'on ne peut pas regarder les molécules comme des corps inflexibles parfaitement élastiques et de forme non sphérique. Personne n'exprimera non plus cette opinion, du moins en ce qui concerne les molécules composées de plusieurs atomes. Dès qu'une molécule est composée de plusieurs atomes elle ne peut plus être rigide. Pouvons-nous lui reconnaître de l'élasticité ? Si nous entendons comme d'ordinaire par élasticité la propriété d'une

boule d'ivoire de maintenir invariable, après chaque choc, la quantité d'énergie cinétique, par conséquent de n'en soustraire aucune partie pour accélérer le mouvement moléculaire, alors il est désormais douteux que nous puissions regarder une molécule composée d'atomes comme parfaitement élastique. Il est pourtant très possible qu'une partie de la force vive du mouvement de la molécule se transforme en force vive du mouvement intérieur. Une élévation de température qui produit, en premier lieu, une accélération du mouvement progressif, accélère aussi le mouvement intérieur de la molécule. Nous ne serons donc disposés à admettre cette sorte d'élasticité que si la température est constante.

Si nous appelons encore V_1 la vitesse du mouvement progressif, nous pouvons écrire d'après une formule trouvée plus haut :

$$(1) \qquad d\left(\frac{1}{2} m V_1^2\right) = \frac{3}{2} d\,(Nv) = \frac{3}{2} R dt = A c_0 dt.$$

Mais, si V est la vitesse de la force vive totale, nous avons :

$$(2) \qquad d\frac{1}{2}(mV^2) = d\sum \frac{1}{2} f' \rho_1 + A c_0 dt = A c_1 dt,$$

c_1 étant la chaleur spécifique à volume constant. De plus, si c est la chaleur spécifique à pression constante, on peut écrire :

$$(3) \qquad d\left(\frac{1}{2} m V^2\right) + N dv = A c dt.$$

En outre, on a encore d'après $Nv = RT$, à pression constante, $N dv = R dt$ ou $N dv = \frac{2}{3} A c_0 dt$.

Si nous mettons cette valeur à la place de Ndv, et celle tirée de (2) à la place de $d\left(\frac{1}{2} mV^2\right)$ dans l'équation (3), nous arrivons à la relation donnée par *Clausius :*

$$Ac_1 dt + \frac{2}{3} Ac_0 dt = Acdt$$

ou :

$$c_0 = \frac{3}{2}(c - c_1),$$

ou :

$$\frac{d\left(\frac{1}{2} mV_1^2\right)}{d\left(\frac{1}{2} mV^2\right)} = \frac{3}{2}\left(\frac{c}{c_1} - 1\right).$$

Pour les gaz composés de molécules diatomiques

$$\frac{c}{c_1} = 1{,}421 \text{ et le rapport cherché } = 0{,}6315.$$

Toutefois, ce calcul ne donne que la valeur du rapport, sans expliquer la cause du phénomène. La formule (2) indique, il est vrai, que nous devons attribuer la différence entre c_0 et c_1 à un changement d'état des molécules. La signification de $d\frac{1}{2}\sum\sum f'\rho_1$ ne peut alors indiquer autre chose qu'un changement des distances interatomiques dû à une élévation de température.

Posons $V^2 - V_1^2 = V_0^2$, alors :

$$\sum \frac{1}{2} mV_0^2 = \sum\sum f'\rho_1.$$

Si nous considérons que nous sommes arrivés à cette rela-

tion en posant $\frac{d^2\left(\sum\sum \mu r_1^2\right)}{dt^2} = 0$, il ne nous est vraisemblablement pas permis de poser pour chaque molécule à un moment donné $\frac{1}{2} m V_0^2 = \frac{1}{2} \sum f' \rho_1$. Cela serait supposer tacitement l'invariabilité de la molécule.

Nous obtiendrions la fonction des forces pour les atomes agissant les uns sur les autres en posant $\frac{1}{2} m V_0^2 = \frac{1}{2} \sum f' \rho_1$. Pour une molécule diatomique on pourrait alors facilement trouver le chemin de chaque atome autour du centre de gravité commun.

Dans ce cas, on a $m = 2\mu$, si μ est la masse d'un atome, et $\rho_1 = 2r_1$, r_1 représentant la distance de chaque atome au centre de gravité.

Alors on peut aussi écrire cette équation :

$$\mu \frac{V^2}{r} = f,$$

si l'on comprend ici par f la valeur de la force centrale exercée sur chaque atome par le point autour duquel il se meut. Pour déterminer le chemin nous avons maintenant à traiter le problème connu du mouvement central. Comme première relation l'intégration nous apprend que le produit de r et de $\frac{dr}{dt}$ doit être constant. Le chemin est alors une spirale logarithmique et la force est inversement proportionnelle au cube de la distance du centre. Le résultat serait donc absolument contradictoire avec notre première supposition, d'après laquelle $\frac{d^2(mr^2)}{dt^2} = 0$. Seul le cas d'un mouvement

circulaire des atomes autour du centre de gravité, que nous pouvons considérer comme un cas particulier du mouvement qu'on vient de mentionner, puisqu'alors $r \frac{dr}{dt} = 0$ peut répondre à

$$\frac{d^2 (mr^2)}{dt^2} = 0.$$

C'est à l'aide du terme $\frac{d^2 (mr^2)}{dt^2}$ que nous obtenons :

$$\mu V^2 = \frac{1}{2} \mu \frac{d^2 (r^2)}{dt^2} + fr,$$

ou bien, d'après une expression connue pour une force centrale :

$$\frac{f}{\mu} = r \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - \frac{d^2 r}{dt^2}.$$

En d'autres termes, cette équation montre seulement que chaque atome décrit autour du centre de gravité une certaine trajectoire, mais nous laisse entièrement incertain sur la forme de celle-ci, parce que nous ne connaissons pas la fonction des forces. Ce qui est le plus vraisemblable, c'est que ce chemin n'est pas une trajectoire rectiligne passant par le centre, mais bien curviligne. Mais nous voyons ainsi que les deux opinions, manifestement tout à fait différentes, que l'on peut avoir sur la partie disparue de la force vive du mouvement calorifique concordent en réalité. On peut, avec *Clausius*, parler d'un mouvement des éléments composants, aussi bien que d'un mouvement rotatoire.

Il ne s'agit pas alors, comme le suppose *Maxwell*, d'un seul corpuscule mobile autour d'un axe, et dont le moment

d'inertie par rapport à trois axes principaux, doit être introduit dans le calcul. Comme première hypothèse, nous pouvons considérer les atomes comme des points matériels, et pour moment d'inertie nous prenons le produit de la masse par le carré de la distance du centre de gravité.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DES DIMENSIONS DE LA MOLÉCULE

Nous sommes arrivés à cette conclusion, qu'en comprenant par $\sum \frac{1}{2} mV^2$ la somme de la force vive du mouvement progressif, on peut écrire l'équation :

$$\sum \frac{1}{2} mV^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v.$$

Nous verrons plus loin, par l'application à l'acide carbonique et à d'autres gaz que, même lorsqu'ils sont à l'état dit liquide, cette équation a encore lieu dès que l'on y introduit une correction relative aux dimensions de la molécule. Dans le premier membre de l'équation on ne rencontre que les mouvements de la molécule en bloc, et dans le deuxième membre il manque aussi les moments des forces qui maintiennent l'agrégat.

Pour trouver ladite correction relative à la grandeur de la molécule, j'ai trouvé bon de suivre une voie différente de

celle adoptée jusqu'ici. Naturellement l'influence des dimensions sera telle que le volume, à l'intérieur duquel a lieu le mouvement, soit plus petit en réalité qu'il ne paraît. Au premier abord, je regardais la différence entre le volume extérieur et celui des molécules comme l'espace réservé au mouvement. Mais je crois pouvoir démontrer par d'autres considérations que, jusqu'à une certaine densité de la matière, le volume extérieur doit être diminué du quadruple de celui des molécules, et que, pour de plus grandes densités, la diminution doit être d'un multiple constamment décroissant. Nous ne nous représentons plus les molécules comme des centres de forces sans dimensions, supposition qui était permise au commencement comme première approximation. Les recherches sur la diffusion et le frottement des gaz ont fait reconnaître que nous devons plutôt y voir des petits corps étendus, et les résultats que je communiquerai confirmeront encore une fois cette vérité.

Clausius et *Maxwell* ont calculé autrefois la longueur moyenne de la trajectoire des molécules. Mais, si l'on examine de plus près leurs calculs, on s'aperçoit immédiatement qu'ils ont bien donné aux molécules des dimensions dans un plan perpendiculaire à la direction de la trajectoire, mais non dans cette direction même ; de la largeur, mais pas d'épaisseur, pourrait-on dire. La simplification introduite par eux dans les calculs peut être exprimée en disant qu'ils ont négligé l'épaisseur des molécules vis-à-vis de la longueur moyenne de la trajectoire.

En conséquence, ils ont donné une trajectoire moyenne trop grande, absolument comme si l'on voulait prendre comme trajectoire d'une balle lancée contre un mur la dis-

tance initiale du centre au mur, tandis qu'il faut en déduire la longueur du rayon. On trouve donc ainsi, en tenant compte de l'épaisseur des molécules, une trajectoire moyenne plus petite et par conséquent un nombre de chocs proportionnellement plus considérable. Mais alors la pression réagissante doit être prise plus grande dans les mêmes proportions. Nous savons déjà que, pour une masse et une vitesse données de la molécule, la pression par unité de surface et pendant l'unité de temps est proportionnelle au nombre de chocs.

Cherchons maintenant, tout d'abord avec la simplification indiquée, une expression pour la longueur moyenne de la trajectoire. Soit V la vitesse d'une molécule en mouvement, les autres étant supposées en repos. Si n représente le nombre de molécules par unité de volume, $V\pi s^2 n$ sera le nombre de molécules dont la molécule supposée en mouvement viendra s'approcher jusqu'à des distances dont la valeur maximum est s. C'est le nombre que peut contenir un cylindre dont l'axe a la direction et la longueur de V et dont la base est πs^2. Si dans ce nombre il y en a quelques-unes qui reçoivent un choc, cela aura bien une influence sur la direction de la trajectoire ; mais, comme les particules choquantes n'ont pas d'épaisseur, le nombre de celles dont la molécule s'approche à une distance inférieure à s ne subira aucun changement. On obtient ainsi différents morceaux cylindriques qui peuvent être disposés de façon à donner un cylindre ayant les dimensions dont nous venons de parler. Si s désigne la distance des centres moléculaires dans le choc, $V\pi s^2 n$ est égal au nombre de chocs qui se produisent en une seconde ; si, d'autre part, l est le chemin moyen parcouru

entre deux chocs, $V\pi s^2 nl$ sera le chemin pendant une seconde et par conséquent il sera V. Il s'ensuit que :

$$l = \frac{1}{\pi s^2 n}$$

Si λ représente la distance moyenne des molécules et que l'on suppose les particules disposées cubiquement, alors le volume pris par nous comme unité est $n\lambda^3$ et par conséquent :

$$l = \frac{\lambda^3}{\pi s^2}$$

Jusqu'ici nous avons laissé se mouvoir une seule molécule, les autres restant au repos. *Clausius* a démontré que, dans ce mouvement de toutes les molécules, le chemin moyen n'est que les trois quarts du précédent; donc :

$$l_1 = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi s^2}.$$

Notre résultat concorde jusqu'ici avec celui obtenu par *Clausius*. Mais nous devons maintenant rechercher aussi dans quel rapport l'épaisseur des molécules diminue la trajectoire. Si tous les chocs étaient centraux, il faudrait retrancher de l_1 la distance entre les centres des molécules au moment du choc. Car, aussi bien au commencement qu'à la fin de la trajectoire, il faut soustraire la moitié de l'épaisseur de la molécule. Dans ce cas, on a donc :

$$l_2 = l_1 - s, \qquad \text{ou :} \qquad \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^3}{\frac{4}{3}\pi s^2},$$

ou :

$$\frac{l_1}{l_1} = \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^3}{\lambda^3}.$$

En considérant maintenant que $\frac{1}{2}\,s$ est le rayon de la molécule supposée ici sphérique, que $n\lambda^3 = v$ représente le volume extérieur, et en outre que $\frac{4}{3}\,\pi n s^3$ est huit fois le volume moléculaire, on obtient :

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8b_1}{v},$$

b_1 étant le volume moléculaire.

Toutefois, les cas où les chocs sont centraux forment l'exception et l_1 doit par conséquent être diminué en moyenne d'une quantité plus petite que s. Quelle fraction de s faut-il employer pour cela? C'est ce que nous pouvons trouver par les considérations suivantes. Au moment du choc le centre de la molécule mobile est sur la surface d'une sphère décrite autour du centre de la seconde molécule avec le rayon s. Supposons cette sphère divisée en deux moitiés par un plan perpendiculaire à la direction du mouvement. C'est dans le choc central que le centre de la molécule mobile est à la plus grande distance de ce plan ; il se trouve, au contraire, dans ce même plan lorsqu'elle glisse à côté, et dans tous les cas entre ces deux extrêmes aux autres points de la surface de l'hémisphère. La diminution de la trajectoire consiste dans la distance entre le centre et ce plan dans le choc, et la diminution moyenne de la longueur moyenne de la trajectoire est donc l'ordonnée moyenne de la surface hémisphérique. Mais,

comme dans le choc la probabilité de la rencontre du centre avec un certain point de la surface sphérique est également grande pour tous ces points, nous avons à chercher l'ordonnée moyenne d'éléments égaux de la surface, et non pas. comme on pourrait facilement le croire, celle d'éléments égaux du plan. Si $d\omega$ est un élément de surface, la valeur cherchée est :

$$\frac{\int d\omega z}{\int d\omega}$$

c'est la même valeur que celle que l'on obtient pour le centre de gravité d'une surface hémisphérique. Sans autre calcul, on sait que celui-ci est au milieu du rayon. Il ne faut donc pas retrancher s, mais bien $\frac{1}{2}s$ de l_1. En posant $l_1 - \frac{1}{2}s = l_3$ nous avons :

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}.$$

L'exactitude de cette dernière relation peut être démontrée plus rigoureusement par les considérations suivantes (1).

Désignons, comme *Maxwell* (2), par $f(x, dx$ la portion des

(1) Elles sont contenues dans un Mémoire ultérieur de l'auteur, *Archives néerl.*, 12, p. 200-216, 1877 : « Sur le nombre relatif des chocs que subit une molécule qui se meut au milieu d'autres molécules, en mouvement ou au repos, et sur l'influence exercée sur le nombre des chocs par les dimensions de la molécule dans le sens du mouvement relatif. » Nous n'avons pas cru devoir supprimer la démonstration précédente, plus ou moins irréfutable, pour rendre autant que possible dans leur ensemble les considérations antérieurement établies par l'auteur. On peut du reste consulter *Korteweg* (*Arch néerl.*, 12, p. 254, 1877) et *Clausius*, *Pogg. Ann.*, 105, p. 239, 1858; 115, p. 20, 1862; *Ergbd.*, 7, p. 215, 1876; et *Wied. Ann.*, 10, p. 92, 1880.

Dr F. Roth.

(2) *Phil. Mag.*, 19, p. 19, 1860.

molécules contenues dans un volume donné, dont les composantes de la vitesse le long de l'axe des X ont une valeur comprise entre x et $x + dx$; il faut alors que l'on ait :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1.$$

Si le nombre total est n, on peut exprimer le nombre des molécules dont les composantes de la vitesse sont en même temps comprises entre

$$x \text{ et } x + dx,\ y \text{ et } y + dy,\ z \text{ et } z + dz$$

par :

$$nf(x)\, f(y)\, f(z)\, dxdydz\ (^1).$$

Si ces molécules partent toutes en même temps du point origine, elles se trouvent, au bout d'une seconde, dans un élément d'espace $dx\, dy\, dz$ autour d'un point P ayant les coordonnées x, y, z. Si ce point est situé sur l'axe des x à la distance r, le facteur de $dxdydz$ sera :

$$nf(r)\, f(o)^2.$$

Pour le cas général où P est à un endroit quelconque dans l'espace, mais à la même distance du point origine, le facteur en question doit conserver la même valeur, puisque la loi des vitesses est la même dans toutes les directions ; on a donc :

$$f(x)\, f(y)\, f(z) = f\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right).\ f(o)^2.$$

par conséquent :

$$f(x)^3 = f(o)^2\, f\left(x\sqrt{3}\right).$$

(1) On trouve la démonstration de ce théorème dans *Boltzmann* : « Études sur l'équilibre calorifique, etc. »

Si P est dans le plan des XY, on a :

$$(I) \qquad f(x)\, f(y)\, f(o) = f(o)^2\, f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right)$$

ou :

$$(II) \qquad f(x)^2 = f(o)\, f\left(x\sqrt{2}\right)$$

Voyons d'abord quelle fonction satisfait à l'équation (I). En désignant $Lf(x)$ par $\varphi(x)$, on déduit de celle-ci :

$$\begin{aligned} 3\varphi(x) &= 2\varphi(o) + \varphi\left(x\sqrt{3}\right) \\ 3\varphi'(x) &= \sqrt{3}\,\varphi'\left(x\sqrt{3}\right) \\ (1) \qquad \varphi''(x) &= \varphi''\left(x\sqrt{3}\right) \end{aligned}$$

Si l'on construit deux axes rectangulaires, et si l'on porte en abscisses les valeurs de Lx et en ordonnées celles de $\varphi''(x)$, la courbe ainsi construite montrera, d'après (1), une fonction périodique, avec la période $\frac{1}{2}$ L3.

D'une manière analogue on trouve pour (II) :

$$(2) \qquad \varphi''(x) = \varphi''\left(x\sqrt{2}\right)$$

de sorte que la courbe précédente devra avoir, outre la période $\frac{1}{2}$ L3, la période $\frac{1}{2}$ L2. Il y a ici une contradiction, si la courbe n'est pas une droite parallèle à l'axe des x; en d'autres termes : $\varphi''(x)$ doit être une constante.

Il est maintenant facile de voir que :

$$f(x) = Ce^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$

(V. note X, page 256.)

l'exposant étant négatif, à cause de la décroissance de la fonction. La signification de α, qui a dû être introduit pour l'homogénéité, sera expliquée plus loin.

De :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, dx = 1 \qquad \text{il résulte} \qquad C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}.$$

(V. note XI, page 257.)

A l'aide de ceci on trouve facilement la loi des vitesses au milieu du même nombre de molécules autour du point P. En effet, $nf(x)\,f(y)\,f(z)\,dxdydz$ est égal à :

$$\frac{n}{\alpha^3\pi\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr \sin\varphi d\varphi d\theta,$$

si l'on exprime l'élément de volume en coordonnées polaires. φ est l'angle de l'axe des Z avec le rayon vecteur de P, θ l'angle entre l'axe des X et la projection du même rayon vecteur sur le plan des XY. On a dans cette expression le nombre de molécules qui ont en même temps quitté le point origine dans la direction (φ, θ) et qui sont arrivées, au bout d'une seconde, à une distance entre r et $r + dr$. Si l'on fait l'intégration par rapport à θ, entre O et 2π, on obtient :

$$\frac{2n}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr \sin\varphi d\varphi$$

comme somme de celles qui sont arrivées entre r et $r + dr$, sous l'angle φ avec l'axe des Z, et, si l'on intègre ensuite par rapport à φ, entre O et π, l'expression :

$$\frac{4n}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr$$

donne la somme de toutes celles dont la vitesse est comprise entre r et $r + dr$. Il ne s'agit ici que de vitesses positives, de sorte que :

$$\int_0^\infty \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr = 1.$$

(V. note XII, page 258.)

$r^2 e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}}$ a un maximum pour $r = \alpha$, par conséquent α est la vitesse la plus fréquente. Pour $r = o$ et $r = \infty$, on a $r^2 e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} = 0$.

A l'aide de :

$$\frac{4x}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^2}{x^2} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha} \cdot \frac{r}{\alpha}$$

(V. note XIII, page 258.)

la vitesse moyenne prend la valeur $2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$. Pour la valeur moyenne du carré de la vitesse, l'expression

$$\frac{4x^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{r^4}{\alpha^4} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha}$$

(V. note XIV, page 259.)

donne la valeur $\frac{3}{2}\alpha^2$. La somme des forces vives devient $\frac{3}{4}\alpha^2 \sum m$. Si nous écrivons $\frac{3}{4}\alpha^2 \sum m = \frac{1}{3} V^2 \sum m$, en désignant, d'après *Clausius*, par V la vitesse qui, si elle était commune à toutes les molécules, fournirait la même force vive que les vitesses réelles, nous obtenons $\alpha = V\sqrt{\frac{2}{3}}$.

Pour l'oxygène, par exemple, pour lequel *Clausius* trouve

$V = 461\ m$, nous trouvons pour la vitesse la plus fréquente 376, pour la vitesse moyenne $\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ 425 m.

Nous passons maintenant à la détermination du nombre de chocs que subissent les molécules en moyenne pendant une seconde, en négligeant la dimension moléculaire dans la direction du mouvement, et cela pour les trois cas suivants:

a) Une seule molécule est en mouvement, les autres sont au repos ; *b*) une seule molécule est au repos, les autres se meuvent ; *c*) une molécule se meut au milieu d'autres molécules en mouvement.

Pour le cas *a*), il résulte des considérations antérieures (page 65) que le nombre de chocs est :

$$N = n\pi s^2 \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right).$$

Dans le cas *b*), nous construisons autour d'une sphère dont le rayon est double de celui de la molécule des cylindres tangents dans toutes les directions possibles. D'abord nous déterminons le nombre des chocs que subissent les molécules ayant une vitesse enntre v et $v + dv$. Ce nombre est :

$$\frac{4n}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha}.$$

Une portion $\sin\varphi \frac{d\varphi}{2} \frac{d\vartheta}{2\pi}$ se meut parallèlement à l'axe du cylindre et l'on peut supposer le sens de ce mouvement dirigé vers le point en repos. Si nous donnons à un tel cylindre de base πs^2 la hauteur vdt, toutes les molécules qui suivent dans ce cylindre la direction de l'axe atteindront dans un temps dt la molécule en repos.

Leur nombre est donné par :

$$n\pi s^2 v dt \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \frac{\sin\varphi d\varphi}{2} \frac{d\theta}{2\pi}.$$

(V. note XV, page 259.)

Nous obtenons encore pour la somme totale, comme pour *a*) $n\pi s^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$, de sorte que ces deux cas peuvent être regardés comme équivalents.

Par l'introduction du mouvement de toutes les autres molécules relativement à celles considérées, le cas *c*) peut se ramener à *b*).

Soit v la vitesse de cette molécule, n celle de l'autre, et supposons que cette dernière se dirige toujours vers la molécule considérée. Si l'on désigne par φ l'angle des vitesses, la vitesse relative est :

$$\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi},$$

et nous pouvons, en attribuant cette vitesse aux autres molécules, regarder la molécule considérée comme étant en repos. En procédant absolument comme dans le cas *b*), la molécule ayant la vitesse v reçoit pendant une seconde un nombre de chocs égal à :

$$n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \int_0^\pi \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi} \frac{\sin\varphi d\varphi}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi}.$$

La valeur de $\int_0^\pi \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi} \frac{\sin\varphi d\varphi}{2}$ est (1) diffé-

(1) Cette valeur est en effet la longueur moyenne d'une ligne, qui

rente, selon que $u <$ ou $u > v$ v. Dans le premier cas c'est $v + \frac{u^2}{3v}$, dans le deuxième $u + \frac{v^2}{3u}$. (V. note XVI, page 260.) Notre intégrale se divise donc en deux :

$$n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^v \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(v + \frac{u^2}{3v} \right) + \int_v^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u} \right) \right\}$$

et la valeur moyenne du nombre de chocs d'une molécule dans une seconde est

$$N = n\pi s^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \left\{ \int_0^v \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(v + \frac{u^2}{3u} \right) + \int_0^\infty \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u} \right) \right\}.$$

On trouve cette intégrale de la façon suivante : si l'on porte, sur deux axes rectangulaires, u et v comme coordonnées, chacune des deux parties de l'intégrale, par exemple :

$$\int_0^\infty \int_v^\infty \frac{v^2}{\alpha^2} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \frac{dv}{\alpha} \cdot \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \left(u + \frac{v^2}{3u} \right),$$

peut être regardée comme l'espace entre le plan des UV et une surface dont l'équation est : $z =$ le facteur de $du.dv$. Comme les limites de u sont ∞ et v, l'intégrale doit s'étendre sur la partie du plan des UV qui est située entre l'axe des U

peut être tirée entre deux surfaces sphériques concentriques d'un point de l'une aux points de l'autre. La valeur moyenne est la même dans les deux cas, que l'on choisisse le premier point sur la surface extérieure ou intérieure. Si R est le rayon de la plus grande sphère, r celui de la plus petite, la longueur moyenne est toujours $R + \frac{r^2}{3R}$.

et la bissectrice de l'angle des axes des U et des V ; d'autre part, les limites de v, o et ∞ montrent que l'intégrale s'étend sur toute la huitième partie du plan des UV. Après introduction des coordonnées polaires $u = r\cos\psi$, $v = r\sin\psi$, le volume considéré devient :

$$\alpha \int_0^{\infty} \int_0^{\frac{\pi}{4}} \frac{r^6}{\alpha^6} \frac{dr}{\alpha} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \left(\sin^2\psi - \frac{2}{3}\sin^4\psi\right) \cos\psi d\psi.$$

Pour l'autre partie de l'intégrale de N nous trouvons, en remplaçant cos ψ par sin ψ et réciproquement :

$$\alpha \int_0^{\infty} \int_{\frac{\pi}{4}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{r^6}{\alpha^6} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha} \left(\cos^2\psi - \frac{2}{3}\cos^4\psi\right) \sin\psi d\psi.$$

Ici les limites de u sont o et v, et cette partie de l'intégrale s'étend sur la deuxième moitié du quadrant.

Si l'on pose $\psi = \frac{\pi}{2} - \psi'$, la dernière intégrale devient :

$$\alpha \int_0^{\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{r^6}{\alpha^6} \frac{dr}{\alpha} \left(\sin^2\psi' - \frac{2}{3}\sin^4\psi'\right) \cos\psi' d\psi',$$

d'où résulte l'égalité des deux parties de N.

Chacune de ces intégrales a la valeur $\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{16}\sqrt{2}$ (V. note XVII, page 260), de sorte que l'on a :

$$N = n\pi s^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{2}$$

En comparant ce résultat avec celui de *a*) et *b*), on trouve

$\sqrt{2}$ pour la valeur que *Maxwell* a déjà établie pour le rapport du nombre des chocs dans les différentes hypothèses en question.

S'il est vrai que ce coefficient, par lequel il faut multiplier le résultat de *a*) et *b*) pour arriver à celui de *c*) est beaucoup plus grand d'après *Maxwell* que d'après *Clausius*, le nombre de chocs calculés par *Maxwell* devra pourtant être plus petit que ne pouvait le trouver *Clausius*, du moins s'il a pris pour valeur moyenne de v celle qui résulte de la force vive moyenne. On obtient, en effet, d'après le résultat de *Maxwell*, pour N la valeur trouvée plus haut, et, comme nous avons trouvé $\alpha = V\sqrt{\frac{2}{3}}$, où V représente la vitesse d'après *Clausius*, il s'ensuit que :

$$N = n\pi s^2 \frac{4}{3} V \sqrt{\frac{3}{\pi}}.$$

Nous trouvons donc seulement $\sqrt{\frac{3}{\pi}} = 0{,}979$ du nombre que nous obtiendrions, si nous attribuions à toutes les molécules la même vitesse déduite de la force vive moyenne ; dans ce cas le facteur ne prendra plus la valeur $\sqrt{2}$, mais $\frac{4}{3}$, comme chez *Clausius*.

La différence des facteurs $\sqrt{2}$ et $\frac{4}{3}$ influera surtout sur la longueur moyenne à parcourir entre deux chocs. Nous avons avant tout à remplacer l'expression de *Clausius* (page 48), pour la trajectoire moyenne entre deux chocs :

$$l_1 = \frac{1}{n\pi s^2 \frac{4}{3}}$$

par

$$l_1 = \frac{1}{n\pi s^2\sqrt{2}}.$$

Il ne reste plus qu'à évaluer l'influence qu'exercent les dimensions moléculaires dans la direction du mouvement relatif. Nous avions trouvé pour le cas *c*) qu'une molécule avec la vitesse v reçoit des molécules dont la vitesse est entre u et $u + du$ et qui suivent la direction (φ, θ) par rapport à u, un nombre de chocs représenté par :

$$\frac{4n\pi s^2}{\sqrt{\pi}} \frac{u^2}{\alpha^2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} \sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi d\varphi}{2} \cdot \frac{d\theta}{2\pi}.$$

Cela a lieu pour la durée d'une seconde si l'on néglige l'épaisseur des molécules ; nous devons maintenant rechercher combien on doit retrancher de ce temps lorsqu'on tient compte de l'épaisseur. A cette fin nous cherchons la diminution que subit la trajectoire relative dès que l'on attribue aux molécules des dimensions dans le sens de ce chemin relatif. Supposons une molécule en repos ; nous prenions plus haut, comme instant du choc, celui auquel la molécule en mouvement était la projection de la molécule retenue dans la direction du mouvement relatif ; en d'autres termes, le moment où le centre de la molécule mobile était arrivé dans un plan central, perpendiculairement à la direction du mouvement relatif. La diminution à opérer sur la trajectoire relative doit donc être égale à l'une ou l'autre des ordonnées de la surface d'une sphère décrite autour de la molécule supposée en repos, avec un rayon double de celle-ci, l'ordonnée devant toujours être perpendiculaire au plan que

nous venons de désigner. En moyenne, cette diminution sera $\frac{2}{3}s$, valeur qui se déduit du volume de l'hémisphère, en supposant que la probabilité de la rencontre de chaque molécule avec un point déterminé du plan central soit la même pour tous les points. $\frac{2}{3}s$ forme la diminution de la trajectoire relative et une partie

$$\frac{u}{\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}}$$

se rapporte à la molécule choquante; une autre partie

$$\frac{v}{\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}}$$

à la molécule choquée, de sorte que, pour tous les chocs que reçoit cette dernière, la trajectoire parcourue par la molécule choquante sera diminuée, en moyenne, de :

$$\frac{2}{3}\, s\, \frac{u}{\sqrt{v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi}}.$$

L'expression comprenant tous les chocs est donnée par l'intégrale :

$$\frac{2}{3}\, s\pi n s^2\, \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{u^3}{\alpha^3}\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\, \frac{du}{\alpha} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi},$$

dont la valeur est $\frac{2}{3}\, n\pi s^3\, \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$. (V. note XVIII, page 261.)

Celle-ci est indépendante de la vitesse v et par conséquent valable pour toutes les molécules. On trouve aussi la même valeur en déterminant pour la molécule supposée maintenant

en repos, et en tenant compte de l'épaisseur, la diminution de la longueur que la molécule aurait à parcourir pour recevoir le nombre des chocs calculé plus haut

$$n\pi s^2 \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right) \sqrt{2}.$$

Sans l'épaisseur la longueur à parcourir serait $\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$, maintenant elle devient :

$$\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} - \frac{2}{3} n\pi s^3 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

La valeur inverse du rapport de ces deux trajectoires donne le rapport des nombres de chocs se produisant pendant le même laps de temps. Ce rapport est donc :

$$\frac{1}{1 - \frac{2}{3} n\pi s^2}$$

ou, en appelant v le volume extérieur et b_1 le volume des molécules contenues dans v :

$$\frac{v}{v - 4b_1},$$

donc encore ici (page 65) :

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}$$

Cette formule ne peut pourtant pas être employée jusqu'aux dernières limites de condensation de la matière. Ceci est évident quand $v < 4b_1$, puisque nous trouverions alors un chemin moyen négatif. Mais aussi, pour un volume plus

grand, cette formule est inapplicable. Le chemin l_1 parcouru par les molécules supposées sans épaisseur doit toujours être plus grand que s; sans cette condition il ne pourrait jamais y avoir de choc central et notre formule ne serait pas valable. Cela arrive déjà lorsque $v < 8b_1$. D'après notre manière de calculer nous pourrions, en réalité, appeler de préférence le choc central « choc central double », c'est-à-dire que nous nous occupons d'une longueur sur laquelle ont lieu deux chocs centraux, l'un au commencement, l'autre à la fin. On n'a pas encore pu trouver de quelle façon le facteur b_1 diminuait avec le volume. Que ce facteur soit plus petit que 4, cela résulte de l'absence de chocs centraux et de ceux qui peuvent être presque regardés comme tels. Ces derniers surtout contribuent à rendre le facteur plus grand; mais alors on peut aussi s'attendre à voir disparaître les chocs à double glissement, de sorte que le facteur 4 ne diminue pas si vite que l'on pourrait supposer.

Nous écrirons à l'avenir b pour $4b_1$, en comprenant par là jusqu'à une certaine limite le quadruple du volume moléculaire; au-dessous de cette limite, un plus petit multiple. Il est alors facile de voir que notre précédente formule :

$$(\alpha) \qquad \sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v$$

se transforme en :

$$(\beta) \qquad \sum \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1') (v - b).$$

D'après une remarque antérieure la pression doit être proportionnelle directement au nombre de chocs ou inversement

à la longueur moyenne de la trajectoire. Nous trouvons celle-ci $\frac{v}{v-b}$ fois plus petite que dans l'hypothèse d'après laquelle a été calculé (α). Ainsi la pression $(N' + N_1')$ doit aussi être $\frac{v}{v-b}$ fois plus grande que $(N + N_1)$; donc :

$$\frac{N + N_1'}{N + N_1} = \frac{v}{v-b},$$

et de là (β).

* Pour trouver la correction nécessitée pour l'équation (β) par l'influence de la grandeur des molécules, on peut aussi, comme le montre *H.-A. Lorentz* [1], conserver la trajectoire primitive (chapitre II) qui provient de l'équation du viriel donnée par *Clausius*. Cette dernière équation est tout à fait générale et doit par conséquent être valable pour des molécules de grandeur finie; seulement il faut tenir compte du viriel de toutes les forces exercées entre les particules pendant le choc, par suite aussi des forces répulsives [2]. Si l'on désigne par A le viriel $-\frac{1}{2}\sum(Xx + Yy + Zz)$ des forces répulsives qui se manifestent, à un moment donné, entre les molécules choquantes (dans les lignes suivantes nous rendons textuellement une partie des développements de *Lorentz*), il n'entre dans la portion de A, fournie par le choc de deux molécules P et Q, que les différences des coordonnées de leurs centres. De sorte que le viriel cherché est effectivement lié à la grandeur des molécules et peut être négligé pour de très petites particules. Dans l'hypothèse que, pen-

[1] H.-A. Lorentz, *Wied. Ann.*, 12, p. 127-136, 1881.
[2] Voyez Maxwell, *Nature*, 10, p. 477.

dant le choc, les molécules ne se déforment que d'une manière imperceptible, la portion susnommée de A devient $-\frac{1}{2}K\sigma$, si K est la répulsion mutuelle, et l'on obtient :

$$A = -\frac{1}{2}\sum(K\sigma),$$

où l'on doit faire la sommation par rapport à tous les couples de molécules qui subissent un choc à l'instant considéré.

A première vue, il pourrait sembler que l'évaluation de cette somme exigeât une connaissance plus approfondie de la manière dont se produisent les chocs, puisque la force K entre les particules choquantes en dépend. Un simple examen montre que l'on peut aussi arriver à un résultat sans cette connaissance.

En effet, au lieu de calculer la valeur de A pour un moment déterminé, nous pouvons aussi prendre la valeur moyenne pour un temps τ quelconque, en supposant ce dernier très grand par rapport à la durée du choc. Nous posons donc :

$$A = -\frac{1}{2\tau}\int\sum(K\sigma)\,d\tau = -\frac{\sigma}{2\tau}\int\sum(K)\,d\tau.$$

On s'aperçoit maintenant aisément que l'on a aussi le droit d'écrire :

$$A = -\frac{\sigma}{2\tau}\sum\left[\int K d\tau\right],$$

où l'on doit prendre, pour tous les chocs, l'intégrale $\int K d\tau$ par rapport à toute la durée du choc, pour former ensuite pour tous ces chocs la somme $\sum\left[\int K d\tau\right]$. Mais, indépendamment de la manière dont le choc se produit, $\int K d\tau$ est

égal au produit de la masse m d'une molécule par la vitesse relative U_n, dans la direction de la normale commune aux particules choquantes. Il en résulte :

$$A = -\frac{m\sigma}{2\tau}\sum (U_n).$$

Pour trouver maintenant $\sum(U_n)$ il faut grouper les différents chocs d'après les circonstances dans lesquelles ils se produisent, et pour chacun de ces groupes il faut connaître le *nombre* de chocs pendant le temps τ. Pour être rigoureux, il faudrait donc introduire ici la même correction que précédemment; on aurait, en effet, pour le nombre de chocs, à tenir compte de la grandeur des molécules. Mais la chose se simplifie dès que l'on n'a affaire qu'à une petite influence du viriel répulsif ou des dimensions moléculaires et que l'on se contente d'une correction du premier ordre. Dans le calcul du petit viriel répulsif on pourra alors employer le nombre de chocs tel qu'on le trouve sans ladite correction; cette dernière n'amènerait dans l'expression du viriel que des termes d'ordre supérieur. En conséquence, nous calculons dans ce qui va suivre le nombre de chocs, comme on le fait ordinairement dans ces sortes de considérations.

Désignons par $f(u)du$ le nombre des particules du volume gazeux v, dont la vitesse se trouve entre les valeurs u et $u + du$. De plus, considérons d'abord les chocs dans lesquels la vitesse d'une molécule est entre u et $u + du$, celle de l'autre entre u' et $u' + du'$, l'angle des deux vitesses entre φ et $\varphi + d\varphi$ et enfin l'angle aigu formé par la vitesse relative U et la normale commune entre χ et $\chi + d\chi$. Le nombre

de ces chocs pendant le temps τ est :

$$(4)\quad \frac{\pi\sigma^2\tau}{v} f(u)\, du f(u')\, du'\, \mathrm{U} \sin\varphi d\varphi \sin\chi \cos\chi d\chi.$$

Pour chacun d'eux la grandeur U_n introduite précédemment, est égale à $\mathrm{U}\cos\chi$, et en multipliant celle-ci par (4) on obtient (puisque

$$\mathrm{U}^2 = u^2 + u'^2 - 2uu'\cos\varphi)$$

la partie suivante de $\sum(\mathrm{U}_n)$:

$$(5)\quad \frac{\pi\sigma^2\tau}{v} f(u)\, du f(u')\, du' (u^2+u'^2-2uu'\cos\varphi)\sin\varphi d\varphi \sin\chi\cos^2\chi d\chi.$$

On en tire la somme entière $\sum(\mathrm{U}_n)$ en intégrant par rapport à χ, φ, u' et u, les limites étant, pour χ, o et $\frac{1}{2}\pi$; pour φ, o et π ; pour u et u', o et ∞. Il faut seulement remarquer que dans cette intégration on compte chaque choc deux fois, et que par conséquent l'on ne doit prendre que la moitié du résultat. On obtient donc finalement :

$$\mathrm{A} = -\frac{\pi m\sigma^3}{4v}$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{1}{2}\pi} f(u)\, du f(u')\, du' (u^2+u'^2-2uu'\cos\varphi)\sin\varphi d\varphi \sin\chi\cos^2\chi d\chi = -\frac{\pi m\sigma^3}{\sigma v}\int_0^\infty\int_0^\infty (u^2+u'^2) f(u) f(u)' du du'.$$

Si N est le nombre de molécules contenues dans le volume v, $\overline{u^2}$ le carré moyen de leur vitesse, on a :

$$\int_0^\infty f(u)\, du = \int_0^\infty f(u')\, du' = \mathrm{N},$$

$$\int_0^\infty u^2 f(u)\, du = \int_0^\infty u'^2 f(u')\, du' = \mathrm{N}\overline{u^2},$$

et on en tire :

$$A = -\frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \overline{u^2}.$$

Ceci est le viriel des forces répulsives. Si on le combine avec celui de la pression extérieure, dont la valeur est $\frac{3}{2} pv$, l'équation (2) donne :

$$\frac{3}{2} pv - \frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \overline{u^2} = \sum \frac{1}{2} mu^2 = \frac{1}{2} mN\overline{u^2},$$

ou :

$$pv = \frac{1}{3} mN\overline{u^2} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\pi \sigma^3 N}{v}\right).$$

Or $\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N$ est le quadruple du volume moléculaire, donc $= b$. Il reste par conséquent

$$pv = \frac{1}{3} mN\overline{u^2} \left(1 + \frac{b}{v}\right),$$

ou, en posant $\frac{1}{1 + \frac{b}{v}} = 1 - \frac{b}{v}$, ce que nous pouvons faire avec d'autant plus de droit que tout le calcul n'est exact que jusqu'à des grandeurs du premier ordre $\left(\text{comme } \frac{b}{v}\right)$:

$$(6) \qquad p(v - b) = \frac{1}{3} mN\overline{u^2} = R(1 + \alpha t),$$

ce qui concorde exactement avec le résultat précédent.

CHAPITRE VII

RELATIONS ENTRE LA PRESSION MOLÉCULAIRE ET LE VOLUME

Si, dans la formule (β), N′ représente la pression extérieure, N'_1 est, d'après nos considérations antérieures, la force avec laquelle l'unité de surface de la couche de séparation est attirée vers l'intérieur. N'_1 dépendra du degré de condensation, abstraction faite de la nature de la matière, et nous allons chercher N'_1 en fonction du volume.

Pour cela nous supposons dans la couche superficielle une colonne infiniment mince et nous considérons au-dessous de cette couche, dans la masse du corps, un volume assez grand pour renfermer toutes les molécules soumises à l'attraction de la colonne. S'il n'existait qu'une seule molécule dans cette partie du volume, et si elle était fixe au point donné, nous aurions besoin de connaître sa position et la fonction des forces pour pouvoir juger de l'attraction exercée. Mais si cette particule est mobile et peut occuper un point quelconque

de l'espace considéré, la difficulté précédente disparaît en grande partie et nous pouvons alors dire que l'attraction exercée par une molécule est la valeur moyenne entre celles de tous les points possibles de l'espace considéré. La même considération est vraie pour une deuxième particule qui se trouverait avec la première dans le même espace. En un mot, l'attraction exercée par la matière qui se trouve pendant un certain temps dans l'espace considéré est proportionnelle à la masse ou à la densité. Cela a encore lieu pour les molécules placées dans la partie en question de la surface, de sorte que l'attraction cherchée est directement proportionnelle au carré de la densité ou inversement proportionnelle au carré du volume. Nous en concluons d'abord qu'avec des particules mobiles nous arrivons au même résultat que si la matière était répartie d'une manière continue, comme nous le supposons dans l'intégration. Nous voyons aussi qu'il ne saurait être question ici de gaz dans lesquels il n'existe pas d'action moléculaire. L'attraction exercée sur la couche de séparation est très petite lorsque le volume est très grand ; même si nous pouvions amener brusquement au repos les particules, aucune d'elles ne peut agir attractivement sur une autre, et pourtant, si nous faisions intervenir de nouveau le mouvement, nous trouverions une valeur moyenne pour la force qui sollicite vers l'intérieur la couche superficielle. Précédemment nous négligions les forces à l'intérieur de la masse, puisque nous ne tenions pas encore compte de l'influence du mouvement sur ces forces. Maintenant nous pouvons faire intervenir cette influence, d'autant plus qu'un point déterminé de l'espace intérieur est soumis pendant un temps déterminé à autant de forces positives que

de forces négatives et que, par suite, pour tous les points de cet espace, la somme des moments est égale à 0. En conséquence, notre équation du mouvement devient, si p représente la pression extérieure, v le volume, b un multiple du volume moléculaire, et a l'attraction spécifique :

$$(\gamma) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \sum \frac{1}{3} m V^2$$

Comme $\sum \frac{1}{3} m V^2$ augmente avec ce que l'on appelle ordinairement la température, nous pouvons le remplacer par :

$$\sum \frac{1}{3} m V_0^2 \, (1 + \alpha t).$$

Dans cette expression nous entendons par α la centième partie de l'augmentation de force vive que subit le mouvement progressif des molécules d'un corps dont la température monte depuis le point de fusion de la glace jusqu'au point d'ébullition de l'eau, en supposant que ce corps possède tout d'abord une certaine quantité de force vive égale à l'unité. En même temps, cette manière d'écrire donne la définition de la température.

Si nous avions considéré la force vive, non seulement du mouvement progressif, mais aussi celle de la masse entière, nous aurions trouvé la même valeur pour α, en admettant que le rapport entre ces deux quantités est constant pour un corps donné et indépendant de la densité ; cela a en soi une certaine vraisemblance, mais on n'a pu encore le démontrer. En employant notre formule (γ) pour tous les degrés de densité, aussi bien pour l'état gazeux que pour l'état liquide, nous supposons dans notre détermination de α que la force

vive du mouvement progressif est indépendante de la densité ; que par conséquent une molécule d'eau et une molécule de vapeur à 0° ont la même vitesse de mouvement progressif. Assurément cette hypothèse est encore bien plus vraisemblable que celle qui consiste à regarder comme égales les deux quantités totales.

Plus loin nous montrerons sur des exemples l'exactitude de notre équation même pour les liquides et nous justifierons par là la définition précédente de α.

L'équation (γ) peut maintenant s'écrire sous la forme suivante :

$$(\delta) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t).$$

CHAPITRE VIII

APPLICATIONS DE L'ISOTHERME

a. — Le coefficient de tension

Avant d'examiner si l'équation (δ) est vérifiée par l'expérience, nous allons voir jusqu'à quel point nos constantes a et b dépendent de t. La signification même de a montre que a est indépendant de t. Du moins, c'est à peine si nous attribuons à l'attraction la singulière propriété d'être une fonction de la température ; mais, pour b, nous ne sommes pas aussi affirmatifs ; les molécules d'un corps sont-elles plus grandes à une température plus élevée, ou mieux, la distance à laquelle deux molécules s'approchent pendant le choc dépend-elle de la température ? A cause de l'incertitude de la réponse à cette question, j'ai négligé l'influence des dimensions possibles, et des recherches ultérieures doivent montrer jusqu'à quel point on a commis par là une faute.

Puisque v se présente dans l'équation sous sa forme la moins simple possible, il est naturel d'opérer d'abord dans

l'expression les transformations dans lesquelles v reste constant. Nous supposons le corps, d'abord à 0°, ensuite à $t°$, et nous examinons l'accroissement de pression dans le dernier cas.

Nous trouvons alors :

$$\left(p_t + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t)$$

et

$$\left(p_0 + \right)\frac{a}{v^2}(v - b) = \mathrm{R}.$$

ou la différence :

$$(p_t - p_0)(v - b) = \mathrm{R}\alpha t$$

ou :

$$\text{(A)} \qquad \frac{p_t - p_0}{p_0} = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\}\alpha t,$$

en général :

$$\text{(B)} \qquad \frac{p_{t_2} - p_{t_1}}{p_0} = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\}\alpha\,(t_2 - t_1).$$

Si nous appelons $\dfrac{p_t - p_0}{p_0 t}$ le *coefficient de tension*, en le désignant par α_p, nous avons :

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right\}\alpha.$$

On tire de cette équation deux conséquences importantes.

D'abord, le deuxième membre ne contient, pour v constant et pour une pression ou une densité initiale égale, aucun terme qui dépende de t. Par conséquent : « A densité égale, le coefficient de tension est indépendant de la température. »

On ne peut donc parler d'un coefficient de tension moyen entre 0 et $t°$, et la tension du corps doit donner, à volume constant, une mesure simple de la température.

L'expérience confirme cette conséquence de notre équation : c'est ce qui peut se prouver par des recherches de Regnault sur la comparaison de différents thermomètres à air.

Regnault trouve que des thermomètres remplis de différents gaz, même d'acide carbonique, suivent une même marche jusqu'au-dessus de 300°. Seul, un thermomètre à acide sulfureux, qui, à 0° et aux environs de 100°, était d'accord avec le thermomètre à air, s'est écarté de plus en plus de la marche de ce dernier au-dessus de 100°.

Regnault en conclut que l'on peut remplir les thermomètres à air avec différents gaz, pourvu que l'on tienne compte du coefficient de tension de chacun de ces gaz ; toutefois, il faut exclure l'acide sulfureux, dont le coefficient de tension décroît avec la température (1). Nous avons là un résultat qui contredit, d'une façon décisive, une des suppositions les plus naturelles que nous ayons pu rattacher à notre équation. Souvent aussi, on trouve exprimée, comme étant plus vraisemblable, l'opinion opposée. Il est vrai que l'on a rarement des affirmations nettement formulées ; mais le théorème, si souvent exprimé, que « l'élévation de la température rapproche un gaz de l'état gazeux parfait », ne signifie pourtant pas autre chose que ceci : c'est que l'on s'attend à voir diminuer peu à peu le coefficient de tension quand la température s'élève, et à le voir s'approcher d'une valeur limite que l'on attribue aux gaz parfaits.

(1) REGNAULT, *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 180 et suiv.

Je dois avouer que la manière dont se comporte l'acide sulfureux m'a donné, au commencement, quelques difficultés. Si je ne puis donner une raison satisfaisante de l'écart observé, mon affirmation qu'une élévation de température ne fait pas tendre un gaz ou une vapeur vers l'état dit parfait n'est pas soutenable, et l'équation donnée est, par cela même, détruite. Je pris donc en considération tout ce qui peut produire une diminution de tension à température plus élevée; mais il ne sera pas facile de trouver une raison de ce phénomène. Or, on peut aussi considérer la chose autrement, et se poser la question suivante : Y a-t-il, à basse température, une cause pour laquelle la tension augmente à un plus haut point que ne l'exige l'élévation de température? C'est ainsi qu'il pouvait y avoir, à de basses températures, du gaz condensé sur les parois, qui quittait ces dernières au fur et à mesure ou tout d'un coup, et qui faisait ainsi trouver trop grand le coefficient de tension, par suite de l'augmentation de la masse gazeuse. Ce phénomène, non encore expliqué, a quelquefois lieu; *Pouillet* l'avait déjà observé sur des parois en platine, et, tout récemment, *Herwig* l'a constaté par ses recherches sur l'éther, l'alcool, etc., dans des vases en verre (1).

Si le gaz condensé d'abord sur les parois, à une température déterminée a quitté celles-ci, on devrait s'attendre à trouver, à partir de ce moment, dans l'espace invariable, une

(1) Il semble indubitable que ce dernier facteur, la vapeurhésion, soit la principale cause de ces écarts. *Chappuis* (*Wied. Ann.*, 8, p. 1; *Corrig.*, 671, 1879) trouve qu'il se dépose 1,03 cent. d'acide sulfureux sur 1,6753 m² de surface en verre, ou 0,00059 cent. sur 1 mm².

Dr Friedrich Roth.

quantité invariable de gaz, et, par conséquent, à constater désormais un coefficient de tension constant. Il est vrai que *Regnault* indique que ce coefficient décroît constamment, de sorte que, de la valeur 0,0038251 qu'il avait entre 0 et 98, 12°, il tombe à la valeur 0,0037893 entre 0 et 310, 31°. Et Regnault exprime l'opinion que, puisque le coefficient moyen décroît déjà si rapidement, le coefficient vrai doit décroître encore bien plus vite. Pourtant cette opinion n'est pas justifiée. Si, d'après les observations de Regnault, on cherche le coefficient réel et non pas le moyen, on trouve à partir de 98, 12°, température jusqu'à laquelle les deux thermomètres concordaient, un coefficient constant plus petit. Et cette constance de α_p au-dessus de 98, 12° est si parfaite que la marche de ces deux thermomètres montre plus de concordance que celle de tous les autres soumis à l'expérience par *Regnault* (1).

Un simple calcul va nous le démontrer. Soit t la température jusqu'à laquelle les thermomètres étaient d'accord, et ε_p le coefficient de tension admis pour l'acide sulfureux, entre 0 et t. On a :

$$(1) \qquad \frac{P_t - P_0}{P_0} = \varepsilon_p t$$

Si le thermomètre à acide sulfureux montre une tension P′,

(1) Températures déterminées par Regnault pour le thermomètre à air et acide sulfureux.

a	b	a	b
98, 12	98, 12	254, 93	257, 17
102, 32	102, 45	297, 18	299, 90
184, 20	185, 42	307, 41	310. 31

(b), therm. à air; (a), acide SO^2.

la température correspondante t' se calcule par la formule :

$$\frac{P' - P_0}{P_0 \varepsilon_p} = t' . \qquad (2)$$

Mais, comme α_p est le coefficient de tension pour toutes les températures au-dessus de t, ce n'est pas t' qui est la vraie température, mais bien t_1, qui, d'après notre équation précédente, se calcule par :

$$\frac{P' - P_t}{P_0} = \alpha_p (t_1 - t)$$

en retranchant (1) de (2) on obtient :

$$\frac{P' - P_t}{P_0} = \varepsilon_p (t' - t),$$

ou :

$$\varepsilon_p (t' - t) = \alpha_p (t_1 - t),$$

ou :

$$\frac{\alpha_p}{\varepsilon_p} = \frac{t' - t}{t_1 - t} \qquad (3)$$

Dans cette équation, t' et t_1 représentent les températures que les deux thermomètres, à acide sulfureux et à air, indiquent en même temps. Inversement, (3) permet de calculer, au moyen de t' pour un α_p trouvé, la valeur de t_1 ; on prend, d'après cela $\alpha_p = 0{,}0037725$; on trouve dans la colonne (a) du tableau suivant les températures calculées au moyen de (3) pour le thermomètre à acide sulfureux. Les températures du thermomètre à air sont contenues dans la colonne b, les différences dans la colonne c.

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
98,12°	98,12°	0	257,10°	257,17°	— 0,07
102,44°	102,45°	— 0,01	299,94°	299,90°	+ 0,04
185,39°	185,42°	— 0,03	310,31°	310,31°	0

Les différences sont plus petites que partout ailleurs dans les recherches de Regnault, absolument comme si, devant l'écart surprenant des deux thermomètres, il avait observé avec plus de rigueur que lorsque la concordance était meilleure. Une deuxième série d'observations de Regnault nous permet une analyse semblable; c'est celle dans laquelle il compare la marche d'un thermomètre rempli d'acide sulfureux sous une faible pression, avec le thermomètre normal. D'après notre formule :

$$\alpha_p = \left\{ 1 + \frac{a}{p_0 v^2} \right\} \alpha$$

la valeur de α_p (nous allons revenir à l'instant là-dessus) est aussi plus petite, lorsque la densité est moindre.

Regnault trouva qu'il y a concordance jusqu'à 97, 56° en prenant pour ε_p la valeur 0,003794. En traitant cette série d'expériences de la même manière que plus haut, et en prenant α_p égal à 0,0037438, nous arrivons au tableau suivant, où les notations sont les mêmes que plus haut.

a	b	c	a	b	c
97,56°	97,56°	0	229,38°	229,38°	0
137,30°	137,24°	0,06	260,89°	260,84°	0,05
195,50°	195,42°	0,08	320,67°	320,68	— 0,01
228,31°	228,16°	0,15			

Ces différences sont aussi plus petites que pour d'autres thermomètres, où *Regnault* conclut lui-même à la concordance de leur marche. On voit, conformément à notre explication, que pour les deux thermomètres, la température est la même pour la valeur initiale de α_p, et que, pour tous deux, la différence de ε_p et α_p est la même.

Pour la première série, cette différence est de 0,000052, pour la deuxième, 0,0000502. La signification de l'égalité de ces différences devient évidente par les considérations qui suivent.

Soit P_1 la tension dans l'appareil, au moment où α_p commence, c'est-à-dire à la température t, et P_t la tension qui existait tant qu'aucune autre quantité de gaz n'est encore venue s'ajouter par l'échauffement de 0 à t.

On a alors :

$$\frac{P_1 - P_0}{P_0} = \varepsilon_p t,$$

et :

$$\frac{P_t - P_0}{P_0} = \alpha_p t,$$

ou bien :

$$\frac{P_1 - P_t}{P_0} = (\varepsilon_p - \alpha_p)\, t.$$

Le deuxième membre de la dernière équation a la même valeur pour les deux thermomètres, donc aussi le premier. Or, cette égalité des premiers membres signifie que la quantité qui est venue s'ajouter dans les deux thermomètres entre 0 et $t°$, est proportionnelle à la quantité primitive.

Je suis entré dans des explications détaillées sur le sujet que je viens de traiter, d'abord pour appeler l'attention sur les écarts encore à expliquer, même en admettant notre théorie, et pour recommander la prudence dans la détermination de la valeur du coefficient de tension. Ainsi, pour l'acide sulfureux, on aurait trouvé un coefficient de tension trop grand si l'on s'était contenté de n'aller que jusqu'à 100°, et puis aussi, dans ce phénomène qui semble, à première vue, contredire notre théorie, j'ai cru voir une vérification surprenante de l'exactitude de mes prévisions. Tout au moins, c'est à la constance seule de α_p, telle qu'elle résulte de notre formule, que je dois d'avoir pu, étant convaincu *a priori*, trouver cette confirmation.

Une autre conséquence importante de la formule :

$$\alpha_p = \left\{ 1 + \frac{a}{p_0 v^2} \right\} \alpha$$

est la dépendance entre α_p et la densité. Pour chaque corps, $\alpha_p > \alpha$, et cette différence est d'autant plus grande que a est plus grand, ainsi que p_0 ou la densité.

Comme nous le verrons plus loin, nous pouvons regarder a comme insensible pour l'hydrogène, de sorte que, pour ce gaz, α_p peut être posé égal à α ; par là, nous avons un moyen de déterminer α. Les recherches de *Regnault* et de *Magnus* sur le coefficient de tension de l'hydrogène ne concordent

pas entièrement ; mais la valeur 0,00366 pour α ne pourrait guère différer de sa vraie valeur. L'exactitude de notre supposition que l'on peut poser $a = 0$ pour l'hydrogène, peut être démontrée par une série d'observations de *Regnault*, qui avaient pour but la détermination de α_p pour des densités différentes. Si a est égal à 0, α_p doit être le même pour toutes les densités. *Regnault* (1) arriva en effet à la conclusion que, pour des tensions initiales allant de 1 à 4 atmosphères, on ne pouvait observer aucune différence dans les valeurs de α_p, et cela n'avait lieu pour aucun autre gaz étudié.

Des recherches analogues de *Regnault* sur l'acide carbonique montrent clairement que a possède pour celui-ci une valeur très appréciable. Lorsqu'il s'agit d'une détermination exacte de a, l'équation :

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)\alpha$$

doit être considérée simultanément avec :

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t).$$

Mais, alors, il faudrait aussi connaître b. Cependant, les expériences mêmes de *Regnault* ne permettent pas une détermination exacte. Et tant qu'il y aura, pour la même densité, des différences telles que, par exemple, pour l'acide carbonique à une atmosphère : $\alpha_p = 0{,}0036856$ (2) et $\alpha_p = 0{,}003695$ (3), nous ne pouvons espérer aucune concordance.

(1) Regnault, *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 116, 1847.
(2) *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 112, 1847.
(3) *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 182, 1847.

Comme il ne peut donc être question que d'une valeur approximative, nous pouvons écrire assez exactement pour α_p, avec une densité pas trop grande :

$$\alpha_p = \{1 + ap_0\}\,\alpha,$$

équation qui exprime la proportionnalité entre la densité et l'accroissement du coefficient de tension. Une détermination plus exacte de a est donnée par l'équation sous la forme suivante :

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{ap_0}{p_0^2 v_0^2}\right\}\alpha.$$

D'après les recherches de *Regnault*, ayant pour but d'examiner si l'acide carbonique suit la loi de Boyle, nous savons, par exemple, combien diminue le produit de p_0 et v_0 avec l'augmentation de pression.

Si nous prenons comme unité de pression $1m$ de mercure, et comme unité de volume le volume d'un kg de gaz à cette pression et à 0°, nous obtenons, à l'aide de α_p, valable pour les pressions en mètres de mercure données dans la première colonne, les valeurs suivantes de a :

à 0,758	$a = 0{,}0099$	$a = 0{,}0125$
à 0,901	$a = 0{,}0103$	$a = 0{,}0125$
à 1,742	$a = 0{,}013$	
à 3,589	$a = 0{,}015$	

Je ne connais aucune raison des grandes différences qui existent entre ces valeurs. *Regnault* aussi se contente simplement d'indiquer les résultats, ce qu'il ne fait que rarement. Il résultera des recherches que nous ferons plus loin, que, si nous admettons pour a, avec les unités établies, le

nombre 0,0115, la façon dont se comporte l'acide carbonique est complètement explicable.

Ce nombre signifie que, pour l'acide carbonique à 0° et sous $1m$ de pression, la force qui sollicite vers l'intérieur la couche superficielle est équivalente à une pression de $0{,}0115m$ de mercure.

Les deux valeurs de α_p trouvées plus haut pour l'acide sulfureux, sous des densités différentes, savoir 0,0037725 à $0^m{,}7515$ de pression, et 0,0037434, à 0,5887 de pression, nous permettent aussi de démontrer l'exactitude de la formule donnée pour α_p. Nous trouvons pour l'acide sulfureux, comme valeur approchée de a, d'après la première valeur, 0,040, d'après l'autre, 0,039. Il est vrai que ces valeurs pour l'acide sulfureux avaient été débarrassées des erreurs possibles, et que nous pouvions, par suite, nous attendre à une certaine concordance pour a.

La détermination de la grandeur de a pour l'air conduit aux remarques suivantes :

A l'aide du coefficient de tension que trouve *Regnault* [1], pour les pressions au-dessus d'une atmosphère, on trouve les valeurs suivantes de a :

pression	coefficient de tension	a
3,655	0,0037091	0,0037
2,144	0,0036894	0,0038
1,692	0,003680	0,0033
1,678	0,003676	0,0025
0,76	0,003665	0,0017

Les trois premières seulement sont satisfaisantes, tandis

[1] REGNAULT, *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 110, 1847.

que les deux dernières s'écartent fortement. Et pourtant, il suffit de prendre le quatrième coefficient de tension égal à 0,0036786, pour obtenir encore a égal à 0,0033. A la pression de 1,678m, *Regnault* ne fournit aussi que deux observations, dont l'une donne 0,0036734, tandis que l'autre donne la valeur que j'ai choisie pour α_p. On voit, ce qui arrive souvent, surtout aux basses pressions, que les indications de *Regnault* diffèrent beaucoup par la sixième décimale, et tant que l'on peut obtenir pour a des valeurs concordantes, par de petites altérations de cette décimale, ces indications ne peuvent avoir aucune force démonstrative contre notre formule. Plus tard, nous trouverons pour a la valeur 0,0037.

Regnault a lui-même peu de confiance dans les nombres obtenus pour le coefficient de tension au-dessous d'une atmosphère, nombres qui descendent jusqu'à 0,0036482. Il prend lui-même pour valeur limite de α_p à densité toujours décroissante, la valeur 0,003666. La série d'expériences dans laquelle Regnault prend le nombre 0,0036482, contient aussi, entre autres, le nombre 0,0036639.

b. — La compressibilité des gaz

Jusqu'ici, v était constant. Nous laissons maintenant t invariable, et recherchons si la relation entre v et p, qui résulte de la formule :

$$\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t)$$

est vérifiée par l'expérience. Pour cela, nous nous servons

des résultats trouvés par *Regnault* dans ses recherches sur la loi de Boyle.

En premier lieu, prenons l'*air atmosphérique*.

On sait comment Regnault faisait ses expériences. Il voulait déterminer le quotient $\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$ à différentes pressions initiales, pour le cas où le volume était à peu près réduit à moitié. Il est presque impossible de tirer une loi déterminée de ces résultats ; aussi, *Regnault* se contenta d'établir une formule empirique qui, toutefois, ne représente pas complètement les observations, en particulier aux pressions élevées. Cette formule a la forme :

$$pv = 1 - A\left(\frac{1 - v}{v}\right) + B\left(\frac{1 - v}{v}\right)^2 (^1),$$

ou :

$$pv = (1 + A + B) - \frac{A + 2B}{v} + \frac{B}{v^2}.$$

Si, comme *Regnault*, nous prenons comme unité de pression celle d'un mètre de mercure, et le volume à cette pression et à 0° comme unité de volume, nous pouvons écrire notre formule :

$$pv = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp.$$

A des pressions moindres, où l'on peut remplacer sans grande erreur p par $\frac{1}{v}$, la formule empirique de *Regnault*

(1) Formule de Regnault pour l'air :

$$pv = 1 - 0{,}00110538\left(\frac{1 - v}{v}\right) + 0{,}0000193809\left(\frac{1 - v}{v}\right)^2$$

coïncide donc complètement avec la nôtre. Alors, la valeur de $A + 2B$ pourra aussi nous donner une valeur approximative de $(a - b)$. Cette valeur est à peu près 0,0011. Au moyen de la valeur 0,0037, adoptée antérieurement pour a, b devient $= 0{,}0026$. Si la formule empirique de *Regnault* correspondait entièrement aux observations, il faudrait que sa valeur de B fût à peu près égale au produit de a et de b. Cette valeur est 0,0000194, tandis que notre produit n'en est que la moitié. Notre formule laisse donc reconnaître une compressibilité plus grande que celle de *Regnault*. Toutefois, en appliquant sa propre formule aux plus hautes pressions observées par lui, on trouve aussi réellement que la compressibilité de l'air est plus grande.

L'indépendance de α_p de la densité, nous avait déjà fait conclure précédemment, pour l'*hydrogène*, à une très petite valeur de a. Les recherches de *Regnault* sur la compressibilité à température constante confirment pleinement cette conclusion. Notre formule prend donc pour l'hydrogène la forme simple :

$$p(v - b) = (1 - b)(1 + \alpha t)$$

ou :

$$pv = (1 - b)(1 + \alpha t) + pb,$$

et :

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = \frac{(1 - b)(1 + \alpha t) + bp}{(1 - b)(1 + \alpha t) + bp_1}.$$

Si p_1 est la pression supérieure, le numérateur est plus petit que le dénominateur et, par conséquent, $p_1 v_1$ est plus grand que pv.

Regnault (1) donne pour $p = 2{,}211$ et $p_1 = 4{,}431$ à une température de 4,4° :

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0{,}998584,$$

On en tire, pour b, le nombre 0,00065. Pour $p_2 = 10{,}715m$:

$$\frac{pv}{p_2 v_2} = 0{,}994676$$

et de là, également, $b = 0{,}00065$. Il est inutile d'indiquer les valeurs de b calculées pour l'hydrogène dans toutes les expériences de *Regnault*, puisque, très souvent, ses observations ne concordent pas. Ainsi, par la combinaison des nos 24 et 25, aux pressions $9^m{,}176$ et $18^m{,}490$, on trouve pour le rapport $\frac{pv}{p_1 v_1}$ la valeur 0,992933, et en combinant les nos 31 et 32, presque aux mêmes pressions, on obtient la valeur 0,993618.

Une valeur donne $b = 0{,}00077$, l'autre, 0,00065. Les valeurs extrêmes de b sont 0,0005 et 0,0008. La valeur moyenne d'un grand nombre de ses observations est 0,00069.

Notre résultat signifie donc que les molécules d'un volume d'hydrogène à 0° et sous la pression d'un mètre de mercure, n'occupent que $\frac{0{,}00065}{4}$ du volume total. Pour l'air, nous avons trouvé $b = 0{,}0026$; les molécules d'air sont donc environ quatre fois plus grandes que celles d'hydrogène. Peut-être s'attendait-on, pour ces dernières, à une valeur plus petite. Si l'on considère, en effet, que les molécules d'oxygène

(1) REGNAULT, *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 344, 1847.

pèsent seize fois plus, et celles d'azote quatorze fois plus que celles de l'hydrogène, on sera tenté d'adopter aussi ce rapport pour les volumes.

Mais il faut songer que le volume que nous venons d'évaluer n'est pas identique à celui qu'occupent les atomes contenus dans la molécule. La molécule est, en effet, elle-même, un agrégat de matière et d'espaces vides. Si nous voulions tirer une conclusion générale de ces deux exemples, nous dirions que le volume moléculaire est proportionnel à la racine carrée du poids. Et cela s'accorde très bien avec les résultats trouvés pour l'acide carbonique (1).

Le résultat trouvé pour l'hydrogène nous montre combien est arbitraire, en général, l'idée dominante que l'on se fait des gaz parfaits. Ce doivent être des gaz qui suivent la loi de Gay-Lussac.

Mais nous voyons ici que le gaz le plus parfait, chez lequel il n'y a pas d'attraction proprement dite, doit nécessairement s'écarter de cette loi. L'idée ou la conception de gaz parfaits exigerait donc, pour être réalisée, un corps exempt de la seule propriété essentielle de la matière, l'étendue dans l'espace. Et, si l'on avait une substance qui suive la loi de *Boyle* entre certaines limites de densité, on devrait en chercher la raison dans la très faible différence des valeurs de a et de b. Alors, les gaz dits parfaits seraient ceux pour lesquels la constante du volume moléculaire serait égale à l'attraction spécifique, définition à laquelle personne ne peut refuser une certaine dose d'arbitraire. Regnault a donc bien

(1) Les nombres trouvés plus tard pour d'autres corps ne confirment pas cela. Il semble donc plus vraisemblable que le volume moléculaire est intimement lié à la somme des volumes atomiques.

raison d'ajouter, un peu ironiquement, à propos de cet écart de l'hydrogène, que, si l'on voulait faire de la loi de Boyle un critérium des gaz parfaits ou imparfaits, l'hydrogène devrait être un gaz « plus que parfait ».

Des recherches analogues faites avec l'acide carbonique, donnent comme différence entre a et b la valeur 0,0085. La valeur probable de a est 0,0115, et celle de b, 0,003. Pour l'acide carbonique, on obtient donc la formule :

$$\left(p + \frac{0{,}0115}{v^2}\right)(v - 0{,}003) = 1{,}00846\,(1 + \alpha t).$$

Cette formule représente beaucoup mieux la compressibilité que la formule empirique de *Regnault*. Parmi les nombreuses expériences qui nous permettent de l'éprouver, nous choisirons la neuvième série : ce sera en même temps un exemple de la grande facilité avec laquelle elle se vérifie.

Dans cette série, la pression initiale était d'environ 8,4 m. Le volume a été réduit à moitié dans quelques expériences, et jusqu'à la fraction $\frac{1}{2{,}87}$ dans d'autres. La pression initiale 8,4 m. correspond, d'après notre formule, au volume $\frac{1}{9}$. Ou, plus exactement, au volume $\frac{1}{9}$ correspond une pression de 8,509 m.; on a donc le tableau suivant :

	Vol.	Pression calculée.	V. P.
(1)	$\frac{1}{9}$	8,509	$\frac{8{,}508}{9}$
(2)	$\frac{1}{18}$	15,694	$\frac{15{,}694}{9 \times 2}$
(3)	$\frac{1}{9 \times 2{,}87}$	20,905	$\frac{20{,}905}{9 \times 2{,}87}$

	Rapport calculé.	Rapport observé.
$\frac{(1)}{(2)}$	1,0844	1,0845
$\frac{(1)}{(3)}$	1,1673	1,1694) 1,1666 (

Avec $b = 0{,}003$ les différentes séries de *Regnault* donnent les valeurs approchées suivantes de $a \times 10^4$:

127, 114, 115, 107, 120, 113, 116, 111, 116.

En excluant la première, qui a été trouvée à la pression la plus basse, et par suite est la moins sûre, on trouve pour a la valeur 0,0114.

c. — Le coefficient de dilatation

Les deux transformations que nous avons fait subir jusqu'ici à un gaz n'ont servi qu'à l'évaluation de a et de b. Nous avons, dans les autres transformations encore possibles, un contrôle pour l'exactitude des valeurs déterminées.

La première transformation qui se présente à nous consiste dans l'échauffement à pression constante [1]. C'est aussi celle qui a été le plus fréquemment étudiée. Nous appelons $\frac{v_t - v_0}{v_0 t} = \alpha_v$ le *coefficient de dilatation*. La détermination de v_t donne l'équation suivante :

$$\left(p + \frac{a}{v_t^2}\right)(v_t - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)\ldots \quad (E)$$

[1] REGNAULT, *Mém. de l'Acad.*, 26, p. 571, 1849.

et celle de v_0 donne :

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = (1 + a)(1 - b)... \qquad (E_1)$$

Par élimination de p, nous obtenons v_t en fonction de t.

La formule générale est peu simple. Pour l'hydrogène, on a :

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{v_0}{b}\right)\alpha.$$

Ici, α_v est indépendant de t, mais il dépend de la densité. Par conséquent, ici encore, la dilatation à pression constante donnera une mesure simple de la température, ce qui n'aura pas lieu pour d'autres gaz. Il s'ensuit aussi, toujours contrairement aux autres gaz, que pour l'hydrogène $\alpha_v < \alpha_p$ [1]. Toutefois, la différence entre α_p et α_v, à une pression pas trop haute, est trop petite pour pouvoir être constatée exactement par l'expérience. Nous allons, en outre, rechercher si nos constantes trouvées plus haut concordent avec les valeurs de α_v déterminées par Regnault, pour l'air à densité variable.

La méthode que *Regnault* emploie aux pressions de $3^m,8473$ et $14,4145m$, pour la détermination du coefficient de dilatation, est bien connue. Si l'on connaît p et v_t dans l'équation (E), on tire de chacune de ses observations une relation entre a et b.

v_t sera calculé par la multiplication de v_0 tiré de (E_1) par le binome $(1 + \alpha_v t)$ déterminé par l'expérience.

Pour simplifier, je me suis servi des valeurs v_0, que Regnault a calculées par sa formule ou directement obser-

[1] Pour H : $\alpha_p = \alpha$.

vées. En admettant encore pour b la valeur 0,0026, les valeurs de α_v donnent les nombres suivants pour a :

$\alpha_v.10^7$	$a.10^5$	pression
37242	367	3,857
37668	358	6,554
37825	375	10,429
37826	390	10,578
38012	385	11,640
37974	414	12,972
38422	352	14,414

En excluant la valeur $a = 0{,}00414$, qui résulte d'une valeur évidemment inexacte de α_v, on obtient pour $a = 0{,}0037$.

Je vais traiter un peu différemment d'autres valeurs trouvées par *Regnault* (1) pour α_v, afin de montrer quelles formes prennent, à des pressions pas très considérables, les équations, pour le contrôle des valeurs de a et de b. En posant $v_t = v_0 x$ on déduit facilement des formules (E) et (E_1) la suivante :

$$\frac{x-1}{t}\left\{1 - \frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x} + \frac{b}{v-b} + \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2}\right\} = \alpha,$$

ou :

$$(E_2)\quad \frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x} - \frac{b}{v-b} - \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2} = \frac{x-(1+\alpha t)}{x-1}\ (2)$$

(1) REGNAULT, *Mém. de l'Acad.*, 21, p. 113, 1847.

(2) $$\frac{p(v_t - b)}{p(v_0 - b)} = \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t) - \dfrac{a(v_t - b)}{v_t^2}}{(1+a)(1-b) - \dfrac{a(v^0 - b)}{v_0^2}}$$

faisant $v_t = v_0 x$:

$$\frac{(xv_0 - b)x^2}{v_0 - b} = \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha')x^2 v_0^2 - a(v_0 x - b)}{(1+a)(1-b)v_0^2 - a(v_0 - b)}$$

supprimant b devant v_0 :

$$\frac{x-1}{t}\left\{1 - \frac{a}{(1+a)(1-b)}\frac{1}{v}\frac{x+1}{x} - \frac{b}{v-b} - \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2}\frac{x+1}{x^2}\right\} = \alpha$$

Regnault donne :

pression	α_v
0,760	0,0036706
2,525	0,0036944
2,620	0,0036964

A l'aide de ces valeurs, nous arrivons aux équations approchées suivantes, dans lesquelles le produit ab est négligé, $\frac{x+1}{x}$ est posé égal à 1,73 (1) et $v = \frac{1}{p}$, toutes simplifications ayant très peu d'influence.

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}\,2{,}62 \times 1{,}73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)}\,2{,}62 = 0{,}0098,$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}\,2{,}525 \times 1{,}73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)}\,2{,}525 = 0{,}0093,$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)}\,0{,}76 \times 1{,}73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)}\,0{,}76 = 0{,}0029,$$

ou approximativement :

$$1{,}73\ a - b = 0{,}00374$$
$$1{,}73\ a - b = 0{,}00369$$
$$1{,}73\ a - b = 0{,}00381$$

et comme on avait, d'après les recherches sur la loi de Boyle, $a - b = 0{,}0011$,

$$a = 0{,}0036$$
$$a = 0{,}00355$$
$$a = 0{,}0037$$

(1) 1.73 suppose $x = 1 + \alpha_v t$ pour $t = 100°$.

Il résulte aussi de la forme précédente de (E_2) [1], que les gaz pour lesquels $1{,}73a$ est égal à b, ont α comme coefficient de dilatation, à des pressions pas très fortes, et pour une élévation de température de 0° à 100°; pour $1{,}73a < b$ on obtient aussi $\alpha_v < \alpha$. Ceci constitue une nouvelle preuve de l'arbitraire qui préside à l'opinion que les gaz parfaits sont reconnaissables à l'égalité de α_v et de α. On a souvent affirmé, peut-être parce qu'on l'avait observé, que α_v doit toujours être plus grand que α_p. Mais l'équation suivante montre que le contraire peut très bien avoir lieu, et que, pour l'air, il y a presque complète égalité entre les deux grandeurs.

Par une combinaison convenable de (E) et (E_1), et en considérant les valeurs de α_v et α_p, on trouve d'une manière générale :

$$v_0 (\alpha_v - \alpha_p) = \frac{a\alpha_v}{p_0 v_0 (1 + \alpha_v t)} \left(1 - \frac{b}{v_0} \frac{2 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v t} \right) - b\alpha_p.$$

Ceci devient approximativement pour des pressions pas trop élevées :

$$v_0 (\alpha_v - \alpha_p) = a \frac{\alpha_v}{1 + \alpha_v t} - b\alpha_p \text{ [2]}.$$

Pour $\frac{a}{1 + \alpha t} < b$, on a aussi $\alpha_v < \alpha_p$ [3]. Pour l'air,

[1] Equation E_2, en négligeant ab et le vis-à-vis de v.

Remplaçant $\frac{x}{1 + x}$ par 1,73 dans le premier membre, x par $(1 + \alpha_v t)$ dans le deuxième :

$$\frac{a}{v} (1{,}73\, a - b) = \frac{\alpha_v - \alpha}{\alpha_v}$$

[2] En supprimant le facteur multiplié par (ab).

[3] Si $\alpha_v = \alpha_p$:

$$a \frac{\alpha_v}{1 + \alpha_v t} = b\alpha_p \quad \text{d'où} \quad \frac{a}{1 + \alpha t} = b.$$

à $t = 100^{\circ}$ il y a presque égalité entre $\frac{a}{1 + \alpha t}$ et b et par conséquent aussi, entre α_v et α_p. En effet, $\frac{0{,}0037}{1{,}366}$ est presque 0,0027, et par conséquent peu supérieur à b. Les nombres suivants le démontrent encore :

PRESSION	α_p	PRESSION	α_v	PRESSION	α_p	PRESSION	α_v
0,76	3665	0,76	3670	—	—	2,525	3694
1,678	3676	—		—	—	2,62	3696
1,692	3680	—		3,655	3709	—	—
2,144	3689	—		—	—	3,857	3724

On peut donc conclure de ces nombres l'égalité entre α_p et α_v à 100°, et à des pressions égales. Mais, comme nous savons que α_p est indépendant de la température, il résulte en même temps de l'équation relative à $\alpha_v - \alpha_p$, que α_v doit être une fonction décroissante de la température, quand t croît. On ne pourra donc pas, comme le fait Regnault, regarder comme comparables des thermomètres à air à pression constante, peut-être exécutables, qui contiennent différents gaz.

J'ai fait une étude analogue pour l'acide carbonique, à l'aide d'une série d'observations de *Regnault* sur α_v, à des pressions très différentes. D'après cela, la valeur de a la plus vraisemblable, semble être 0,0115, et par suite, celle de $b = 0{,}003$.

Récemment, *Andrews* [1] a publié des recherches sur l'acide carbonique à des pressions, températures et volumes très différents, et qui sont, mieux que toutes autres, propres à

(1) *Pogg. Ann. Ergsbd.*, 5, p. 61, 1871.

vérifier notre formule. Remarquons encore ici, que pour l'acide carbonique, la différence $(\alpha_v - \alpha_p)$ est considérable et augmente avec la pression, comme le fait prévoir l'inégalité

$$\frac{a}{1 + \alpha t} < b.$$

d. — Expériences d'Andrews

Dans les observations d'*Andrews*, le volume et la température sont déterminés directement, tandis que la pression est mesurée par la compression, ou mieux par le volume d'une masse d'air enfermé. Pour pouvoir déterminer exactement la pression, on devrait, en réalité, appliquer la formule donnée à l'air, dont les constantes exigent probablement une détermination encore plus rigoureuse que je n'ai pu la donner jusqu'à présent. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas regarder comme entièrement exactes les séries de valeurs qui vont suivre. Je n'ai pas calculé la pression de l'air dans chaque expérience au moyen de ma formule, mais je me suis contenté d'une correction qui tient à peu près le milieu entre la valeur déduite de ma formule, et celle tirée de la formule empirique de *Regnault*. Cela ne peut influer que très peu sur la marche générale.

Les expériences d'Andrews portent sur des pressions qui vont jusqu'à 110 atmosphères, et, alors, des densités 500 fois plus grandes qu'à 1 atmosphère ont été observées. Ce n'était pas sans difficulté d'employer pour ces recherches les valeurs des constantes obtenues pour l'acide carbonique dans les expériences de Regnault, qui pourtant ne vont que jusqu'à

27 atmosphères. Le résultat est cependant de nature tellement satisfaisante que j'ai préféré le communiquer plutôt que de chercher d'abord, au moyen des expériences d'Andrews, les valeurs les plus probables de a et b. Andrews a choisi, pour le volume et la pression, d'autres unités que Regnault, d'ailleurs plus commodes à employer. Nous admettrons aussi comme unité de volume le volume de l'acide carbonique à 0°, sous une pression de 1 atmosphère, et celle-ci comme unité de pression. Nos constantes se transforment alors de la manière suivante : le volume, à cette pression, est environ $\frac{1}{0,76}$ de fois plus grand qu'à $1m$ de pression ; comme la pression moléculaire, qui s'ajoute à celle extérieure, est proportionnelle au carré de la densité, elle devient maintenant $0,0115 \times 0,76^2$ mètres, ou $0,0115 \times 0,76$ atmosphères de la nouvelle unité de pression. Mais b aussi va changer ; en effet, d'après la signification de b donnée plus haut, l'espace occupé par les molécules d'un certain poids d'acide carbonique est la fraction $\frac{0,003}{4}$ du volume apparent. En exprimant ce dernier volume en unités $\frac{1}{0,76}$ fois plus grandes, la nouvelle valeur de b est égale à $0,003 \times 0,76$. Alors, avec ces unités, notre formule pour l'acide carbonique devient :

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right)(v - 0,0023) = 1,00646\,(1 + \alpha t).$$

Les données d'*Andrews* permettent de calculer v très exactement. Andrews indique toujours quelle fraction l'acide carbonique occupait réellement, du volume qu'il occuperait à la même température sous l'unité de pression. Pour a,

j'ai supposé absolument exacte la valeur 0,00874 et j'ai calculé $\frac{a}{v^2}$ avec cette valeur. Cette quantité indique alors en atmosphères ce qui a été ajouté par l'attraction à la pression causée par le mouvement calorifique. De plus, la pression extérieure déduite du volume d'air dans le manomètre donne la valeur de $(v - b)$; puis, comme v est connu, celle de b. L'acide carbonique devient facilement liquide à des températures au-dessous de 30,9° et, pour cette raison, quelques volumes n'ont aucune signification, puisque ce sont des mélanges non homogènes de gaz et de liquide. La table suivante, qui n'a pas besoin d'autre explication, donne les valeurs trouvées pour b :

Si nous considérons qu'une erreur sur a est rendue bien plus sensible pour $\frac{a}{v^2}$, et par conséquent aussi pour b, et de plus, que les expériences d'*Andrews* ne montrent pas tout à fait ce qui se passe réellement, puisqu'il y avait une petite quantité d'air, on peut bien appeler surprenante la concordance obtenue. Aux plus hautes pressions, la valeur de $\frac{a}{v^2}$ va bien au-delà de 1 000 atmosphères.

Les valeurs de b, pour des volumes au-dessus de 0,0046, peuvent être regardées comme égales, du moins à la même température. A de plus hautes températures, cette valeur constante de b est un peu plus grande ; mais la valeur non absolument exacte de a, de même que d'autres imperfections inhérentes à l'étude expérimentale aussi bien que théorique, font encore paraître très risquée la conclusion que b croît avec la température. Nous savions, *a priori*, que la valeur de b devait diminuer pour des volumes plus petits que $0{,}0046 = 2b$.

$t = 13{,}1°$	$t = 21{,}5°$	$t = 32{,}5°$	$t = 35{,}5°$
$v = 0{,}013764$ $b = 0{,}00242$	$v = 0{,}016044$ $b = 0{,}00241$	$v = 0{,}013038$ $b = 0{,}00251$	$v = 0{,}01367$ $b = 0{,}0025$
$v = 0{,}013036$ $b = 0{,}00234$	mélange de gaz et de liquide	$v = 0{,}0079777$ $b = 0{,}00254$	$v = 0{,}012716$ $b = 0{,}0025$
$v = 0{,}012933$ $b = 0{,}00239$	»	$v = 0{,}0071736$ $b = 0{,}00252$	$v = 0{,}01173$ $b = 0{,}0027$
mélange de gaz et de liquide.	»	$v = 0{,}006999$ $b = 0{,}002513$	$v = 0{,}0116$ $b = 0{,}0025$
»	liquide.	$v = 0{,}006277$ $b = 0{,}00248$	$v = 0{,}00655$ $b = 0{,}00241$
»	$v = 0{,}002935$ $b = 0{,}001924$	$v = 0{,}0038415$ $b = 0{,}002157$	$v = 0{,}00837$ $b = 0{,}00254$
»	$v = 0{,}0024526$ $b = 0{,}001734$	$v = 0{,}003188$ $b = 0{,}00199$	$v = 0{,}007016$ $b = 0{,}0025$
	$v = 0{,}0024288$ $b = 0{,}001719$	$v = 0{,}00289$ $b = 0{,}00190$	$v = 0{,}00496$ $b = 0{,}00234$
$v = 0{,}0022647$ $b = 0{,}001663$			$v = 0.00321$ $b = 0{,}0020$
$v = 0{,}0022234$ $b = 0{,}001643$			$v = 0{,}003026$ $b = 0{,}00195$
$v = 0{,}0021822$ $b = 0{,}001627$			$v = 0{,}00275$ $b = 0{,}00184$
$v = 0{,}0020937$ $b = 0{,}001585$			$v = 0{,}002629$ $b = 0{,}001798$
$v = 0{,}0020527$ $b = 0{,}001565$			

Particulièrement important est le résultat que, pour différentes températures à un volume moindre, il correspond toujours une valeur moindre de b, de sorte qu'ici au moins l'influence possible de la température a disparu entièrement. La variabilité de b, dont nous ne connaissons pas encore la loi, n'est donc ni arbitraire ni sans importance ; mais à une valeur déterminée de v, il correspond, abstraction faite de la température, une valeur déterminée de b, valeur qui, d'après notre étude précédente, dépend absolument de la nature du mouvement encore possible.

Je vais montrer, par un exemple, l'usage de la formule avec les constantes adoptées, en calculant p directement.

Andrews observe à 13,2° le volume de l'acide carbonique réduit à $\frac{1}{76,16}$, et le volume d'air qui doit établir l'équilibre par sa tension à 10,4° et réduit à $\frac{1}{47,3}$. Le calcul de p se fait de la manière suivante, au moyen des nombres relatifs à l'air et à l'acide carbonique qui, naturellement, doit donner la même pression :

Pour l'acide carbonique :

$$v = \frac{1 + 13,2 \times 0.00368}{76,16} = 0,013767$$

$$v - b = 0,011\,48$$

$$(1 + \alpha)\,(1 - b)\,(1 + \alpha t) = 1,0552$$

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{1,0552}{0,011\,48} = 91,9 \text{ atm.},$$

$$\frac{a}{v^2} = 46 \text{ atm.},$$

$$p = 45,9 \text{ atm.}$$

Pour l'air :

$$v = 0{,}0219$$

$$v - b = 0{,}019926,$$

$$(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) = 1{,}040$$

$$p + \frac{a}{v^2} = 52{,}2 \text{ atm.}$$

$$\frac{a}{v^2} = 6 \text{ atm.}$$

$$p = 46{,}2 \text{ atm.}$$

L'accord est certainement suffisant pour démontrer la valeur des deux formules.

On acceptera peut-être pour les gaz la théorie développée ici, mais on craindra sans doute de l'étendre aux liquides, attendu que, de cette façon, toute différence entre gaz et liquide disparaîtrait, tandis qu'une observation superficielle ne permet pas d'imaginer des états d'agrégation plus différents que, précisément, l'état gazeux et l'état liquide.

Or, ces expériences d'*Andrews* et les valeurs de b qu'on en a tirées prouvent que ces scrupules peuvent être tranquillement abandonnés. Pour un volume entre 0,003 et 0,0025 et à 21,5°, la substance se trouve positivement à l'état liquide, et à 35,5° elle est tout aussi positivement à l'état gazeux. a et b ont, dans les deux cas, les mêmes valeurs, et par suite, notre formule peut être appliquée aux deux états.

* Grâce aux considérations précédentes, on conçoit maintenant facilement combien il sera difficile de faire des recherches expérimentales sur la compressibilité des gaz entre de grandes limites de pression et de température, avec assez d'exactitude pour que les résultats d'observations correspondent, d'une façon tant soit peu précise, à l'équation d'état

donnée. Même les valeurs données par un expérimentateur aussi consciencieux et aussi habile que *Regnault*, dont les recherches sont pour ainsi dire classiques, ont dû être soumises d'abord à un examen approfondi, pour donner des résultats utilisables. La difficulté principale, pour une vérification plus exacte, réside, comme on l'a déjà fait remarquer (p. 115), dans la méthode de mesure de la pression, qui était basée jusqu'ici sur la diminution de volume d'une certaine quantité d'un gaz dit permanent, air, azote ou hydrogène, en admettant la loi de Mariotte. Il est vrai que la compressibilité de l'azote a été étudiée par *Cailletet* et *Amagat* [1] au moyen de pressions directes de mercure, mais leurs nombres ne concordent pas suffisamment pour pouvoir donner des mesures de pression assez exactes pour nos recherches. *Andrews* [2] a étendu ultérieurement les recherches mentionnées plus haut sur l'acide carbonique à des températures plus hautes, mais les résultats sont beaucoup moins concordants avec notre équation de l'état d'agrégation. Il faut ajouter que l'on ne sait pas exactement si c'est de l'hydrogène ou de l'air, qui a été employé pour la mesure de la pression; or, ces deux gaz nécessitent une correction précisément inverse l'une de l'autre pour les ramener à des pressions réelles de mercure.

Janssen [3] a étudié l'oxydule d'azote avec l'appareil d'Andrews, et a déterminé avec un soin tout particulier les éléments du point critique. On tire de ces données, comme

(1) CAILLETET, *C. R.*, 88, p. 61, 1879; AMAGAT, *C. R.*, 89, p. 437-1879; *Beibl.*, 3, p. 253 *u.* 4, p. 19. Vgl ROTH, *Wied. ann.*, 11, p. 1, 1880.

(2) ANDREWS, *Phil. Mag.* (5), 1, p. 78, 1876; *Beibl.*, 1, p. 21, 1877.

(3) JANSSEN, *Oxydules d'azote aux états liquides et gazeux. Inaug. Dissert.*, p. 50, Leyden, 1877; *Suppl.*, 2, p. 136, 1878.

nous l'expliquerons plus loin, $a = 0{,}00742$ et $b = 0{,}00194$, de sorte que pour ce gaz l'équation d'état deviendrait :

$$\left(p + \frac{0{,}00742}{v^2}\right)(v - b) = 1{,}00742\,(1 - b)\,(1 + \alpha t).$$

En traitant maintenant les résultats d'observation de Janssen tout à fait de la même manière que, plus haut, ceux d'Andrews, on peut calculer les valeurs de b à l'aide de p en atmosphères et de v, et on obtient le tableau suivant :

25,15°			23,2°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
51,50	1383	189	45,11	1862	179
57,85	1056	189	47,85	1716	177
59,54	744	195	51,29	1539	178
62,30	403	188	55,70	1324	177
			57,40	1241	180

38,40°			43,8°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
55,34	1449	185	65,19	1154	85 NB
70,86	869	192	73,15	910	193
73,49	785	195	80,80	684	197
75,13	711	196	84,37	555	197
76,72	647	196	90,03	402	190

La valeur désignée par NB peut bien, à côté de la concordance si excellente qu'on remarque d'abord, être attribuée à

une erreur d'observation ou de calcul. Les tables suivantes donnent, pour l'acide carbonique et l'éthylène, une série de valeurs qui furent trouvées avec un appareil analogue à celui d'Andrews (1). Aucune correction n'a été faite sur le volume d'air ou d'azote employé pour la mesure des pressions, pas plus que pour les valeurs de Janssen calculées plus haut pour le protoxyde ; les notations sont les mêmes. L'auteur (2) lui-même détermine pour l'éthylène les valeurs $a = 0{,}00786$ et $b = 0{,}0024$, également au moyen de la pression critique (58 atm.) et de la température critique (9,3°), et cette valeur de a sert de base pour le calcul.

Acide carbonique

49,5°		
p	$10^5 v$	$10^5 b$
20	5442	263
30	3405	240
40	2443	268
50	1846	287
60	1419	268
70	1248	290
80	881	264
Moyenne. . .		269

(1) ROTH, *Wied. Ann.*, 11, p. 1, 1880.
(2) VAN DER WAALS.

99,6°			183,8°	
p	$10^5 v$	$10^5 b$		
20	6535	306	8199	297
25	5146	294	6519	297
30	4194	267	5410	296
35	3544	271	4603	290
40	3072	284	3999	297
45	2723	300	3528	293
50	2415	302	3185	293
55	2176	305	2890	318
60	1950	300	2629	293
65	1752	283	2377	285
70	1601	281	2167	267
75			2008	266
80			1873	269
85			1756	271

Ethylène

18°			50,2°		
p	$10^5 v$	$10^4 b$	p	$10^5 v$	$10^4 b$
15,63	6400	26	17,50	6400	25
16,50	6000	24	18,53	6000	25
18,15	5400	24	20,35	5400	23
19,40	5000	24	21,85	5000	23
21,75	4400	25	24,60	4400	24
23,75	4000	25	26,85	4000	25
27,05	3400	21	30,80	3400	21
29,65	3000	21	34,40	3000	23
32,90	2665	23	42,15	2368	25
39,20	2132	24	53,15	1776	25
48,50	1599	25			

99,6°			182,8°		
p	$10^5 v$	$10^4 b$	p	$10^5 v$	$10^5 b$
20,50	6400	26	25,70	6400	29
21,65	6000	24	27,50	6000	32?
24,00	5400	23	30,15	5400	28
25,85	5000	26	32,55	5000	28
28,80	4400	22	37,00	4400	29
32,50	4000	32?	40,20	4000	26
36,90	3400	23	47,45	3334	26
41,40	3000	25	52,80	3000	27
57,75	2050	25	62,05	2508	26

Presque partout, on voit avec l'accroissement de température une augmentation de b, mais il faudra bien encore des recherches plus exactes, pour pouvoir porter sur ce point un jugement décisif.

e. — Température critique

Involontairement, nous nous posons la question : comment se fait-il qu'au-dessous de 30,9°, quelques volumes semblent impossibles, tandis qu'au-dessus de cette température tous les volumes sont également possibles? Les considérations suivantes doivent répondre à cette question, et donner en même temps meilleure application de notre formule. Regardons la courbe représentant, avec t constant,

l'équation :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t),$$

où v est l'abscisse, et p l'ordonnée. La courbe est donc une isotherme. En négligeant a et b, nous avons une hyperbole équilatère, que l'on a regardée jusqu'ici comme une isotherme pour des gaz dits parfaits. Mais pour l'acide carbonique, même pour l'air et l'hydrogène,nous avons vu que l'on ne pouvait supposer ces constantes égales à 0. L'équation véritable de cette courbe montre d'abord une propriété remarquable, celle de donner une équation du troisième degré, lorsqu'on calcule v, p étant donné. Une telle équation a, comme on sait, une ou trois racines. Des parallèles à l'axe des volumes coupent donc l'isotherme en un point ou en trois. En d'autres termes : *à une pression et à une température données, il y a trois volumes possibles ou un seul.*

Le résultat que, à une température donnée, trois volumes sont possibles, paraît assurément étrange ; pour quelques valeurs de t, nous connaissons le corps avec un volume liquide et un volume gazeux ; à quel état correspond alors le troisième volume ? Que l'on ne songe pas au volume occupé par le corps à l'état solide ; celui-ci est tout à fait en dehors de nos recherches. Nous allons voir dans un instant, que ce troisième volume est plus grand que le volume liquide, et plus petit que le volume gazeux. On n'a qu'à construire une telle isotherme, par exemple celle relative à 13,1° pour se faire une idée de ces relations (*fig.* 6). Si l'on prend alors p égal à la pression de la vapeur saturée à cette température, ou égal à la pression sous

FIG. 7.

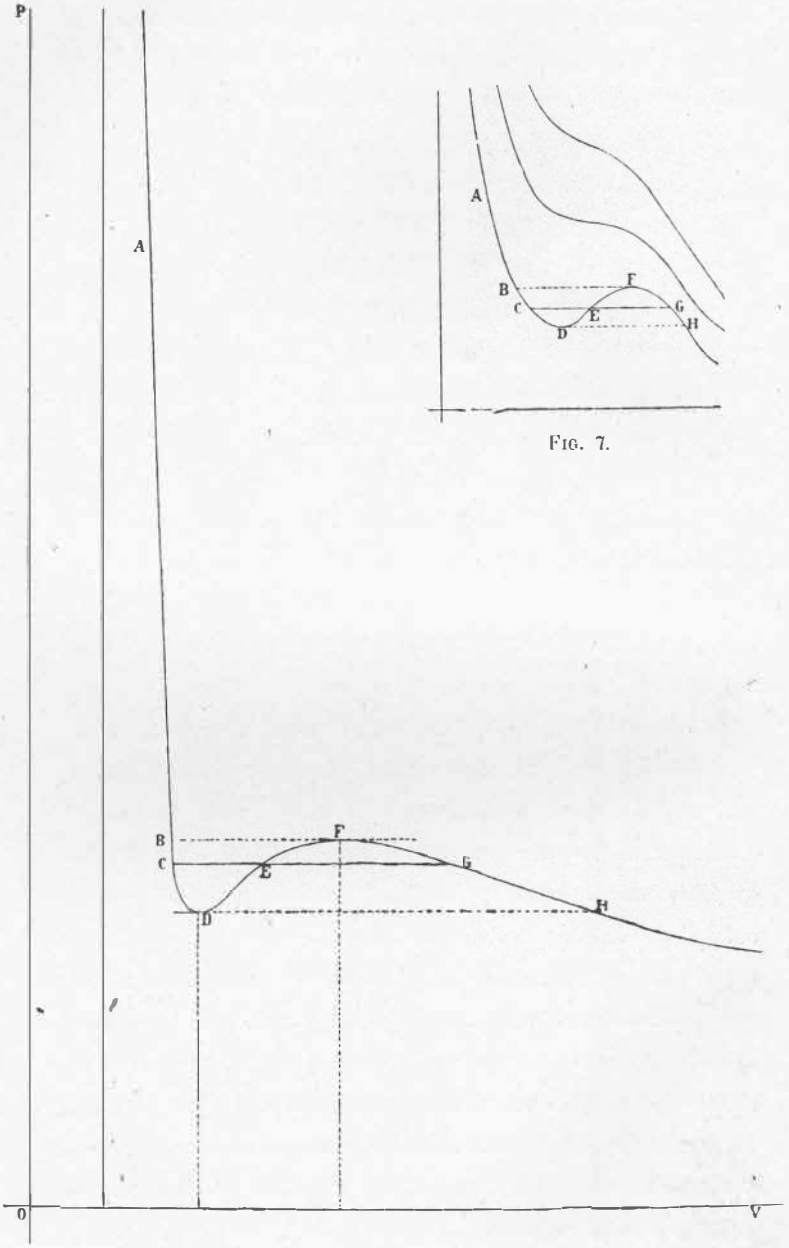

FIG. 6.

laquelle se trouve le liquide, quand il se trouve dans un espace donné en contact avec sa vapeur, il est évident que le troisième volume est dans la partie de l'isotherme pour laquelle $\frac{dp}{dv}$ est positif. Cela montre bien la possibilité théo-

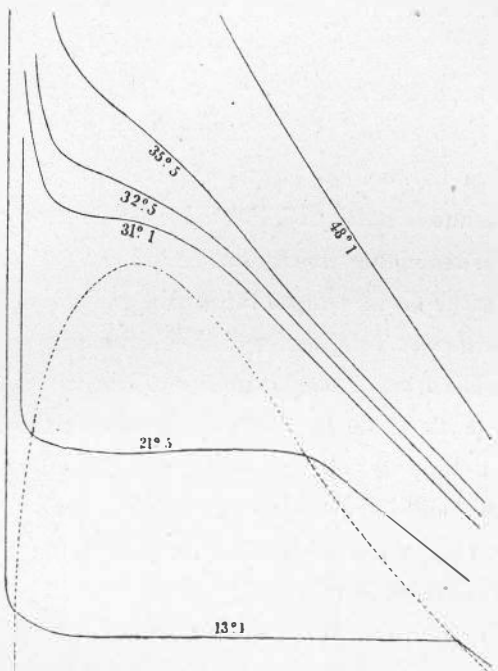

FIG. 8.

rique de ce volume, mais aussi, que le corps se trouve alors en équilibre instable. Supposons un instant ce volume réalisé ; pour une diminution infiniment petite de ce volume, on sera en présence d'un état qui n'exigera qu'une pression inférieure à la pression réellement existante, et par conséquent, le corps ira occuper d'un mouvement accéléré le volume de liquide le plus petit.

Je crois avoir prouvé ainsi théoriquement, et pour la première fois, l'existence du troisième volume, mais je ne suis pas le premier qui l'ai pressenti. *James Thomson* (1) a déjà eu l'heureuse idée de construire, au moyen de la partie de l'isotherme fournie par expérience, la portion qui correspond à des volumes non existants, et cela, d'une manière tout à fait analogue à la courbe résultant de ma formule (2).

Pour rendre encore plus évidente cette coïncidence, j'ai emprunté les figures 7 et 8 à *Maxwell*, pour les reproduire à côté de la figure 6 qui représente notre isotherme (3).

Considérons la partie HGCBA d'une isotherme au-dessous de 30°,9. L'expérience donne tout ce qui est à droite de G et à gauche de C. Ce n'a pas été une idée bien heureuse, de la part de *Maxwell*, de joindre C et G par une droite. La partie GFEDC a été construite par *Thomson* lui-même, à côté. Le point E donne alors la grandeur du troisième volume possible à cette pression et à cette température (l'isotherme choisie est celle de 13,1°). Le volume de vapeur marqué par G est alors, d'après la table précédente, égal à 0,012332, et le volume de liquide marqué par C, égal à 0,0022647. La troisième racine de notre équation donne le point E.

Nous avons un procédé pour déterminer les limites entre lesquelles est E par l'équation

$$\frac{dp}{dv} = -\left\{\frac{(1+\alpha)(1-b)(1+\alpha t)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\}$$

(1) MAXWELL, *Theory of Heat*, p. 125.

(2) Voir le rapport de la communication de JAMES THOMSON dans les *Transactions of the British Association*, 1871, p. 30.

(3) Dans la figure 6, la pression d'une atmosphère est représentée par 1 millimètre, et b, par 10 millimètres ; l'isotherme est celle de 13,1°.

Pour de très grandes valeurs de v, l'expression est évidemment négative ; entre les deux plus grandes racines de l'équation $\left(\frac{dp}{dv}\right) = 0$, elle est positive ; elle est de nouveau négative entre les deux plus petites racines. Les deux plus grandes racines seront en général les limites entre lesquelles il n'y a pas de volume possible. Dans la figure, elles sont indiquées par D et F. En même temps, elles indiquent par substitution dans l'équation primitive une pression maxima et une pression minima.

Nous trouvons les deux racines mentionnées de $\frac{dp}{dv} = 0$ à peu près égales à 0,0083 et 0,0356, et c'est entre elles que se trouve le troisième volume. Mais ce n'est qu'entre lesdites pressions minima et maxima qu'une parallèle à l'axe coupe l'isotherme en trois points. A des pressions au-dessus de la pression maxima et au-dessous de la pression minima, il n'y a qu'un volume possible. Dans le premier cas, un volume de vapeur; dans l'autre, un volume de liquide.

Il semble surprenant qu'un volume liquide soit encore possible à des pressions moindres que celle de la vapeur saturée.

Mais cela devient moins étrange, lorsque l'on consulte les expériences de *Donny* et autres.

Des liquides débarrassés d'air, dans des vases vides d'air, dont une extrémité est refroidie, peuvent être chauffés jusqu'à une très haute température sans bouillir. On a bien alors des liquides sous une pression moindre que celle de la tension maximum de la vapeur à cette température. Naturellement, le volume liquide, étant soumis à une pression moindre, est aussi plus grand que d'ordinaire à cette température. Le

INSTITUTO DE FISICA DA U.F.R.J. BIBLIOTECA

point D, dont nous avons calculé la position par $\frac{dp}{dv} = 0$, indique donc le plus grand volume liquide possible à une température déterminée, et la pression minimum correspondant à D, est la pression la plus basse à laquelle le liquide puisse encore rester un liquide.

L'isotherme ici choisie ne permet pas de faire tomber jusqu'à 0 la pression sur l'acide carbonique liquide. Mais il est intéressant de savoir comment celui-ci se comporte à d'autres températures. Sans notre équation, nous ne pourrions guère répondre à cette question. Si, dans cette équation, nous posons $p = 0$ et que nous cherchions v, nous trouvons à côté de $v = \infty$, qui est à supprimer

$$v = \frac{a}{2(1+a)(1-b)(1+\alpha t)} \pm \sqrt{\left(\frac{a^2 - 4ab(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{4a^2(1+a)^2(1-b)^2(1+\alpha t)^2}\right)}.$$

Si v doit avoir une valeur réelle, il faut que

$$a > 4b\,(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha t),$$

ou que la température t, à laquelle cela doit encore être possible, ait la valeur maximum :

$$1 + \alpha t = \frac{a}{4b\,(1+a)\,(1-b)}$$

et

$$v = 2\,b.$$

Ce qui donne une température d'environ — 16°, et un volume d'environ 0,0046, précisément le volume jusqu'auquel notre formule donne des valeurs constantes de b. Nous allons aussi montrer comment on arrive à la valeur maximum de t,

sans connaître a et b. A des températures plus basses que celle ici déterminée, la pression devient négative entre les deux valeurs de v pour lesquelles la pression est 0.

Il nous faut encore expliquer une partie de l'isotherme, savoir celle qui est placée entre G et F. Nous avons ici à poser la question suivante: la pression exercée par la vapeur peut-elle être plus grande que celle qu'on désigne ordinairement par tension maximum ?

La réponse à cette question est difficile; cependant, il y a quelques raisons qui nous font répondre affirmativement.

La tension maximum des vapeurs n'est pas une quantité absolument constante. Elle dépend non seulement de la vapeur même, mais aussi du liquide contenu dans le même espace. Ainsi, la tension de la vapeur, au-dessus de l'eau qui contient du sel en solution, est plus petite qu'au-dessus de l'eau pure. Même, la surface du liquide a de l'influence sur la tension de la vapeur saturée. *W. Thomson* [1] a démontré qu'au-dessus d'une surface concave capillaire, la tension est moindre, et, au-dessus d'une surface convexe, plus grande qu'au-dessus d'un liquide limité, à surface plane. Par suite, dans un vase dont les parois sont parfaitement sèches et dans lequel il n'y a que des gouttelettes de liquide, la tension est plus grande que celle que nous appelons ordinairement tension maximum. S'il n'y a plus une seule goutte de liquide, alors, la tension pourra être amenée à sa plus haute valeur.

* Dans un mémoire sur l'acide carbonique[2], *Clausius* fait quelques remarques non sans intérêt sur les relations qu'il

[1] MAXWELL, *Theory of Heat*, p. 267.
[2] *Wied. Ann.*, 9, p. 337, 1880.

y a entre la courbure démontrée ici théoriquement de l'isotherme HGFEDCB et la droite GEC, qui correspond à la marche réelle du phénomène entre les deux états du corps, représentés par les points G et C ; il y a deux chemins que la substance peut prendre pour passer d'un état à l'autre. Nous pouvons regarder la combinaison de ces deux chemins comme un cycle réversible, et on doit pouvoir appliquer l'équation

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

où dQ représente un élément de la quantité de chaleur positive ou négative amenée de l'extérieur. T est ici constant ; l'équation se simplifie donc, et devient

$$\int dQ = 0.$$

Il en résulte que le travail extérieur, tantôt positif, tantôt négatif, produit pendant le cycle, doit être nul. Or, comme les excès du travail positif sur le travail négatif, correspondant aux deux parties du cycle, sont représentés par les surfaces comprises entre la droite et la courbe, la surface située au-dessus de la droite, représentant un excès positif, et celle située au-dessous, un excès négatif, doivent être égales entre elles (1).

(1) L'égalité des surfaces a été exprimée pour la première fois par Maxwell (*Nature*, 1875). La démonstration de Maxwell repose sur l'axiome qu'à température égale il n'y a pas d'échange de chaleur entre deux corps.

La démonstration donnée par Clausius est fondée sur la deuxième loi de la théorie mécanique de la chaleur.

Dans les deux cas, on se sert d'un théorème d'expérience dans un

Examinons encore, à l'aide de la marche de l'isotherme, l'influence exercée par des valeurs croissantes de t.

Les limites entre lesquelles se présentent des volumes impossibles à 21,45°, sont pour les points D et E de l'isotherme, environ

$$v_1 = 0{,}008, \qquad v_2 = 0{,}006.$$

Ces racines se rapprochent l'une de l'autre dans les isothermes plus élevées; pour celle de 31°, elles sont imaginaires. Dans cette isotherme, par conséquent, la courbure FEDCB disparaît alors ; une ligne parallèle à l'axe des X ne peut donc jamais couper cette isotherme en trois points. Pour calculer la température initiale correspondante, nous déterminons p et t de façon que l'équation primitive ait trois racines identiques.

Nous écrivons l'équation sous la forme :

$$v^3 - \left(b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p} \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

soit x la racine triple, alors

$$3x = b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p}$$

$$3x^2 = \frac{a}{p}$$

$$x^3 = \frac{ab}{p}$$

cas qui ne peut être réalisé expérimentalement, et par suite, les deux démonstrations ne sont pas à l'abri de toute critique.

Mais ce théorème de Maxwell est moins sujet aux objections que celui de Clausius. On peut aussi déduire la proposition des surfaces égales des considérations de Gibbs sur la surface thermodynamique.

(Gibbs, *On the equilibrium of heterogenous substances.*) Remarque additionnelle de l'auteur.

ou :

$$x = 3b, \qquad p = \frac{a}{27b^2}.$$

$$1 + \alpha t = \frac{8}{27}\,\frac{a}{(1+a)}\,\frac{1}{b\,(1-b)}.$$

L'importance de cette température, qu'*Andrews* a nommée critique, est claire, d'après ce qui précède. Au-dessous de cette température, un corps peut exister aussi bien à l'état dit gazeux qu'à l'état dit liquide, selon la pression extérieure à des pressions déterminées sous les deux états, mais au dessus, seulement sous un seul état, sans tenir compte de la pression. Ici, on n'a donc pas à essayer la liquéfaction. L'honneur de la découverte de ce fait, qui transforme nos idées sur les gaz dits permanents, et en général sur la liquéfaction des gaz, est dû à *Andrews* (1).

Il n'était pas si facile de tirer ces conclusions des expériences.

C'est ce qui résulte, entre autres choses, des observations de *Regnault*, qui, de bonne foi, donne encore la tension maximum de l'acide carbonique au-dessus de 40°. Il est vrai que *Regnault* faisait ses expériences avec des vases métalliques, et ne pouvait par conséquent pas observer la marche réelle du phénomène.

Il est facile de se convaincre que les opinions généralement

(1) Faraday avait déjà présenté ce fait. Il attribue l'insuccès de la liquéfaction de l'air à la trop haute température. Mais on semble y avoir prêté très peu d'attention. Voir *Progrès de la phys.*, 1845, p. 130. (Faraday pressent aussi spécialement pour l'acide carbonique l'intervention de « l'état de Cagniard de la Tour », à 90° F. = 30,2° C. Voir *Pogg. Ann. Ergbd.*, 2, p. 210, 1848.)

Dr Friedrich Roth.

adoptées, en ce qui concerne la liquéfaction des gaz, ont besoin d'être transformées ; c'est ce que montre, entre autres choses, l'expression de « condensation des gaz », souvent employée pour la liquéfaction. On la regarde ainsi comme une fonction du volume. Or, l'opinion ordinairement admise qu'un gaz se liquéfie par la pression, et que cela exige un refroidissement pour diminuer la pression, est juste le contraire de ce qu'il faut dire. Un gaz se liquéfie par le refroidissement, même sans pression notable. *Regnault* n'avait en aucune façon des notions exactes sur la liquéfaction des gaz, ainsi qu'il résulte des paroles suivantes que nous lui empruntons : « Par la quantité d'acide carbonique, que l'on a fait sortir de l'appareil à la fin des expériences, on a reconnu que, même à la température de + 40°, il devait rester beaucoup d'acide carbonique liquide. »

Je crois donc bien avoir expliqué ces faits, jusqu'ici énigmatiques, du moins, si l'on peut appeler explication d'un phénomène la démonstration qu'il est la conséquence d'une loi physique générale. Au moyen des trois formules données, on peut, lorsqu'on connaît les deux constantes du corps, déterminer très simplement, aussi bien la température critique que le volume et la pression critique. L'expérience donne, avec une exactitude suffisante, la température critique. J'appelle volume critique celui vers lequel tend un volume de liquide sous la pression de sa vapeur saturée, dans le voisinage de la température critique. La pression à cette limite est la pression critique. Les deux dernières quantités peuvent se déterminer aussi expérimentalement, plus difficilement, il est vrai.

A l'aide des valeurs que nous avons adoptées pour a et b,

nous calculons la température critique au moyen de la formule

$$(1 + \alpha t) = \frac{8}{27} \frac{a}{(1 + a)(1 - b)\, b},$$

et nous trouvons, en prenant $a = 0{,}00874$ et $b = 0{,}0023$, la valeur 32,5°.

Le résultat est très satisfaisant, surtout si l'on songe qu'une erreur dans le rapport $\frac{a}{b}$ se retrouve centuplée dans t. Inversement, si nous avions déterminé au moyen de $t = 30{,}9$ le rapport $\frac{a}{b}$, nous aurions obtenu avec $a = 0{,}00874$ la valeur 0,0023 pour b. Nous allons nous servir, de cette manière, de la température critique. Pour le rapport $\frac{a}{b}$ elle donne très approximativement la valeur $\frac{27}{8}(1 + \alpha t)$. D'après *Andrews*, le volume critique de l'acide carbonique à 31,1° est $\frac{1}{169}$ de celui qu'il occupe à la même température, sous la pression d'une atmosphère, donc environ 0,0066 (1). Il en résulte $b = 0{,}0022$.

Les valeurs de la pression sont moins satisfaisantes. Elle est évaluée d'après $p = \frac{a}{27b^2}$ à environ 61 atmosphères, alors que l'observation du manomètre indiquait l'air comme étant comprimé à $\frac{1}{73}$; la pression était donc environ 70 atmosphères. Peut-être cette différence de 60 à 70 atmosphères, qui semble si grande au premier abord, ne tient-elle qu'à la

(1) $$0{,}0066 = \frac{1 + 0.00368 \times 31{,}1}{169}$$

petite quantité d'air qui était dissoute dans l'acide carbonique, ce qui devait avoir, en tout cas, pour effet de diminuer la constante a. Mais avec ce v, la valeur de $\frac{a}{v^2}$ est de plus de 200 atmosphères. Si la pression critique p est réellement de 70 atmosphères, on aurait dû prendre pour l'attraction moléculaire 191 atmosphères, ce qui conduit à la valeur $a = 0{,}00835$. La diminution qu'aurait à subir a, à cause de la présence d'une petite quantité d'air, ne peut pas être aussi grande. Mais, dans tous les cas, cette dernière a exercé une influence sur cette diminution. L'observation des phénomènes au point critique n'offre pas des indices assez sûrs pour permettre de reconnaître l'état physique du corps à un instant donné, mais un de ces phénomènes peut servir tout spécialement à montrer si les observations sont à l'abri de toute objection.

Par l'élimination de a et de b, nous obtenons approximativement au point critique :

$$(u) \qquad \frac{3}{8}(1 + \alpha t) = pv.$$

Le premier membre de cette équation a pour valeur 0,4174; avec $v = 0{,}0066$ on obtient pour p 63,3 atmosphères.

L'équation plus exacte a la forme :

$$(v) \qquad \frac{3}{8}(1 + \alpha t) = \frac{pv}{(1 + 3pv^2)\left(1 - \frac{v}{3}\right)},$$

et donne $p = 63{,}5$ atmosphères. Quoique l'on ait obtenu ici plus de concordance, il doit néanmoins avoir existé encore une influence perturbatrice dans l'expérience.

L'équation (*u*) nous apprend aussi que la densité au point critique est presque les $\frac{8}{3}$ de celle que donne la loi de *Boyle* et de *Gay-Lussac* (1). Les expériences de *Cagniard de la Tour*, qui avait déjà, en 1822, démontré cet état de choses pour l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, l'eau, etc. (2), vont nous servir en quelque sorte de pierre de touche pour ces conséquences de nos considérations.

Nous pouvons considérer comme assez exacte la détermination de la température critique par *Cagniard de la Tour*, bien qu'à nos yeux ce ne soit que par hasard qu'il s'est trouvé réellement en présence du volume critique.

La méthode de recherche était analogue à celle de *Bunsen*, pour la détermination de l'influence de la pression sur le point de fusion de quelques corps. En conséquence, le volume du corps à la température critique dépendait absolument de la quantité de liquide en présence dans chaque cas. Nous pouvons voir, d'après le premier tableau (3) que, si le volume du liquide était d'abord 7 dans le cas de l'éther, on pouvait poser le volume de la vapeur égal à 20. Ceci donne, traduit en nos unités, le volume de la vapeur égal à

$$\frac{20}{7} \cdot 1{,}41 \cdot \frac{1}{302} = 0{,}01334 \text{ (4)}.$$

(1) $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$. Pour les unités actuelles

$$pv = 1 + \alpha t$$

d'après la formule $pv = \frac{3}{8}(1 + \alpha t)$.

(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 21, p. 178; 22, p. 413

(3) *L. c.*, 22, 411.

(4) 1,41 volume spécifique éther.
302 volume spécifique de la vapeur éther.

La pression était de 37,5 atmosphères, donc $pv = 0{,}5$. Pour la température critique, 187,5° on a $1 + \alpha t = 1{,}686$. Il en résulte $\frac{pv}{1 + \alpha t} = 0{,}3$; or, notre équation exige 0,375. Dans une deuxième expérience, avec une autre quantité d'éther, le volume de vapeur était 0,02663, et la pression, de 42 atmosphères, pression absolument en contradiction avec l'expérience précédente. De là, nous tirons $pv = 1{,}12$ et $\frac{pv}{1 + \alpha t} = 0{,}66$. Comme, dans la deuxième expérience, le volume était même le double de celui de la première, nous voyons que les expériences de *Cagniard de la Tour* donnent évidemment peu de renseignements sur le volume critique. La pression critique, au contraire, peut être calculée au moins approximativement, car l'isotherme devenant, près du point critique, parallèle à l'axe des volumes, une grande erreur sur v n'en entraînera qu'une très petite pour p. Si nous calculons avec $t = 187{,}5$ et $p = 37{,}5$ les valeurs de a et de b, nous trouvons $a = 0{,}027$ et $b = 0{,}005$. D'où, le volume critique 0,015. Ainsi, le premier volume observé était trop petit, le deuxième trop grand. Et comme le produit pv, ainsi que nous allons le montrer, doit constamment diminuer à la température critique, jusqu'à ce que $v = 2{,}2b$, il n'y a pas lieu de s'étonner de ce que, dans la première expérience, pv ait été trouvé trop petit, et dans la deuxième, trop grand.

Pour le sulfure de carbone, nous trouvons [1] $t = 262{,}5$ et $p = 78$. Cela donne $a = 0{,}022$ et $b = 0{,}0032$. De plus, le volume critique est = 0,0096. Le volume existant pendant l'expérience est donné par *Cagniard de la Tour* comme un

[1] *L. c.*, 22, 413.

volume de vapeur égal à 20, tandis que le volume de liquide était 8 ; donc, dans nos unités $\frac{20}{8} \cdot 0{,}81 \cdot \frac{1}{291} = 0{,}007$. Ici, le volume était donc encore plus petit que le volume critique, et nous pouvons nous attendre à trouver un produit pv plus petit que $0{,}375\ (1 + \alpha t)$. Nous trouvons aussi, sauf dans un cas où il en avait, avec intention, pris un trop grand, $pv = 0{,}276\ (1 + \alpha t)$. Si *Cagniard de la Tour* choisissait des volumes qui étaient tous plus petits que le volume critique, c'est qu'il emplissait son appareil, juste de façon qu'il ne pût pas éclater à la température critique. D'après l'allure de l'isotherme, on peut voir que ce n'est qu'aux volumes au-dessous de $3b$, que la pression peut augmenter assez vite pour que le danger de rupture existe.

A l'aide de la température critique, nous pouvons aussi trouver une expression plus simple pour la température maximum à laquelle un liquide peut exister sous la pression 0, où, par conséquent, l'attraction entre les molécules fait équilibre au mouvement calorifique.

Pour cela, nous devons, dans tous les cas, empêcher l'évaporation, par exemple par une couche d'huile sur le liquide exempt d'air. Nous avons vu plus haut que cela avait lieu pour un volume $2b$, à une température qui se détermine par :

$$(1 + \alpha t) = \frac{a}{4b\ (1 + \alpha)\ (1 - b)}.$$

Si nous appelons la température critique t_1 et celle cherchée ici, t_2, nous trouvons $(1 + \alpha t_2) = \frac{27}{32}\ (1 + \alpha t_1)$ (1).

(1) En combinant

$$(1 + \alpha t_2) = \frac{a}{4b\ (1 + \alpha)\ (1 - b)} \quad \text{et} \quad 1 + \alpha t_1 = \frac{8}{27} \frac{a}{1} \frac{1}{a\ b\ (1 - b)}$$

Pour l'acide carbonique, ceci donne pour t_2 environ — 16°. Pour l'eau, dont la température critique est 412°, on a $t_2 = 325°$.

Cailletet a fait aussi des observations sur l'air à haute pression. Elles vérifient l'exactitude de notre formule, et permettent en même temps quelques conclusions importantes.

Cailletet donne, en effet, pour chaque pression, le produit du volume par la pression ; il prend probablement pour unité le produit que fournit l'air employé aux expériences à 15 degrés. Ce produit diminue naturellement, mais non indéfiniment. *Cailletet* trouve entre 60 et 80 atmosphères une valeur minimum pour ce produit. Examinons si nous pouvons tirer ce résultat de notre équation.

De :

$$p = \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

résulte :

$$(\beta) \qquad pv = (1+a)(1-b)(1+\alpha t)\frac{v}{(v-b)} - \frac{a}{v}$$

et :

$$\frac{d(pv)}{dv} = -(1+a)(1-b)(1+\alpha t)\frac{b}{(v-b)^2} + \frac{a}{v^2} = 0$$

ou :

$$(\pi) \qquad \frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}.$$

Si p est donné en atmosphères, v en parties du volume occupé par l'air à $t°$ sous la pression d'une atmosphère, on

a : $a = 0{,}002812$ et $b = 0{,}00197$ et par conséquent $\frac{v}{v-b}$ est environ 1,16, d'où $v = (7{,}25\ b) = 0{,}014326$. Avec cette valeur de v, nous obtenons pour p 72 atmosphères.

A une plus grande pression, *Cailletet* retrouve le produit égal à l'unité. Pour chercher la pression dans ce cas, nous écrivons l'équation :

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = (1 + \alpha)\ (1 - b)\ (1 + \alpha t).$$

En posant ici $pv = (1 + \alpha)\ (1 - b)\ (1 + \alpha t)$ [1], nous devrons trouver pour p à peu près la même valeur que *Cailletet* pour $pv = 1$. On a alors :

$$\frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = bp = \frac{b\ (1 + \alpha)\ (1 - b)\ (1 + \alpha t)}{v}$$

où $v = 3{,}84b$ et $p = 140$ atmosphères.

Cailletet observe, à environ 180 atmosphères, $pv = 1$. La différence est grande, il est vrai ; mais, comme la mesure du volume à de hautes pressions doit entraîner une plus grande erreur, nous ne pouvons nous attendre à une grande concordance avec notre calcul, même en supposant nos constantes exactes.

Les observations publiées en 1879 par *Amagat*, sur la compressibilité des gaz à de hautes pressions, confirment l'exactitude de notre formule donnée pour l'air, comme on peut le voir dans le tableau suivant. La pression p est donnée

[1] Avec les unités adoptées, le produit pv devient $p\frac{v}{1+\alpha t}$.
Ou $p\frac{v}{1+\alpha t} = 1$, ou sensiblement $pv = (1 + \alpha)\ (1 - b)\ (1 + \alpha t)$.

en mètres de mercure ; la colonne I contient le produit pv calculé ; la colonne II, le produit observé, ce produit étant, dans les deux cas, multiplié par 10^3.

p	I	II	p	I	II	p	I	II
1	1	1	45,24	—	978	78,67	984	—
9,94	994	—	48,86	977	—	84,22	—	980
19,77	998	—	53,50	—	977	89,03	989	—
24,07	—	984	58,64	977	—	99,85	978	—
29,53	984	—	64 »	—	977	101,47	—	990
34,90	—	982	68,55	979	—	111,09	1009	—
39,25	981	—	72,16	—	978	133,89	—	1009

D'après ces observations, la valeur minimum de pv correspond à $p = 80$ atmosphères, et on aurait un changement de signe à $p = 150$ atmosphères.

Pour l'hydrogène, *Cailletet* trouve, en concordance avec les observations de *Regnault*, des valeurs toujours croissantes pour pv.

Comme a est ici beaucoup plus petit que b, presque nul, il ne peut y avoir de valeur maximum ou minimum pour pv. Nous trouverions, en effet, $v < v - b$ pour satisfaire à l'équation (π) donnée plus haut. Nous avions précédemment obtenu pour l'hydrogène la valeur $b = 0{,}00065$; avec nos unités actuelles, elle devient environ 0,00049 (1). Or, *Cailletet* observe le produit pv à 100 atmosphères, égal à $\frac{1}{0{,}9552}$. D'où l'on tire, $b = 0{,}00047$. A 250 atmosphères, le produit est $\frac{1}{0{,}9001}$.

(1) $b \times 0{,}76 = 0{,}00049$.

D'où, $b = 0{,}00045$. A 605 atmosphères, $pv = \frac{1}{0{,}758}$ et par suite, $b = 0{,}00053$. Nous voyons ainsi vérifiée, même à des pressionsaussi énormes, l'exactitude des constantes que nous avons données pour l'hydrogène. En même temps, se manifeste la petitesse de a. Pour expression générale du volume auquel pv est minimum, nous obtenons l'équation :

$$(\alpha) \qquad \frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b\,(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha t)}.$$

Pour la température critique, le second membre de cette équation devient $\frac{27}{8}$, d'où, $v = 2{,}2\ b$. Il en résulte qu'à la température nommée, le phénomène que *Cailletet* a observé pour l'air à la température ordinaire, ne se produit qu'à un volume sensiblement inférieur au volume critique. Pour pouvoir l'observer encore avec des valeurs de v supérieures à $2b$, la température doit satisfaire à la condition

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{27}{8}\,\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}\ (^1)$$

où t_1 représente la température critique, ou bien à :

$$1 + \alpha t = \frac{27}{8}\,\frac{(v-b)^2}{v^2}\,(1+\alpha t_1).$$

Pour $v > 2b$ on doit avoir $\frac{(v-b)^2}{v^2} > \frac{1}{4}$, ou :

$$1 + \alpha t > \frac{27}{32}\,(1+\alpha t_1).$$

(1) $\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{27}{8}\,\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'}$, obtenue en combinant l'équation (α) et l'équation de la température critique.

* Il résulte, d'autre part, des formules antérieures, que la valeur minimum de pv satisfait à l'équation :

$$\frac{pv}{1+\alpha t}=(1+a)(1-b)\left\{\sqrt{\frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}}-\frac{a}{2b(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}\right\},$$

qui devient après l'introduction de la température critique t_1 :

$$\frac{pv}{1+\alpha t}=(1+a)(1-b)\left\{\sqrt{\frac{27}{8}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}}-\frac{1}{2}\frac{27}{8}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}\right\}(^1).$$

En prenant $t = t_1$, on obtient environ pour pv la valeur minimum 0,3.

Pour la vérification de la dernière relation, l'auteur a étudié dans un mémoire spécial (²) les valeurs d'*Amagat* pour l'éthylène. Il était nécessaire, dans ce but, de déterminer le point critique de l'éthylène expérimentalement, et l'on obtient, à l'aide de la pompe de *Cailletet*, la pression critique égale à 58 atmosphères, la température critique $= 9{,}3°$.

Remarquons, en passant, que l'éthylène est donc le gaz dont le point critique est le plus facile à déterminer expérimentalement. On obtient de la manière indiquée plus haut,

(¹) Cette équation provient de la combinaison de

$$\frac{(v-b)^2}{v^2}=\frac{a}{b\,(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha t)}$$

et de

$$pv=(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha t)\,\frac{v}{v-b}-\frac{a}{v}$$

en faisant $v = 2\,b$.

(²) Van der Waals, *La compressibilité de l'éthylène.*

Versl. en Mededeel. der k. Ak. van Wet., Afd. Natuurk. (2), 15, 1880.

Beiblätter, 4, p. 704, 1880.

page 92, au moyen des données du point critique $a = 0{,}0101$ et $b = 0{,}0029$, et l'équation de l'état pour l'éthylène devient, en exprimant p en mètres de mercure :

$$p = \frac{1{,}0072\,(1 + \alpha t)}{v - 0{,}0029} - \frac{0{,}0101}{v^2}.$$

Baynes (1), qui en se fondant sur les nombres donnés par l'auteur a aussi appliqué les nombres d'*Amagat*, pour l'éthylène, à notre formule, donne :

$$p = \frac{0{,}0037\,(272{,}5 + t)}{v - 0{,}0024} - \frac{0{,}00786}{v^2},$$

où p est exprimé en atmosphères. Nous empruntons au travail de *Baynes* le tableau suivant, dans lequel p est encore la pression en atmosphères, I est le produit pv observé par *Amagat* et divisé par 23500, et II, celui calculé d'après la formule pour 20°. Les valeurs en I et II sont multipliées par 10^3.

p	I	II	p	I	II
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
59,38	522	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	329,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1254
110,47	454	456			

(1) *Nature*, 22, p. 186, 1880.

La concordance peut bien être qualifiée d'excellente, et l'auteur prouve, en outre, que la troisième valeur, qui montre le plus grand écart, est faussée par une faute d'impression dans la table d'*Amagat*. La valeur minimum de pv n'atteint pas tout à fait la valeur 0,3, donnée plus haut pour la température critique.

La plus petite valeur de t, pour laquelle pv aura encore une valeur minimum pour un volume $> 2b$, est donc identique avec la plus haute température sous laquelle peut subsister un corps, sans pression extérieure. Toutefois, comme à la température critique la valeur minimum n'est atteinte que pour $v = 2{,}2b$, et à des températures plus faibles, pour des valeurs encore moindres de v, par conséquent pour des valeurs qui sont impossibles d'après nos considérations antérieures, ou pour lesquelles le corps se trouve à l'état liquide, nous pouvons regarder la température critique, comme la plus basse à laquelle on puisse observer des valeurs minima de pv.

Au-dessus de la température critique, le corps mérite justement le nom de gaz permanent. C'est avec plus de droit qu'on ne croit souvent, que l'on désigne sous ce nom les gaz que l'on n'a pas encore pu liquéfier. On ne peut seulement pas considérer ces gaz comme les cinq seuls gaz permanents. Au-dessus de 30°,9, l'acide carbonique appartient aussi à ce même groupe. Pour l'air, on a comme température critique près de — 158°. La pression critique est égale à 24,5 atmosphères. La pression semble donc être accessible à l'expérimentation, mais non la température. Pour l'hydrogène, la température critique doit être peu éloignée de — 273°. De ce que la constante a n'est pas sensible pour

l'hydrogène, cela ne veut pas dire qu'elle n'existe pas du tout. Nous aurons toujours à attribuer de l'attraction à la matière.

Finalement, il reste encore cette question : quand peut-on parler d'état liquide, quand peut-on parler d'état de vapeur? D'après ce qui précède, personne ne songera plus à supposer un passage brusque de l'un des deux états à l'autre. Nous avons vu, au contraire, comment les deux états étaient compris dans la même équation.

Ni la densité, ni la pression ne sont ici en question. Le genre de mouvement peut être le même dans les deux états, de même que la grandeur de la force moléculaire. Il sera donc aussi possible de transformer une quantité de vapeur en une quantité de liquide, d'une façon tout à fait continue. Si nous avons un volume d'acide carbonique à 13,1°, sous une pression moindre que la tension maximum, et si l'on diminue à la même température le volume, une transformation subite a lieu, et finalement, à un volume absolument déterminé, la masse entière est liquide. Mais, si nous échauffons le corps à volume constant, jusqu'au-dessus de la température critique, circonstances dans lesquelles il demeure manifestement à l'état gazeux, et si nous diminuons maintenant le volume jusqu'à celui du deuxième état, le corps reste constamment gazeux, puisqu'au-dessus de la température critique, un corps ne peut devenir liquide. Maintenant, nous refroidissons en conservant le dernier volume. Or, ici non plus, il ne peut y avoir de transformation brusque, puisque le corps remplit d'une façon homogène l'espace entier. Nous ne pouvons donc nous empêcher d'appeler à présent gaz, ce que nous appelions antérieurement liquide. J'ai emprunté la dernière remarque à *Maxwell*.

La formule suivante donne un moyen de se rendre compte de l'allure générale des différentes isothermes :

$$(p_t - p_0) = \frac{(1 + a)(1 - b)}{v - b} \alpha t.$$

Si l'on a construit une isotherme et déterminé un point d'une deuxième, on peut trouver d'une façon simple toutes les autres isothermes.

CHAPITRE IX

VALEURS DE K

Nous pouvons maintenant passer à la détermination approximative, pour quelques corps, des valeurs de la constante K, que *Laplace* a introduite dans sa théorie de la capillarité. Cette grandeur K n'est pas autre chose que l'attraction vers l'intérieur, que subit la couche superficielle; elle est donc connue, dès que la grandeur a et le volume sont donnés. Nous l'exprimerons aussi en atmosphères. Mais les observations ont été pour peu de corps aussi nombreuses que pour l'acide carbonique, qui se trouve tout près du point critique, à une température et une pression relativement basses ; la détermination de a ne peut donc se faire, pour la plupart des corps, que d'une façon grossièrement approchée. Si, maintenant, je donne des valeurs de K pour quelques corps, ce n'est pas avec la conviction de contenter par là mes lecteurs, mais parce que, devant la complète ignorance où l'on se trouve à présent au sujet de cette grandeur, dont personne encore n'a proposé la moindre évaluation reposant sur des

bases vraisemblables, je considère comme important de faire au moins le premier pas dans cette voie. Il est vrai que *Laplace* a exprimé une supposition, mais il arrive à un résultat qu'il qualifie lui-même d'invraisemblable. En prenant l'attraction de l'eau sur l'eau, égale à celle de l'eau sur la lumière, il trouve pour valeur de K le poids d'une colonne d'eau, dont la hauteur mesure dix mille fois la distance de la terre au soleil. Mais, d'après nos idées sur la réfraction de la lumière, on ne remarquera cette hypothèse qu'à cause de sa singularité. *Laplace* a raison de trouver cette grandeur infiniment plus grande que la deuxième grandeur H.

Des causes occasionnelles d'erreur dans le calcul des valeurs de K, même avec une détermination exacte de a, peuvent encore se trouver dans les variations possibles des dimensions moléculaires avec la température. Au commencement, nous n'attribuions à celle-ci d'influence que sur b; il est cependant évident que les centres des molécules doivent aussi se rapprocher plus ou moins les uns des autres pendant le mouvement. L'attraction ne peut donc pas rester la même, et l'écart doit être bien plus sensible aux plus hauts degrés de condensation, où le nombre de chocs a augmenté d'une façon si considérable, qu'avec les volumes considérés jusqu'ici.

Nous avons trouvé, pour l'acide carbonique, $a = 0{,}00874$ atmosphère, à un volume d'environ 509 litres par kilog. Au plus haut degré de condensation atteint par *Andrews*, il occupait un volume de $0{,}00205 \times 509$ ou 1,003 litres. L'acide carbonique avait donc à peu près la densité de l'eau ; le volume moléculaire est de $0{,}0023.509 : 4 = 0{,}307$ lit. Pour que nous puissions juger du degré de condensation,

il nous faut comparer le volume apparent avec celui occupé par les molécules, et regarder comme plus dense le corps pour lequel v est le multiple le plus petit de b. S'il apparaît alors, comme il est très probable, que le volume moléculaire d'un kilogramme d'eau, est plus grand que celui d'un kilogramme d'acide carbonique, nous devons attribuer à l'eau un plus haut degré de condensation, quoique les volumes apparents soient égaux. Or, nous avons trouvé, pour les corps de plus faible poids moléculaire, une valeur plus petite de b ; toutefois, ces valeurs n'étaient pas exprimées en unités absolues. Elles désignaient plutôt une fraction du volume qu'occupe un kilogramme, sous la pression d'une atmosphère. Ce dernier est inversement proportionnel au poids moléculaire. Si maintenant, les valeurs précédentes de b étaient proportionnelles aux poids moléculaires, les molécules d'un kilogramme devraient occuper, pour tous les corps, la même partie d'un litre. Mais nous avons trouvé les valeurs de b à peu près proportionnelles aux racines carrées des poids moléculaires, et nous arrivons ainsi à cette conclusion, que les molécules d'un kilogramme occupent un volume d'autant plus grand qu'elles sont plus légères. De sorte que, comme il a été dit, l'eau est, à volume extérieur égal, plus dense que l'acide carbonique.

Pour l'acide carbonique liquide, tout concourait à prouver l'exactitude de $K = \frac{a}{v^2}$. Nous avons trouvé, pour un volume environ 500 fois plus petit, la valeur 2 180 atmosphères pour K. Avec le volume critique, le plus grand possible à l'état liquide, nous aurions naturellement obtenu beaucoup moins : seulement 180 atmosphères, environ. A l'aide des constantes pour

l'air, nous évaluons le volume critique à environ 4,57 litres, et la valeur de K à 72 atmosphères seulement.

En prenant pour l'éther les valeurs calculées au moyen de l'évaluation des données du point critique par *Cagniard de la Tour*, nous trouvons avec le volume liquide à 0°, K = 1310 atmosphères, le volume moléculaire étant $\frac{b}{4} = 0{,}375$ litres. Comme le volume extérieur est de 1,36 litre, la densité de l'éther à 0° et sous la pression de l'atmosphère, est plus petite que celle de l'acide carbonique. On peut, pour cette raison, adopter avec quelque confiance la valeur de 1310 atmosphères, à supposer que le point critique ait été observé exactement par *Cagniard de la Tour*. Mais, comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, il est incertain que l'on ait tenu suffisamment compte, dans ces observations, de l'existence du volume critique.

Pour l'alcool, il existe également, d'après les observations de *Cagniard de la Tour*, des données qui permettent d'évaluer la température critique à 256°, et la pression critique à 119 atmosphères. D'après notre calcul, il en résulte $\frac{a}{b} = 6{,}53$ et $b = 0{,}00203$. Comme la molécule d'alcool est $\frac{23}{22}$ fois plus lourde que celle de l'acide carbonique, nous aurions ici une discordance avec la règle toujours constatée jusqu'ici : savoir, que b est plus grand pour des molécules plus lourdes. Toutefois, tant que nous ne saurons pas si l'alcool n'était pas exempt d'eau et d'air, c'est-à-dire si la pression observée n'était pas plus grande que la pression critique, nous n'avons aucune raison d'attribuer une valeur particulière à cet écart. Je suppose aussi $b = 0{,}0023$ et trouve

$a = 0{,}015$. Ces nombres donnent pour K, avec un volume liquide à 0°, la valeur 2 330 atmosphères. A l'aide des valeurs de *Cagniard de la Tour*, nous aurions trouvé 2 050 environ. La première des valeurs choisies pour b donne pour le volume moléculaire 0,247 litre, l'autre donne 0,28 litre. Comme le volume extérieur est de 1,234 litre, le degré de condensation pour l'alcool est encore plus petit que pour l'éther.

Nous avons, de même, pu calculer les données a et b du point critique pour le sulfure de carbone, savoir $b = 0{,}0032$ et $a = 0{,}022$. Comme le volume de liquide à 0° et sous 1 atmosphère de pression est presque 352 fois plus petit que le volume de vapeur dans les mêmes conditions, nous obtenons $K = 2\ 975$ atmosphères. Pour le volume moléculaire, nous trouvons 0,265 litre (1).

(1) Les valeurs de K pour d'autres corps sont calculées, d'après des recherches plus récentes, au XIII[e] chapitre, et nous y renvoyons pour des raisons que l'on reconnaîtra plus loin.

CHAPITRE X

DIMENSIONS MOLÉCULAIRES

Nous avons maintenant encore à comparer la valeur K avec la deuxième constante H, que *Laplace* a introduite dans sa théorie de la capillarité, et à en tirer quelques conséquences. Nous connaissons la relation mathématique entre ces deux grandeurs ; si K est en effet représenté par :

$$\int_0^\infty \psi(x)\, dx$$

H doit être :

$$\int_0^\infty x\psi(x)\, dx.$$

Si nous assimilons $\psi(x)$ à une force, nous pouvons regarder $x\psi(x)$ comme moment de cette force, par rapport à la surface. Or, comme $\psi(x)$ diminue d'une manière continue et rapide entre les valeurs $x = 0$ et $x = \rho$, où ρ est le rayon de la sphère d'action, nous pouvons poser $H = x_1 K$, en regardant x_1 comme une partie déterminée de ρ. La capillarité

donne les valeurs suivantes de H pour les corps, dont nous avons calculé la quantité K :

	K		H	
Ether.	1 300	atmosph.	3,7	milligr.-millim.
Alcool	2 100	»	5,0	»
Sulfure de carbone.	2 900	»	6,6	»
Eau	10 500	»	15,5	»

Si nous exprimons K en milligrammes, en prenant comme unité de surface un millimètre carré, comme pour les valeurs de H, on obtient pour les liquides susnommés les valeurs suivantes de x_1 :

Ether. . . . . $x_1 = \frac{3,7}{13\,000\,000} = 0,000\,000\,29$ mm.

Alcool . . . . . $x_1 = \frac{5}{21\,000\,000} = 0,000\,000\,25$ »

Sulfure de carbone. $x_1 = \frac{6,6}{29\,000\,000} = 0,000\,000\,23$ »

Eau. . . . . $x_1 = \frac{15,5}{105\,000\,000} = 0,000\,000\,15$ »

Même en prenant ρ plusieurs fois plus grand, il est pourtant invraisemblable que cela dût avoir assez d'influence pour nous faire trouver des valeurs comme celles que déduit *Quincke* (1), non sans faire ses réserves, il est vrai. Celui-ci obtient en effet pour ρ : 0,00005000 mm., et reconnaît lui-même que son résultat est beaucoup plus grand qu'il ne s'y attendait, et que cela ne devait être, d'après ce que nous savons sur les phénomènes de la capillarité.

A l'aide des valeurs précédentes de x_1, nous sommes en état de démontrer que l'attraction se fait surtout sentir au

(1) *Pogg. Ann.*, 137, p. 402.

contact. Nous trouverons, en effet, par les calculs suivants, que x_1 ne peut être que très peu supérieur à la distance des centres de deux molécules dans le choc. Nous obtenons, à l'aide du facteur $\sqrt{2}$ de Maxwell (page 75), la longueur moyenne de la trajectoire :

$$l = \frac{\lambda^3 - \sqrt{2}\pi s^3}{\sqrt{2}\pi s^2}.$$

λ désigne ici la distance moyenne des centres moléculaires, et s la distance au moment du choc. Si nous multiplions le numérateur et le dénominateur par n, nombre des molécules présentes, et si nous entendons par v le volume extérieur, et par b, quatre fois le volume moléculaire, nous obtenons l'équation suivante :

$$l = \frac{v - \frac{3}{2\sqrt{2}} b}{\frac{3}{\sqrt{2}} b} s.$$

v et b sont connus pour différents corps ; il ne manque donc plus que l, pour obtenir s au moyen de la dernière équation.

Or, *Maxwell* (1) a trouvé pour l'air atmosphérique à 15° et 1 atmosphère : $l = 0{,}00007$ mm. Et nous avons trouvé plus haut pour b, sous les mêmes conditions, la valeur $0{,}00197v$.

Cela donne pour s, environ :

0,00000027 mm.

Au moyen des valeurs de l et de s pour l'air, nous cher-

(1) *Phil. Mag.*, 22, p. 31.

chons à calculer ces mêmes quantités pour d'autres corps, de la manière suivante :

Soit b_1, quatre fois le nombre de litres que les molécules d'un kilogramme d'air occupent dans les conditions ordinaires. Si le nombre de molécules est n_1, $\frac{b_1}{4n_1}$ représente le volume d'une molécule, dont les dimensions sont donc proportionnelles à :

$$\sqrt[3]{\frac{b_1}{4n_1}}.$$

Donnons à b_2 et à n_2 des significations analogues pour un autre corps, on a évidemment :

$$\frac{s_1}{s_2} = \sqrt[3]{\frac{b_1 n_2}{b_2 n_1}}.$$

D'après ce qui précède, on a aussi approximativement :

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{v_1 s_1 b_2}{v_2 s_2 b_1}$$

et :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2}{v_1},$$

où m_1 et m_2 désignent les poids moléculaires. Il en résulte immédiatement :

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{m_2^2 b_2^2}{m_1^2 b_1^2}$$

ou, si nous exprimons b, non pas en litres, mais comme plus haut en parties du volume à 0° et 76 centimètres de pression :

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{b_2^2}{b_1^2}.$$

Cette formule permet de calculer les valeurs de l pour les corps dont b est connu :

Ether.	$l = 0{,}000\,04$	mm.
Acide carbonique . .	$l = 0{,}000\,063$	»
Alcool	$l = 0{,}000\,068$	»

De là s :

Ether	$s = 0{,}000\,000\,40$	mm.
Alcool.	$s = 0{,}000\,000\,27$	»

Il est certainement surprenant que nous trouvions même s encore plus grand que x_1. Toutefois, dans tous ces calculs, il ne peut être question que de valeurs approchées. Nous dépendions entièrement de la valeur de l pour l'air, donnée par Maxwell (1).

Et puis le résultat ne contient pas non plus une contradiction absolue.

La ligne qui joint les centres des molécules pendant le choc n'est qu'exceptionnellement perpendiculaire sur la surface. Il me semble qu'il faut tirer de ces résultats la conclusion que le rayon d'attraction doit, en réalité, être pris égal à la distance des centres pendant le choc. On pouvait du reste s'attendre, *a priori*, à ce que l'attraction exercée par une molécule pendant le choc, dépasserait celle qu'elle exerce sur d'autres distances que celles considérées. D'après cela, nous ne pouvons pas regarder x_1 comme valeur moyenne, et nous devons par conséquent simplifier notre expression analytique,

(1) Les nombres donnés changent légèrement à cause de leur valabilité qui n'est qu'approchée si on se base sur les déterminations plus récentes de *Puluj* et *Obermayer*. (O.-E. Meyer, *Kin. Gastheorie*, p. 140.)

Dr Friedrich Roth.

en ce sens que nous avons maintenant à considérer la couche d'épaisseur égale à celle du rayon d'action, comme une seule couche indivisible. Je ne veux pas dire par là que l'attraction n'a pas lieu à d'autres distances, mais qu'elle est pour celle-ci tellement plus grande qu'on n'a à tenir compte que d'elle seule.

Quelque surprenant que semble ce résultat, il fallait s'y attendre en quelque sorte. Avant tout, il renverse complètement l'idée que l'on se faisait des gaz dits permanents.

Il faut donc attribuer au rapprochement parfait produit par le mouvement, la circonstance que les forces moléculaires ont encore des valeurs assez grandes dans un volume relativement grand. Comme, en outre, le nombre de chocs est proportionnel, dans chaque partie déterminée, et par conséquent aussi à la surface, au carré de la densité ([1]), il est beaucoup plus grand dans des masses très denses ; pourtant, si l'on niait la force moléculaire dans les gaz, il faudrait nier aussi les chocs et, par conséquent, le mouvement. Ceci donne un point de vue tout à fait nouveau pour la signification des chocs. Jusqu'ici, on ne leur attribuait qu'un travail contre la diminution de volume, et maintenant, ils jouent aussi le rôle inverse, puisqu'ils provoquent une attraction sensible. Cela ne constitue pas non plus une contradiction avec notre première supposition, qui n'en est que mieux éclairée. Si nous avions pu supposer cela *a priori*, nous aurions été plus promptement en état de trouver l'allure de notre isotherme. *A priori*, nous n'avons pas pu poser ce fait comme démontré, et nous avons dû prendre un chemin plus long pour atteindre notre but.

([1]) MAXWELL, *Phil. Mag.*, 19, p. 27.

Par la détermination des valeurs de b, nous sommes aussi en état de calculer, pour quelques corps, le diamètre d'une molécule, donc aussi, le volume absolu d'une molécule et, en même temps, le nombre de molécules comprises dans un espace donné. On a déjà essayé autrefois de déterminer ce nombre. *Stoney* (2), entre autres, arrive à ce résultat, d'ailleurs basé en partie sur une hypothèse de *Clausius*, que nous pouvons supposer que, dans les gaz permanents sous la pression d'une atmosphère, les molécules ne remplissent que la $\frac{1}{1000}$ partie de l'espace nommé. Mais *Clausius*, en parlant du volume des molécules, comprend huit fois le volume réel. *Stoney* évalue le nombre de molécules contenues dans un millimètre cube de gaz à 0° et 76 centimètres de pression, à un million élevé à la puissance 3, c'est-à-dire à 10^3.

A l'aide de la valeur 0,00000028 millimètre, trouvée pour s avec l'air, le volume d'une molécule supposée sphérique, est :

$$\frac{1}{6}\pi . 0{,}00000027^3 \text{ cmm}$$

et comme nous avons trouvé, pour le volume total de toutes les molécules présentes dans 1 centimètre :

$$\frac{0{,}001976}{4} = 0{,}00094 \text{ cmm}$$

le nombre en question sera exprimé par 3×10^{16}, environ la vingtième partie du nombre de *Stoney*. Nous devons admirer la sagacité qui a fait trouver, grâce au choix d'une hypothèse, un nombre presque du même ordre que celui que l'on déduit de nos calculs.

(1) *Phil. Mag.*, 36, p. 139.

La méthode de calcul de *Stoney* et la nôtre concordent dans une certaine mesure, mais elles diffèrent en ce que *Stoney* cherche d'abord à se faire une idée de la distance moyenne des molécules, sous les conditions susdites, et conclut de là au nombre, tandis que nous le tirions de la grandeur d'une molécule et du volume de l'ensemble. Réciproquement, nous pouvons maintenant déterminer facilement la valeur de la distance moyenne des molécules ; elle devient alors :

$$\frac{1}{\sqrt[3]{50\,000\,000\,000\,000\,000}}$$

ou presque 0,0000025. *Stoney* donne 0,00001.

La supposition de *Clausius* n'est donc pas confirmée entièrement ; nous avons vu que le volume moléculaire de l'air, pris huit fois, remplit la $\frac{1}{250}$ partie du volume total. Je n'ai pas besoin de rappeler que l'influence de ce volume considérable est détruite par celle contraire de l'attraction. *Clausius*, qui ne tenait pas compte de l'influence de l'attraction, devait donc aussi supposer le volume moléculaire trop petit.

Puisque, pour tous les gaz dans les mêmes conditions, le nombre de molécules contenues dans le même espace est le même, la distance que l'on vient de citer en dernier lieu, $25,10^{-7}$, constitue un résultat général. L'épaisseur même des molécules est différente, et l'on ne peut, par conséquent, prendre pour tous l'épaisseur égale au $\frac{1}{10}$ de la distance moléculaire, comme pour l'air. Pour l'hydrogène, elle n'est que de $\frac{1}{15}$.

Il ne sera donc jamais possible de réduire le volume de l'air à $\frac{1}{2000}$ de celui qu'il a, à la pression ordinaire d'une atmosphère. Pour l'hydrogène, ce volume limite sera $\frac{1}{3700}$ de celui qu'il occupe à une atmosphère de pression.

Le poids absolu d'un atome d'hydrogène est d'environ $20^{-24} mg$.

CHAPITRE XI

APPLICATION A LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

Nous allons d'abord démontrer par un exemple la valeur de nos considérations sur les gaz, appliquées à la théorie mécanique de la chaleur.

On a cru pendant longtemps que la dilatation d'un gaz se fait sans perte de chaleur, s'il n'y a pas de pression extérieure à vaincre. L'expérience bien connue de *Joule* l'avait constaté empiriquement, croyait-on. Cette manière de voir est aussi complètement d'accord avec la conviction dominante qu'il n'existe pas d'action moléculaire dans les gaz. Pourtant, il ne peut pas en être ainsi d'après les considérations présentées plus haut, même si le gaz est assez dilué pour que la distance moyenne des molécules elles-mêmes dépasse de beaucoup la plus grande valeur possible du rayon de la sphère d'action; il faut pourtant, d'après nos considérations, que la quantité d'énergie potentielle que possède un gaz diminue avec l'expansion. Il y a constamment des chocs

entre les molécules en mouvement, mais moins à l'état dilué qu'à l'état plus dense. Et, pendant le temps du rapprochement des molécules par le choc, une molécule étant au voisinage immédiat de l'autre, il se perd de l'énergie potentielle. Il suit de là que jusqu'à de très hauts degrés de condensation, la quantité d'énergie perdue sera proportionnelle à la densité. Cela devient immédiatement clair, lorsqu'on songe que, pour chaque particule, le nombre de chocs, dans un temps donné, pour le même corps et la même température, est proportionnel au nombre de molécules contenues dans l'unité de volume. A de plus hautes températures, le nombre de chocs est plus grand, il est vrai, à cause du mouvement plus rapide. L'intervalle de temps pendant lequel les molécules s'approchent les unes des autres a diminué dans la même mesure. On pourrait donc tirer de là, au moins approximativement, la conclusion que la quantité d'énergie potentielle est indépendante de la température. En admettant ceci, on comprendra aussi, facilement, que la dilatation d'un gaz qui n'a pas à surmonter une pression extérieure, doit avoir comme conséquence un refroidissement, puisqu'alors, dans le même temps, il y a moins d'énergie potentielle perdue, ou, en d'autres termes, que la dilatation élève l'énergie potentielle. Déjà, en 1854, *Joule* et *W. Thomson* ont fourni la démonstration expérimentale de la vérité de ce corollaire de notre théorie. D'après cela, on observe dans tous les gaz, excepté dans l'hydrogène, un refroidissement. Il y a lieu de s'étonner que ce fait n'ait pas depuis longtemps fait remarquer que, même dans les gaz dits permanents, on ne peut expliquer les phénomènes sans admettre une attraction moléculaire.

Le rôle principal, dans le calcul de l'énergie potentielle gagnée pendant la dilatation, est joué par notre constante a. C'est justement dans les gaz que nous voyons qu'elle provient de la force exercée au moment des chocs. Nous avons déjà fait précédemment la remarque que nous ne pouvons considérer cette force que comme existant à la surface de la masse gazeuse seulement, et nous pouvons alors trouver sans peine une expression du travail de cette force. La force elle-même se présente sous la forme $\frac{a}{v^2}$, et l'on peut, par suite, représenter l'énergie potentielle produite par l'augmentation du volume de v_1 jusqu'à v par :

$$\int_{v_1}^{v} \frac{a}{v^2}\, dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right)$$

Si l'on avait quelque scrupule à négliger les forces dans l'intérieur de la masse, on peut tranquillement les faire entrer dans les calculs, et l'on arrivera néanmoins au même résultat. Cela devient immédiatement évident, si nous supposons la masse gazeuse répartie par couches horizontales dans un vase cylindrique, à section droite constante.

La couche inférieure, supposée fixe pendant la dilatation, attire la deuxième ; celle-ci attire la troisième, etc.; ainsi toutes les couches s'éloignent les unes des autres pendant la dilatation, mais cette augmentation de la distance entre deux couches n'est, quel que soit n, que $\frac{1}{n}$ de l'élévation de la surface supérieure.

La somme de tous les travaux partiels sera donc juste aussi grande que si l'on n'avait tenu compte que de l'attraction de la couche supérieure, et si l'on avait considéré comme

chemin parcouru la longueur dont s'est déplacée cette couche.

Si l'on pouvait réaliser l'expérience dans un espace vide, le refroidissement du gaz devrait être égal à l'énergie potentielle :

$$a\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v}\right).$$

Mais la façon dont *Joule* et *Thomson* ont fait l'expérience rend le calcul un peu plus compliqué ; dans ce cas, un gaz traverse sous une haute pression p_1 une cloison poreuse et arrive dans un espace à pression constante p. Si v_1 est le volume primitif et v le volume sous la pression p, il y a un travail p_1v_1 exercé sur le gaz et, d'autre part, celui-ci a fourni un travail pv. Si pv est plus grand que p_1v_1, il y aura encore là, pour le gaz, une cause de refroidissement dont il faudra tenir compte.

En appelant t_1 la température correspondant au volume v_1 et t la température correspondant au volume v, en supposant $t_1 > t$, on peut poser les deux relations :

$$pv+\frac{a}{v}-bp-\frac{ab}{v^2}=(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha t)$$

et :

$$p_1v_1+\frac{a}{v_1}-bp_1-\frac{ab}{v_1^2}=(1+a)\,(1-b)\,(1+\alpha t_1),$$

La différence $pv-p_1v_1$ est presque exactement :

$$pv-p_1v_1=-(1+a)(1-b)\alpha(t_1-t)+\left(\frac{a}{1+\alpha t}-b\right)(p_1-p)\,(1).$$

(1) $pv-p_1v_1=-(1+a)(1-b)\alpha(t_1-t)+a\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v}\right)-b(p_1-p)-ab\left(\frac{1}{v_1^2}-\frac{1}{v^2}\right)$

$$(p_1-p)\left[-b+\frac{a}{p_1-p}\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v}\right)\left[1-b\left(\frac{1}{v_1}+\frac{1}{v}\right)\right]\right]$$

Cette quantité d'énergie potentielle gagnée, augmentée de la quantité gagnée à l'intérieur, doit être équivalente à la perte de chaleur du gaz dans le refroidissement.

Dans la dernière équation, l'unité de pression est la pression d'une atmosphère, et l'unité de volume, celui de l'unité de poids du gaz à 0° et sous cette pression. Pour exprimer le travail en kilogrammètres, nous devons multiplier l'expression pour l'air par $\frac{10334}{1,293}$. Ainsi, l'énergie potentielle totale gagnée devient égale à :

$$-\frac{10334}{1,293}(1+a)(1-b)\alpha(t_1-t)+\left(\frac{2a}{1+\alpha t}-b\right)\frac{10334}{1,293}(p_1-p)$$

kilogrammètres.

p_1 et p restent encore exprimés en atmosphères.

Le kilogramme de gaz s'est refroidi de $t_1 - t$; il a donc abandonné $c_1 (t_1 - t)$ calories, où c_1 représente la chaleur spécifique à volume constant. Nous arrivons ainsi à la formule approchée suivante :

$$\left(424c_1+\frac{10334}{1,293}(1+a)(1-b)\right)(t_1-t)=\left(\frac{2a}{1+\alpha t}-b\right)\frac{10334}{1,293}(p_1-p).$$

Or, d'après la théorie mécanique de la chaleur, le coefficient

supprimant le facteur $\times$ par ab.

$$\frac{1}{p_1-p}\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v}\right)=\frac{v-v_1}{p_1v_1v-pvv_1} \quad t_1 \text{ très voisin de } t$$

$$p^1v_1=pv=1+\alpha t$$

$$\frac{1}{p_1-p}\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v}\right)=\frac{v-v_1}{(1+\alpha t)(v-v_1)}=\frac{1}{1+\alpha t}$$

$$pv-p_1v_1=-(1+a)(1-b)\alpha(t_1-t)+p_1-p\left[-b+\frac{a}{1+\alpha t}\right].$$

de $(t_1 - t)$ est $424 \times c$, où c désigne la chaleur spécifique à pression constante, et avec $a = 0{,}002812$ et $b = 0{,}001976$ pour l'air et $c = 0{,}2377$, la dernière équation devient ($t = 17°$):

$$(424.\ 0{,}2377)\ (t_1 - t) = \frac{10334}{1{,}293} \cdot 0{,}00332\ (p_1 - p).$$

Si p_1 et p sont donnés en kilog. par mètre carré, cette équation devient, pour $p_0 = 10333$:

$$t_1 - t = 0{,}265\ \frac{p_1 - p}{p_0}$$

ou bien, p_1 et p restant exprimés en atmosphères :

$$(t_1 - t) = 0{,}265\ (p_1 - p).$$

Cette équation qui, à ma connaissance, a été établie ici par moi pour la première fois, est vérifiée de la façon la plus éclatante par l'expérience. En effet, pour le facteur qui est approximativement, d'après nos calculs, 0,265, *Joule* et *Thomson* trouvent, à des températures très peu différentes de 17°, les valeurs suivantes :

0,2502 0,2637 0,2429 0,2881 0,2606 0,2531 0,2565

A de plus hautes températures, ce facteur doit diminuer. Pour 90° nous trouverions 0,18. Joule et Thomson ont obtenu à cette température 0,206, mais aussi à de plus hautes pressions, où notre formule n'est plus suffisamment exacte.

En général, l'équation suivante est valable pour les différents gaz à des pressions pas trop élevées.

$$424c\ (t_1 - t) = \frac{10\,334}{1{,}293 \times d_0} \left\{ \frac{2a}{1 + \alpha t} - b \right\} \frac{p_1 - p}{p_0}.$$

Pour l'acide carbonique, où $a = 0{,}00874$, $b = 0{,}0023$, $d_0 = 1{,}525$ et $c_{18} = 0{,}192$, on obtient pour environ 18° :

$$t_1 - t = 0{,}9 \frac{p_1 - p}{p_0}.$$

A cette même température, *Joule* et *Thomson* ont trouvé un facteur plus grand, savoir 1,15. Cependant, il ne faisait pas écouler de l'acide carbonique dans une atmosphère d'acide carbonique, mais bien dans un tube en communication avec l'air atmosphérique. Pourtant, je ne trouve pas de raisons suffisantes pour expliquer cette grande différence. A 91,5°, ils ont trouvé 0,703, tandis que notre formule exige 0,64. Il est intéressant de rechercher si, dans les expériences bien connues de *Joule*, on pouvait s'attendre à un refroidissement assez considérable pour qu'il eût pu être observé calorimétriquement. *Joule* introduisait de l'air à 22 atmosphères dans un vase en cuivre d'environ 2,36 litres de capacité. La température était d'environ 15° et le poids de l'air par conséquent d'environ 0,064 kilogramme. Alors, en ouvrant un robinet, il faisait occuper à l'air un volume double. Nous avons ici, en réalité, une dilatation sans production de travail extérieur. Le refroidissement doit donc être entièrement attribué à la production d'énergie potentielle intérieure. D'après ce qui précède, nous pouvons calculer celle-ci d'après la formule :

$$\int^{v} a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} dv = a p_0 v_0^2 \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right),$$

v_0 étant le volume d'un kilogramme d'air sous la pression d'une atmosphère.

v_1 est ici le volume initial et $v = 2v_1$. Comme v est presque exactement égal à $\frac{1}{11} v_0 (1 + \alpha t)$ la valeur de l'énergie potentielle produite dans le cas de 1 kilogramme d'air sera environ :

$$\frac{11.ap_0v_0}{1 + \alpha t} = \frac{11.0{,}002\,812.10\,334}{1{,}293.1{,}055} = 234 \text{ kilogrammètres}$$

L'énergie totale produite pendant l'expérience était donc d'environ 15 kilogrammètres (1), ou, en d'autres termes, il y avait eu absorption d'une quantité de chaleur égale à 0,035 calories.

Le calorimètre contenait environ 8 kilogrammes d'eau, et, en supposant que le nombre trouvé de calories ne soit emprunté qu'à l'eau, le refroidissement ne pourrait être de plus de 0,0045°, nombre qui doit être encoreconsidérablement diminué, si l'on tient compte de la valeur en eau des récipients. Or *Joule* donne comme plus petite variation de température qu'il ait pu observer à son thermomètre $\frac{1}{200}$ de degré de Fahrenheit ou environ 0,003° centigrade ; de sorte que, malgré la grande exactitude de ses observations, il ne faut pas s'étonner de ce que cette variation lui ait échappé. S'il avait pris de l'acide carbonique, il aurait probablement pu observer le refroidissement.

Il est facile de voir que le refroidissement obtenu pour différents gaz, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnel à la valeur a pour ces gaz respectifs. Le produit p_0v_0

(1) 234 kilogrammètres correspondent à 1 kilogramme d'air et pour 0,064 on aura $0{,}064 \times 234 = 15$ kilogrammètres.

est, pour différents gaz, rarement proportionnel à la densité ; mais, comme pour le même volume du vase, le poids du gaz qui est contenu est proportionnel à la densité, ces influences se détruisent. Avec l'acide carbonique, le calorimètre se refroidirait d'au moins 0,01°.

De tout cela, résulte l'inexactitude de la proposition énoncée en 1845 par *Joule*(1) : « Aucune variation de température n'a lieu lorsqu'on fait détendre de l'air de façon qu'il ne développe pas de force mécanique. »

Ceci n'amoindrit en rien les services rendus par *Joule*. Comme nous l'avons déjà rappelé, lui-même a, peu après, démontré que sa proposition n'était pas absolument exacte. On peut même considérer comme une circonstance heureuse que Joule n'ait pas d'abord trouvé de refroidissement.

Peut-être les partisans de la notion de « chaleur latente » se seraient-ils moins facilement convertis à une idée plus juste, si on n'avait pu opposer au refroidissement subi par un gaz produisant un travail extérieur un manque absolu de refroidissement dans le cas où il n'y a pas de travail extérieur.

Toutefois, nous devons regretter que, malgré toute la valeur que la proposition avait en son temps, on ait si peu remarqué que *Joule* lui-même a démontré plus tard l'inexactitude de sa loi. On parle encore maintenant de gaz parfaits ; il est vrai qu'on les nomme gaz idéaux, mais l'on procède comme si les gaz et les vapeurs existant dans la nature s'y trouvaient dans cet état idéal, et, au lieu de répondre à des questions posées par la nature, on se voit obligé de résoudre des problèmes que l'on s'est posé soi-même. Assurément, c'est

(1) JOULE, *L'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 68, 1872.

un avantage pour les lois de la théorie mécanique de la chaleur, précisément parce qu'elles ne reposent sur aucune hypothèse relative à la composition des corps, de contenir des vérités irréfutables. Mais, si l'on se laissait aller à négliger des recherches plus approfondies sur la nature des corps, par crainte de sortir du cercle de vérités incontestables, on se fermerait volontairement la voie vers de nouvelles vérités.

La dilatation d'un gaz, comme dans l'expérience de *Joule*, a donc pour conséquence un refroidissement, que l'on ne peut que difficilement observer au calorimètre, mais qui, cependant, est assez grand pour être constaté par d'autres méthodes. Le gaz, quand il ne reçoit pas de chaleur du dehors, se refroidit d'un certain nombre de degrés, que l'on ne saurait négliger. Comme nous l'avons trouvé, il y a dans l'expérience de Joule une perte de 0,035 calorie. Si l'on admet que ces calories aient été empruntées à la masse gazeuse, il faut que le gaz se soit refroidi de $\frac{0{,}035}{0{,}064 \times 0{,}083^{\circ}}$, soit environ 3° Celsius. D'une manière générale, on trouve ce nombre de degrés par la formule :

$$c_1 \delta_1 = \mathrm{A} a p_0 v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_1}{v} \right).$$

δ_1 représente ici le nombre de degrés ; c_1 la chaleur spécifique à volume constant, A l'équivalent calorifique de l'unité de travail ; les autres quantités s ont des significations vues antérieurement. En comparant ce nombre de degrés avec le refroidissement produit dans la méthode d'expérience de *Joule* et *Thomson*, refroidissement qui est exprimé approximativement en degrés par l'équation suivante, où c est la

chaleur spécifique à pression constante :

$$c\delta = Ap_0v_0\left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_0}{v}\right)(2a - b),$$

nous voyons que, pour que $v = v_1$, il faut que :

$$\frac{c_1\delta_1}{c\delta} = \frac{a}{2a - b}$$

ou :

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{a}{2a - b}\cdot\frac{c}{c_1}.$$

Pour l'air, δ_1 est donc un peu plus grand que δ, tandis que pour l'acide carbonique, $\delta_1 < \delta$.

Jusqu'ici, nous prenions pour la détermination de la chaleur à pression constante, la valeur :

$$c = c_1 + Ap_0v_0(1 + a)(1 - b)\alpha.$$

Mais la valeur ainsi définie n'est pas absolument exacte, comme cela résulte de ce qui suit.

En effet, la quantité de chaleur nécessaire pour l'échauffement d'un gaz à pression extérieure constante se divise en trois parties. D'abord, la chaleur nécessaire à l'augmentation de la force vive ; ensuite, celle qui est nécessaire pour produire une nouvelle énergie potentielle extérieure, et finalement, celle requise par la création de l'énergie potentielle intérieure. Nous appelons la première partie c_1dt ; la deuxième, $Apdv$; et la troisième, $Aa\,p_0\frac{v_0^2}{v^2}\,dv$.

Par conséquent :

$$cdt = c_1dt + A\left(p + ap_0\frac{v_0^2}{v^2}\right)dv.$$

Pour une valeur de p constante, $\frac{dv}{dt}$ est égal à

$$\frac{p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha}{\left(p + ap_0 \frac{{v_0}^2}{v^2}\right) - 2ap_0 \frac{{v_0}^2}{v^2} \frac{v - bv_0}{v}} \quad (1)$$

et par conséquent à :

$$\left(p + ap_0 \frac{{v_0}^2}{v^2}\right) \frac{dv}{dt},$$

c'est-à-dire approximativement :

$$\left(p + ap_0 \frac{{v_0}^2}{v^2}\right) \cdot \frac{dv}{dt} = p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{{v_0}^2}{v^2}\right)^2,$$

ou :

$$c - c_1 = \mathrm{A}\alpha p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{{v_0}^2}{v^2}\right)^2.$$

Si la pression constante est comme d'ordinaire p_0 et que l'on pose $v = v_0 (1 + \alpha t)$, on a :

$$c - c_1 = \mathrm{A}\alpha p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \left\{1 + \frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2}\right\}^2.$$

(1) La différentiation de l'équation de l'état donne $\frac{dv}{dt}$; et, en prenant comme unité la pression en kilos par mètre carré et le volume en mètres cubes :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\alpha (1 + a)(1 - b)}{p + \frac{a}{v^2} - \left(\frac{v - b}{v}\right) \frac{2a}{v}}$$

après le changement d'unité :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\alpha}{\left(p + a \frac{p_0 {v_0}^2}{v^2}\right) - \left(\frac{v - bv_0}{v}\right) \left(\frac{2ap_0 {v_0}^2}{v^2}\right)}$$

Comme c'est dans la force vive du mouvement que nous avons trouvé notre mesure de la température, nous ne sommes sûrs que c_t est constant, que si les molécules forment des systèmes parfaitement invariables. Si c_t n'est pas constant, on a :

$$\frac{\int c dt}{t} = \frac{\int c_t dt}{t} + \mathrm{A} p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)\left(1 + \frac{2a}{1 + \alpha_v t}\right) \text{ (1)}.$$

La valeur déjà rencontrée précédemment :

$$p_0 v_0 (1 + a)(1 - b)$$

est la valeur limite du produit de la pression et du volume auxquels peut être amené, par raréfaction progressive, 1 kilogramme de gaz à 0°, comme se déduit de notre équation :

$$pv = (1 + a)(1 - b) p_0 v_0 - a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} + b v_0 p + ab \frac{p_0 v_0^3}{v^2} \text{ (2)}$$

pour $v = \infty$ et $p = 0$.

Si nous cherchons le rapport d'un élément de travail intérieur à un autre de travail extérieur pendant la dilatation du gaz, il nous est donné par l'expression : $a \frac{p_0 v_0^2}{v^2}$ qui, en appelant α_v le coefficient de dilatation, et v_0' le volume de gaz à 0°, sous la pression p, à laquelle se produit le travail, peut s'écrire :

$$\frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2} \frac{v_0}{v_0'}.$$

(1) En négligeant le terme a^2.

(2) Equation fondamentale où les pressions sont exprimées en kilogrammes par mètre carré et les volumes en mètres cubes.

Si la pression reste constante pendant la dilatation, v_0^1 ne changera pas pour les différents rapports des quantités de travail élémentaire, mais t changera. Pour trouver la valeur moyenne du rapport entre 0° et $t°$, on doit chercher précisément la valeur moyenne de : $\frac{1}{(1+\alpha_v t)^2}$.

Cette valeur est approximativement $\frac{1}{(1+\alpha_v t)}$.

En conséquence, le rapport entre le travail intérieur et le travail extérieur est : $\frac{a}{1+\alpha_v t}\frac{v_0}{v_1}$. Si la dilatation se fait sous la pression d'une atmosphère, le rapport en question est : $\frac{a}{1+\alpha_v t}$.

Cela fait pour l'air entre 0 et 100°, environ 0,002 ; pour l'acide carbonique, 0,0064. La valeur du rapport des travaux élémentaires à 15° et sous la pression 1 atmosphère, donne pour l'air 0,0025, et pour l'acide carbonique, 0,0079. Dans la *Théorie mécanique de la chaleur* de *Verdet*, p. 102, ces derniers rapports sont estimés, d'après les observations de *Joule* et *Thomson*, à 0,0020 et 0,0080.

La concordance incomplète des valeurs trouvées théoriquement pour l'air, et de celles calculées par *Verdet*, peut être attribuée aux nombreuses conditions que *Verdet* néglige dans ses calculs Pour ce qui concerne spécialement l'acide carbonique, nous avons montré déjà plus haut que notre refroidissement calculé dans le cas de l'acide carbonique ne coïncide pas avec celui observé par *Joule* et *Thomson*. Mais la complète coïncidence dans le cas de l'air me garantit, j'imagine, l'exactitude des considérations présentées plus haut.

A la pression d'une atmosphère, le rapport des deux travaux est, même pour l'acide carbonique, encore petit. Il suit toutefois de l'équation approchée

$$V = \frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2} \frac{v_1}{v_0^1},$$

qu'à des pressions élevées ce rapport doit être presque proportionnel à la pression.

La définition donnée par nous pour la température absolue n'est pas la seule existante. Nous la prenions proportionnelle à la force vive du mouvement progressif, et nous déduisions de l'équation de l'isotherme, qu'en réalité elle est donnée par la tension d'une quantité déterminée de gaz sous un volume constant, sans tenir compte de la densité. Nous trouvions, en particulier, l'augmentation de la température directement proportionnelle à l'augmentation de tension. D'où, concordance dans la marche de tous les thermomètres à gaz.

Thomson (1) donne une autre définition de la température absolue. Il prend la marche inverse de la fonction de Carnot, en considérant la température d'un corps comme proportionnelle à la quantité de chaleur cédée ou reçue, lorsque ce corps se dilate ou se contracte à température constante, suivant un cycle reversible. Mais, quoique *Thomson* pense que la température absolue ainsi déterminée soit différente de celle d'un thermomètre à gaz à volume constant, nous pouvons facilement montrer que les deux définitions, si différentes en apparence, reviennent au même. Soit dQ la quantité de chaleur qu'un gaz transforme en travail, et

(1) *Phil. Trans.*, p. 351, 1855.

qu'il doit, par conséquent, recevoir de l'extérieur, lorsque le volume augmente de dv, à température constante, d'après notre définition; on a alors, puisqu'il faut effectuer aussi bien du travail extérieur que du travail intérieur :

$$dQ + A\left\{p + ap_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right\} dv.$$

Si le cycle est réversible, p est en même temps la pression du gaz, mais alors nous pouvons aussi, d'après l'équation de l'isotherme, remplacer $p + ap_0 \frac{v_0^2}{v^2}$ par :

$$p_0 v_0 \frac{(1 + a)(1 - b)}{(v - bv_0)}(1 + \alpha t)$$

et par conséquent :

$$dQ = \frac{Ap_0 v_0 (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)}{1} \frac{dv}{v - bv_0}.$$

De là résulte qu'à volume initial égal, et pour une même variation de volume, dQ est proportionnel à $(1 + \alpha t)$, on a la température absolue d'après notre définition. On aura alors $\int \frac{dQ}{1 + \alpha t} = 0$ pour un cycle fermé, et, même, ce résultat est indépendant de la forme particulière que nous trouvons pour le travail intérieur.

Nous allons, maintenant encore, traiter par notre théorie le problème connu de la dilatation d'un gaz sans perte ni gain de chaleur. L'équation :

$$c_1 dt + A\left(p + ap_0 \frac{v_0^2}{v^2}\right) dv = 0$$

nous donnera la relation cherchée.

En substituant la valeur :

$$p + ap_0 \frac{v_0^2}{v^2} = \frac{(1 + a)(1 - b) p_0 v_0 (1 + \alpha t)}{v - bv_0},$$

on obtient :

$$\frac{c_1 \alpha dt}{1 + \alpha t} + \mathrm{A} p_0 v_0 \alpha (1 + a)(1 - b) \frac{dv}{v - bv_0} = 0,$$

ou, par intégration :

$$c_1 l \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} = - \mathrm{A}\, p_0 a_0 \alpha (1 + a)(1 - b)\, l \frac{v_1 - bv_0}{v_2 - bv_0}.$$

Si nous appelons c_2 la valeur limite de la chaleur spécifique c à pression constante, pour $v = \infty$, nous avons :

$$c_2 = c_1 + \mathrm{A} p_0 v_0 \alpha (1 + a)(1 - b)$$

et par conséquent :

$$c_1 l \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} = - (c_2 - c_1)\, l \frac{v_1 - bv_0}{v_2 - bv_0}$$

ou :

$$\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} = \left(\frac{v_2 - bv_0}{v_1 - bv_0} \right)^{\frac{c_2}{c_1} - 1}$$

Cette équation peut être mise sous la forme :

$$\frac{v_2 - bv_0}{v_1 - bv_0}^{\frac{c_1}{c_2}} = \frac{\frac{1 + \alpha t_1}{v_1 - bv_0}}{\frac{1 + \alpha t_2}{v_2 - bv_0}} = \frac{p_1 + ap_0 \frac{v_0^2}{v_1^2}}{p_2 + ap_0 \frac{v_0^2}{v_2^2}}.$$

D'où suit pour l'équation de la courbe adiabatique :

$$(v - bv_0)^{\frac{c_1}{c_2}} \left(p + ap_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right) = \text{const.}$$

Si b et a sont nuls, cette équation devient la formule de Poisson.

CHAPITRE XII[1]

PROPRIÉTÉS COMMUNES DES COURBES NORMALES DE LA VAPEUR SATURÉE ET DU LIQUIDE POUR DIFFÉRENTS CORPS ET INDICATIONS CONCERNANT LA FORME DE CES COURBES DANS LE CAS DE MÉLANGES

D'après les considérations vues précédemment, chaque isotherme d'un corps possède, au-dessous de la température critique, deux points que l'on peut considérer comme les limites jusqu'où le corps peut remplir, d'une façon homogène, l'espace qui lui est assigné. La position de ces points dépend de diverses circonstances, de la nature des parois, de la forme du vase, etc. Considérons provisoirement comme les plus importantes des positions possibles, celles qui indiquent le volume de la vapeur saturée et du liquide, à condition qu'il soit possible de passer d'un volume à l'autre sans variation de pression. Dans ce cas, ainsi que l'ont montré Maxwell, en 1875, et Clausius, en 1879, les points sont situés à la hauteur qui peut être regardée comme la moyenne entre les hauteurs des points de la courbe théorique, situés au-dessus de l'axe des abscisses.

(1) Le douzième et treizième chapitre contiennent les mémoires de l'auteur parus récemment sous les titres donnés en tête de ces chapitres (Amsterdam, 1880, *Herausgegeben von der K. Akad. van Wetensch.*). Dr F. Roth.

En prenant, comme d'habitude, l'origine des coordonnées à gauche, on a, à droite, la série des points qui indiquent le volume et la pression de la vapeur saturée (II, *fig.* 3). La température croissant, la pression augmente, le volume diminue. A une certaine hauteur, la courbe présente un point d'inflexion, et le point maximum est atteint dans les environs du point critique.

En ce point, la courbe se relie avec la série de points qui indiquent le volume du liquide sous la pression de la vapeur saturée. Cette dernière est une partie de la courbe, qui, tout d'abord lentement, puis ensuite très rapidement, descend vers le bas et n'occupe dans le champ du dessin qu'une faible étendue, puisque le volume de liquide le plus grand possible, est à peine plus grand que le plus petit possible.

On n'a pas encore trouvé une équation pour cette courbe. Depuis longtemps, j'ai regardé comme très vraisemblable que, pour les corps qui ne sont pas soumis à des conditions particulières, telles que la dissociation, chez lesquels, par conséquent, les molécules se meuvent indépendamment les unes des autres, cette courbe devrait, pour tous les corps, correspondre à la même équation, abstraction faite des constantes qui y entrent. D'ailleurs, ces constantes ne pourraient être que celles que nous avons désignées par a et b.

A différentes reprises, j'ai essayé, en partant de l'équation :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t)$$

et en tenant compte de la loi précitée de *Maxwell* et *Clausius*, d'établir l'équation pour la courbe de la vapeur saturée et du liquide, courbe que, pour abréger, j'appellerai, à partir de maintenant, la « courbe limite ».

Je l'ai fait, pour la première fois, après avoir pris connaissance de la surface thermodynamique de *Gibbs* (1). Dans cette surface, ce sont le volume, l'énergie et l'entropie, qui ont été choisis comme coordonnées; elle donne la courbe, ici considérée, comme étant le lieu géométrique des points dont le plan tangent touche encore la surface en un deuxième point. Mais je vis bientôt qu'en s'aidant de cette surface les calculs ne devenaient pas plus simples, attendu qu'en introduisant des simplifications, on est précisément conduit aux mêmes opérations que celles qui résultent de la loi de Clausius et Maxwell.

La longueur du calcul et la complication de l'équation ne sont pas les seuls motifs qui m'empêchèrent de publier mes résultats, mais ce fut aussi la réflexion suivante: notre précédente équation n'est valable que pour des volumes $> 2b$. Or, en appliquant la loi de *Maxwell-Clausius*, le résultat ne sera même bon que pour une petite partie de la ligne en question, et cela, dans le voisinage du point culminant. De plus, les observations les plus exactes sur les vapeurs saturées ont précisément été faites à des pressions très éloignées du point culminant. A mon avis, par conséquent, les matériaux d'une comparaison étaient insuffisants.

Mon opinion est restée la même en ce qui concerne l'équation de la courbe. Mais j'ai pu trouver, pour la comparaison réciproque des courbes de différents corps, un calcul qui, s'il n'est valable avec certitude que pour les points au voisinage du point de culmination, s'applique très probablement dans toute l'étendue de ces courbes.

(1) *Transactions of the Academy of sciences of Connecticut*, vol. II.

On déduit de l'équation :

$$(1) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t)$$

pour les éléments du point critique (comp. p. 133) :

$$\text{pression critique } p_1 = a : 27\, b^2$$
$$\text{volume critique } v_1 = 3\, b$$
$$\text{température critique } 1 + \alpha t_1 = \frac{8}{27}\frac{a}{b\mathrm{R}}.$$

En posant :

$$p = \varepsilon p_1 \qquad v = n v_1 \qquad 1 + \alpha t = m\,(1 + \alpha t_1),$$

(1) devient :

$$(2) \qquad \left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8\, m.$$

En exprimant donc la pression en parties de la pression critique, le volume en parties du volume critique, et la température absolue en parties de la température critique absolue, l'isotherme est la même pour tous les corps.

Ce qui est propre au corps, le « spécifique », disparaît donc. Je passe ici de nombreuses conséquences. Je ne fais que rappeler ici la particularité que, au point critique, le produit de la pression par le volume doit toujours être la même fraction de celui qui résulte de la loi de *Boyle-Gay-Lussac* [1].

J'appellerai isotherme « réduite », la courbe représentée

[1] Au point critique $pv = \frac{3}{8}(1 + \alpha t)$.

par (2). Alors, si on y applique la loi de *Maxwell-Clausius*, on doit naturellement trouver pour tous les corps les mêmes points d'intersection, et ceux-ci doivent fournir une courbe limite « réduite », dont on peut facilement déduire la courbe pour chaque corps.

D'après la loi de *Maxwell-Clausius*, on peut écrire, en appelant γ le volume de la vapeur saturée, v celui du liquide, l'équation suivante :

$$p\,(\gamma - v) = \int_v^\gamma p\,dv$$

ou :

$$p\,(\gamma - v) = \mathrm{R}\,(1 + \alpha t)\,l.\,\frac{\gamma - b}{v - b} + \frac{a}{\gamma} - \frac{a}{v}\,(^1).$$

En introduisant ici encore :

$$p = \varepsilon p_1, \qquad 1 + \alpha t = m\,(1 = \alpha t_1), \qquad \gamma = n_3 v_1 \text{ et } v = n_1 v_1,$$

on arrive à :

$$\left(\varepsilon + \frac{2}{n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3}\,m\,l\,\frac{3\,n_3 - 1}{3\,n_1 - 1}.$$

En y ajoutant les équations :

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{{n_1}^2}\right)(3n_1 - 1) = 8\,m$$
$$\left(\varepsilon + \frac{3}{{n_3}^2}\right)(3n_3 - 1) = 8\,m$$

on peut facilement, par élimination, établir une relation entre ε et m. Exprimons-la par :

$$\varepsilon = \varphi\,(m),$$

(1) p est déduit de l'équation d'état.

la forme de cette fonction est indépendante de la nature du corps, ou, en d'autres termes :

Si, pour différents corps, *la température absolue est la même fraction de la température critique absolue, la pression de la vapeur saturée est aussi, pour eux, la même fraction de la pression critique.*

En éliminant n_1 et ε, on obtient une relation entre m et n_3 et l'on peut, d'une manière analogue, obtenir une relation entre m et n_3 en éliminant m et n_1. L'équation :

$$n = \psi(m)$$

doit avoir alors au moins deux valeurs pour n, et posséder la même forme pour tous les corps. D'où le second théorème :

Si, pour différents corps, *la température absolue est la même fraction de la température critique absolue, le volume, tant de la vapeur saturée que du liquide, est la même fraction du volume critique.*

Une relation analogue doit avoir lieu pour $n_3 - n_1$. Si :

$$n_3 = \psi_3(m) \text{ et } n_1 = \psi_1(m)$$

il faut que :

$$n_3 - n_1 = \psi_2(m).$$

De la même manière, on arrive aussi à :

$$n = \xi(\varepsilon).$$

Le résultat peut s'exprimer géométriquement ainsi :

Lorsqu'on a construit la courbe limite pour différents

corps, en prenant pression et volume de façon que les points culminants coïncident, les courbes coïncident entièrement.

Clausius (1) a apporté à l'équation (1) une modification qui conduit à l'équation suivante :

$$(4) \qquad \left(p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right)(v - b) = RT.$$

Sans m'appesantir sur les objections que j'ai à faire contre cettetransformation, je vais démontrer que cette formule mène exactement aux résultats que je viens d'obtenir.

En posant $v + \beta = v'$ on obtient :

$$\left(p + \frac{a}{Tv'^2}\right)[v' - (b + \beta)] = RT.$$

En désignant encore p_1, v_1, T_1, la pression, le volume et la température absolue critiques, on a :

$$p_1 = \frac{a}{27T_1(b+\beta)^2}; \quad v_1 = 3b + 3\beta; \quad T_1 = \frac{8}{27}\frac{a}{(b+\beta)R}.$$

En posant de plus :

$$p = \varepsilon p_1, \qquad T = mT_1, \qquad v = n(v_1 + \beta) - \beta,$$

(4) devient :

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn^2}\right)(3n - 1) = 8m.$$

L'application de la loi de Maxwell-Clausius donne ici la relation :

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_1n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3}ml\frac{3n_3 - 1}{3n_1 - 1}.$$

(1) *Wied. Ann.*, 9, p. 337, 1880.

En ayant égard à :

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_3^2}\right)(3n_3 - 1) = 8m$$
$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_1^2}\right)(3n_1 - 1) = 8m$$

on a encore les lois précédentes $\varepsilon = \varphi'(m)$ et aussi :

$$n_3 = \psi_3(m), \qquad n_1 = \psi_1(m), \qquad n_3 - n_1 = \psi_2(m).$$

Enfin comme on a :

$$n_3 - n_1 = \frac{\gamma - v}{3(b + \beta)} = \psi_2(m),$$

l'équation de Clausius conduit à cette conclusion qu'en exprimant le volume en parties de $b + \beta$, la pression, en parties de la pression critique, la température, en parties de la température critique, alors, les courbes limites réduites de tous les corps sont congruentes, sans avoir besoin cependant de coïncider.

Clausius propose sa formule comme valable pour tous les volumes, par conséquent aussi, pour les parties de la courbe limite qui sont éloignées du point culminant. Mais la vérification par l'expérience n'est pas le moins du monde une preuve sûre de la justesse de la transformation.

Dans tous les cas, puisque déjà deux équations différentes pour l'isotherme conduisent à des lois de même nature pour la courbe limite, on peut s'attendre à ce que, même pour des valeurs variables de b, tant que ceci, d'après nos considérations, doit être admis pour des volumes au-dessous de $2b$, les mêmes lois doivent exister pour la vapeur saturée, pourvu que la variation pour les différents corps ait lieu de la même façon.

Les moyens de démontrer que dans l'équation :

$$\varepsilon = \varphi\,(m),$$

φ a la même forme pour tous les corps, sont très nombreux. On peut, pour cela, se servir de tous les corps dont la pression et la température critique sont connues, et pour lesquels on a des observations relatives aux tensions de vapeur.

Il en est ainsi de l'acide carbonique, de l'éther, de l'acide chlorhydrique, de l'éthylène, du sulfure de carbone, de l'acide sulfureux et autres. J'ai cru devoir exclure l'alcool, parce que les données du point critique présentent de si grands écarts que les observateurs ont évidemment expérimenté avec des corps différents. C'est ainsi que *Cagniard de la Tour* donne $p_1 = 119$, $T_1 = 532°$, et *Sajotschewsky* (1) $p_1 = 62{,}1$, $T_1 = 507{,}3°$. Les écarts peuvent être dus à des teneurs d'eau différentes.

Mais, même pour les autres corps pour lesquels les observations donnent de meilleurs résultats, il ne faut pas oublier que, avant tout, la pression critique n'est connue avec précision pour aucun corps, non seulement parce que la plus petite proportion de matière étrangère cause au point critique une grande variation de pression, mais encore parce que cette pression n'a été déterminée qu'approximativement, puisqu'elle a été calculée d'après la loi de Boyle au moyen du volume d'un gaz permanent.

On peut donc à peine s'attendre à trouver une complète coïncidence dans les tableaux suivants. Toutefois, celle-ci est encore assez grande pour que l'on doive regarder la loi établie, sinon comme rigoureusement valable, au moins comme déterminant approximativement la courbe de la vapeur.

(1) SUPPL., 3, p. 741, 1879.

Je fais d'abord une comparaison entre l'éther et SO^2, deux corps de composition très différente. Les pressions critiques sont aussi très différentes. Les données nécessaires sont empruntées aux observations de *Sajotschewsky*. Elles donnent les tensions de vapeur de 10° en 10°, et quelques valeurs sont déterminées par interpolation.

$$\overset{SO^2}{p_1 = 78{,}9,\quad T_1 = 428{,}4^\circ} \qquad \overset{\text{éther}}{p_1 = 36{,}9,\quad T_1 = 463^\circ}$$

Par exemple, *Sajotschewsky* donne pour SO^2 $t = 150°$, $p = 71{,}45$.

Pour l'éther, il correspond à la même valeur de ε une pression de 33,45, et, d'après le tableau, l'éther a cette tension à 183°,3. Donc :

$$m \text{ (pour } SO^2) = \frac{273 + 150}{428{,}4} = 0{,}987$$

$$m \text{ (pour l'éther)} = \frac{273 + 183{,}3}{463} = 0{,}986.$$

p		m. 103	
SO^2	éther	SO^2	éther
60	28,4	964	963
49,97	23,4	941	940
41,56	19,4	918	918
33,95	15,9	894	895
27,82	13,0	871	872
22,47	10,5	848	849
18,09	8,46	825	828
14,31	6,69	801	807
11,09	5,18	777	784
8,43	3,94	754	762

La comparaison ne peut être poussée plus loin, parce que les observations de *Sajotschewsky* s'arrêtent ici. Si nous voulions nous en servir pour calculer la température à laquelle l'éther a la pression de 3,94 atmosphères, on trouverait 76°, tandis que l'observation donne 79° environ.

Si l'on considère que, dans toutes les observations, la pression n'a pas été calculée directement, mais a été déduite du changement de volume d'un gaz, on peut conclure assurément à la valabilité, sinon absolue, au moins très approchée, de la loi.

La meilleure manière de la démontrer, consiste à calculer pour chaque corps, au moyen des valeurs de ε celles de m ; pour quelques-uns, ce calcul est fait dans les tableaux suivants. Toutes les valeurs de ε et de m sont multipliées par 10^3.

1° Ether [1] ($p_1 = 36,9$ $T_1 = 463$)

ε_1	ε_2	m	ε_1	ε_2	m
—	1	1	139	139	784
—	865	978	108	108	763
—	726	957	82	82	741
—	605	935	61,5	61,5	719
—	505	913	45,1	—	697
—	418	892	32,3	—	676
—	344	870	22,6	—	654
275	282	848	15,4	—	633
222	226	827	10,2	—	611
177	178	806	6,6	—	590

2° Acide sulfureux, chlorure d'éthyle ($p = 52,6, T_1 = 455,6$

[1] ε_1 est calculé d'après *Regnault*, ε_2 d'après *Sajotschewsky*.

d'après *Sajotschewsky*), acide carbonique

($p_1 = 72$, $T_1 = 303{,}9$ d'après *Andrews*).

SO^2		CHLORURE D'ÉTHYLE		CO^2			
ε (1)	m	ε (2)	m	ε	m	ε	m
104,7	754	(1)	(1)	(1)	(1)	269	832
77,8	731	800	972	822[3]	969	510[5]	895
57,2	708	681	950	669	941	421	876
41,0	684	574	928	893[4]	981	367	858
28,7	661	480	906	795	964	312	840
18,4	637	398	884	622	931	266	821
12,7	614	330	862	479	898	223	803
8,0	591	282	840	362	865	185	786

Les nombres des différents observateurs diffèrent assez pour que l'on ne puisse pas encore en conclure que la loi n'est qu'approchée.

Il résulte, par exemple, des données de *Regnault* pour $\varepsilon = 0{,}269$, $m = 0{,}832$, et d'après *Faraday*, pour une valeur de ε qui est presque exactement la même, on a $m = 0{,}821$.

Cette loi présente aussi une importance pratique : c'est ce qui résulte déjà de ce fait qu'elle permet de calculer la température à laquelle une vapeur possède une tension déterminée.

Calculons, par exemple, le point d'ébullition de CO^2 sous la pression d'une atmosphère, en supposant acquises les

(1) Calculé d'après REGNAULT (2), d'après SAJOTSCHEWSKY (3), de 3.4 d'après ANDREWS (4), de 4-5 d'après REGNAULT (5), à partir de 5 d'après FARADAY.

observations sur la vapeur d'éther. Nous devons alors examiner à quel p la quantité ε a la même valeur pour l'éther que l'acide carbonique pour $p = 1$. Cela a lieu à une pression de 384 mm. La température est alors d'environ 16,9° et, par conséquent, $m = 0{,}625$. Le produit $0{,}625 \times 303{,}9$ donne alors la température absolue. Nous trouvons $t = -83°$. *Faraday* observe $p = 1{,}2$ à $t = -79°$. Or, comme $p = 1{,}8$, $t = -73{,}3°$, il résulte l'observation $t = -81°$ pour $p = 1$.

On peut aussi appliquer la formule au calcul de la pression et du volume critiques, dès que l'on a des observations pour les tensions de vapeur. Ainsi, la température critique de l'eau n'est connue qu'approximativement, et l'on sait seulement de la pression critique, qu'elle doit être passablement élevée. Si l'on admet pour la température critique $410 + 273$, on n'a qu'à comparer les tensions de vapeurs pour des fractions déterminées de 683°, avec les tensions de vapeur de l'éther, par exemple, pour les mêmes fractions de 463°.

Si la température critique de l'eau est bien choisie (1), il faut qu'il existe toujours le même rapport entre les tensions de vapeur des deux corps, à savoir, le même qui existe entre les pressions critiques.

(1) O. Strauss, *Société physico-chimique russe*, p. 510-517. Température critique et pression critique de l'eau d'après la formule de M. Van der Waals. 370° avec erreur + 5 et 195^{atm},5.

Cailletet, Collardeau, *Ann. Ph. Chim.*, 6^{e} série, t. XVIII, oct. 1889. Point critique de l'eau, 365° ; pression critique, 200^{atm},5.

Batelli, *Mémoires de l'Académie royale de Turin* (t. XL, 1890), donne pour l'eau $t = 364{,}3$, $p = 194°{,}61$, $v = 4{,}812$ c. pour 1 gramme d'eau.

Voici une série de températures correspondantes :

Pour l'éther, $t =$	0	10	20	30	40	50
Pour l'eau, $t =$	128	142,7	157,4	172,1	186,8	201,5

et les tensions de vapeur en millimètres :

Pour l'éther,	184	286	432	634	907	1264
Pour l'eau,	1 920	2 917	4 330	6 250	8 800	12050

D'où les rapports :

10,3 10,2 10 9,8 9,6

Ils ne restent pas égaux, mais décroissent régulièrement, et la température critique de l'eau est probablement prise trop haute. Si on la prend égale à 390°, les rapports deviennent :

7,63 7,6 7,5 7,52 7,55

et avec la valeur 7,55 : la pression critique de l'eau est, 7,55° 36,9 = 278 atmosphères. Mais ce nombre ne peut être regardé que comme une indication pour la hauteur approchée du point critique, puisque nous ne sommes pas certains que notre loi soit absolument exacte à une distance un peu grande du point culminant de la courbe limite.

Examinons aussi maintenant, jusqu'à quel point l'équation

$$n_3 - n_1 = \psi_2 (m)$$

est vérifiée par l'observation. Dans ce but, donnons-lui d'abord une autre forme, et écrivons :

$$\frac{V - v}{v_1} = \psi_2 (m),$$

où V désigne le volume de la vapeur, v, celui du liquide. En prenant comme unité de poids le kilogramme, $V - v$ est ordinairement désigné par u. v_1 est égal à $3b$. Alors, l'unité de volume est le volume qu'occupe le corps à 0° sous la pression de 1 atmosphère. Soit σ ce volume, alors :

$$\frac{u}{3b\sigma} = \psi_2 (m).$$

σ est inversement proportionnel au poids moléculaire μ, et par conséquent :

$$\frac{u\mu}{b} = f (m) = \mathrm{F} (\varepsilon).$$

Ce qui s'exprime ainsi :

La différence entre le volume spécifique de la vapeur et celui du liquide, multipliée par le poids moléculaire, et divisée par le volume de la molécule, est la même pour tous les corps, sous des pressions qui sont les mêmes fractions de la pression critique.

La dernière forme est la plus commode pour les applications, tandis que la première donne la loi sous une forme simple.

Dans le voisinage du point culminant de la courbe limite, les observations sont extrêmement rares, et nous devons nous contenter, par suite, de comparer entre elles d'autres parties de la courbe. Pour ne pas être obligé d'employer une grandeur non encore déterminée exactement, nous laissons b de côté, provisoirement. Nous cherchons donc si pour deux corps les valeurs de u présentent toujours le même rapport. Prenons d'abord les vapeurs d'éther et d'eau, en admettant, pour cette dernière, 390° comme tempé-

rature critique. Le tableau suivant donne les résultats obtenus ; la colonne t contient les températures de l'éther qui correspondent aux t_1 de la vapeur d'eau, u et u_1 sont les valeurs empruntées pour ces températures aux tables de *Zeuner*, et leur rapport est contenu dans la dernière colonne.

t	t_1	u	u_1	
0	118	1,272	0,924	1,37
10	132 $^1/_3$	0,839	0,611	1,37
20	146 $^2/_3$	0,571	0,418	1,36
30	161	0,398	0,293	1,36
40	175 $^1/_3$	0,285	0,210	1,36
50	189 $^2/_3$	0,209	0,155	1,35
60	204	0,156		

Comme d'ailleurs $\frac{u\mu}{b} = \frac{u_1\mu'}{b'}$, nous pouvons aussi déduire b de la valeur du rapport. On a $\mu = 18$, $\mu' = 74$, donc $b = \frac{b'}{5,5}$. Des observations de *Sajotschewsky*, nous allons déduire $b' = 0,00575$, de sorte que b pour l'eau est égal à 0,00105.

Nous pouvons démontrer l'exactitude de la valeur de b en déduisant de cette valeur, au moyen de l'équation $p_1 = \frac{a}{27b^2}$, la pression critique de la vapeur d'eau. D'après la température critique, $\frac{a}{b}$ est égal à 8,2 ; nous avons ainsi $p_1 = 289$, nombre qui est assez proche des 278 atmosphères données plus haut. Les corps pour lesquels on peut d'abord déter-

miner b, permettent aussi une vérification de la formule $\frac{uu}{b} = f(m)$. Nous donnons d'abord une série de températures et pressions critiques observées, et les valeurs de b qu'on en a déduites. Les noms des observateurs sont abrégés : A. = Andrews, S. = Sajotschewsky, H. = Hannay, C. = Cagniard, W. = Van der Waals, An. = Ansdell, J. = Janssen.

		p_1	t_1	$b10^5$
Acide carbonique . . .	A.	73	30,9	200
Ether	S.	36,9	190	575
CS^2	S.	74,7	271,8	334
SO^2	S.	78,9	155,4	249
Alcool	S.	62,1	234,3	374
»	H.	65	234,6	356
»	C.	119	256	203
Chlorure d'éthyle . . .	S.	52,6	182,5	397
Benzol	S.	49,5	280,6	513
Acétone	S.	52,2	232,8	444
»	S.	60	237,5	390
Chloroforme	S.	54,9	260	444
C^2H^4	W.	58	9,2	223
ClH	An.	86	51,25	173
C^2H^2	An.	68	37	209
CCl^4	H.	58,1	277,9	436
CS^2	H.	77,9	273	321
Protoxyde d'azote . . .	J.	73,07	36,4	194

Dans le tableau suivant, nous avons emprunté aux tables de *Zeuner* les valeurs de u pour une série de pressions concordantes, p en millimètres ; les deux lignes suivantes con-

tiennent μ, le poids moléculaire, et b; la cinquième, désignée par x, est le quotient $\frac{u\mu}{b}$. Les trois dernières lignes sont liées entre elles d'une façon analogue.

	ÉTHER	ALCOOL	ACÉTONE	CHLOROPHORME	CCl^4
p	4953	8325	6982	7400	7826
u	0,056	0,058	0,056	0,027	2
μ	74	46	58	119,5	154
$b.10^5$	575	374	444	444	436
x	721	714	731	727	
p	2476	4162	3491	3700	3913
u	0,113	0,118	0,113	0,053	0,036
x	1455	1451	1476	1430	1300

De même, pour d'autres pressions réduites de la même manière, la loi se trouve confirmée.

Mais on voit aussi que CCl^4 et CS^2 concordent peu. Cependant, si nous considérons le grand nombre de déterminations dont dépendent les grandeurs comparées ici, on ne pourra pas encore regarder nos équations comme n'étant qu'approximativement exactes.

Si l'on part de l'équation de Clausius pour l'isotherme, on aura peu de chose à changer aux considérations précédentes. Il faut alors que $\frac{u\mu}{(b+\beta)}$ soit le même pour les mêmes pressions ou températures réduites. La grandeur $(b+\beta)$ se calcule aussi, au moyen des données du point critique, de la même manière que b, mais avec cette différence que notre b désigne quatre fois le volume de la molécule, tandis

que, dans la formule de *Clausius*, cette grandeur doit d'abord être diminuée de l'inconnu b, pour donner une mesure du volume de la molécule.

Quelques autres propriétés des différentes courbes limites peuvent encore être obtenues : c'est ainsi que le produit pu aura à manifester une valeur maximum aux mêmes températures réduites. Mais, à cause de l'incertitude dans les valeurs de pu, on ne saurait chercher ici qu'une vérification approchée. Pour quatre corps, les tables de Zeuner contiennent cette valeur maximum ; pour l'éther, à une température réduite déterminée, environ 0,8. Presque la même valeur est donnée par l'acétone, CCl^4 et CS^2. Savoir : 0,8, 0,73, 0,74.

Si nos équations sont exactes, on peut aussi trouver une relation entre les chaleurs latentes de vaporisation de différents corps.

En posant en effet dans l'équation bien connue :

$$\frac{dp}{d\mathrm{T}} = \frac{r}{\mathrm{A}\mathrm{T}u}$$

pour p, T et u successivement εp_1, $m\mathrm{T}_1$, $\varphi(m)\frac{b}{\mu}$, on obtient :

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{8.273}{\mathrm{A}} \frac{r\mu}{\mathrm{T}_1} \frac{1}{\varphi(m)} \quad (1)$$

Comme, pour le même m, ou pour une même température réduite, il faut que $\frac{d\varepsilon}{dm}$ soit le même, on a aussi :

$$\frac{r\mu}{\mathrm{T}_1} = \mathrm{F}(m)$$

et F doit encore être le même pour tous les corps.

(1) En remplaçant $\frac{\mathrm{T}_1}{p_1} = 8 \times 273b$ et en prenant $\mathrm{T}_1 = \frac{8}{27} \times \frac{273\,a}{b}$.

Cette relation rappelle le théorème de Depretz. On peut en effet écrire la dernière équation sous la forme :

$$\frac{r}{up_1} = \psi\,(m)\ ^{(1)}$$

D'après *Depretz*, $\frac{r}{u}$ est le même pour tous les corps aux températures correspondant aux mêmes tensions de vapeur. D'après notre équation, il faut que $\frac{r}{u}$, à des températures réduites égales, soit proportionnel à la pression critique. Nous allons donner quelques nombres, pour examiner jusqu'à quel point la formule :

$$\frac{ru}{T_1} = f\,(m) = \varphi\ (\varepsilon)$$

répond à l'observation.

Le tableau suivant donne, pour plusieurs corps, r à la pression p en atmosphères ; la ligne y contient le quotient $\frac{ru}{T_1}$.

	EAU	ÉTHER	ACÉTONE	CHLOROFORME	CCl^4	CS^2
p	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
r	489	90	126,5	60	45	82
y	1,35	1,31	1,44	1,35	1,34	1.15

A en juger par ces nombres, les lois trouvées ne semblent valables approximativement que pour les points éloignés de l'extrémité de la courbe de la vapeur et du liquide. Il n'y a pas eu d'observations dans le voisinage de la limite. Il est

(1) En combinant $\frac{rv}{T_1} = F\,(m)$. $\frac{T_1}{p_1} = 8 \times 273b$. $\frac{u\mu}{b} = f\,(m)$.

certain que les formules empiriques pour la chaleur latente n'ont plus aucune valeur pour de hautes températures. Ainsi, pas une seule ne donne pour la température critique la valeur $r = 0$, même pas d'une façon approchée.

Il faut encore remarquer que la loi exige pour r une fonction de m, de la même nature pour tous les corps. Cette circonstance n'est pas non plus vérifiée par les formules empiriques ; toutefois, d'après ce qui précède, on ne pouvait pas non plus s'y attendre.

Récemment, on a, à plusieurs reprises, comparé les tensions de vapeur de différents corps, pour pouvoir conclure des propriétés d'une vapeur à celles d'une autre. C'est ainsi que *Winkelmann* (1), en particulier, a donné pour différentes vapeurs une équation de la même forme, mais avec des constantes différentes. On n'y trouve pas deux des grandeurs p, v, T, mais trois, qui sont t, p et la densité ou v. Si l'on calcule la grandeur que *Winkelmann* a désignée par $\frac{d_n}{d}$, en se servant des équations pour la température critique de divers corps, on trouve non pas $\frac{8}{3}$ (2), mais un nombre beaucoup plus petit. Ceci seul démontre suffisamment que cette loi n'est valable que d'une manière approchée, pour les parties de la courbe de la vapeur qui sont suffisamment éloignées de l'extrémité. De même, la loi établie par Dühring (3), et d'une façon tout à fait analogue par Mondésir (4), ne peut pas avoir une validité décisive, parce qu'elle ne tient aucun compte de

(1) *Wied. Ann.*, 9, p. 208, 1880.

(2) $pv = \frac{3}{8}(1 + \alpha t)$ au point critique.

(3) *Wied. Ann.*, 11, p. 163, 1880.

(4) *Suppl.*, 5, p. 52, 1881.

l'inégalité généralement existante de la pression critique. Mais elle revient à celle que j'ai établie, dès que l'on remplace la pression égale par la pression réduite égale. Car, à pression réduite égale, on a entre t_1 et t_2 l'équation linéaire :

$$\frac{1 + \alpha t_1}{T_1} = \frac{1 + \alpha t_2}{T_2}$$

qui, sous la forme :

$$t_1 = r + q t_2$$

constitue la loi de Dühring.

Si deux corps avaient la même pression critique, ma loi serait identique avec celle de *Dühring*. Cela a lieu approximativement pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote. La température critique de CO^2 est 303,9°; celle de Az^2O, 309,4°, et l'on a, si t_1 désigne la température pour CO^2, t_2 celle Az^2O :

$$273 + t_2 = 1{,}0181\ (273 + t_1)$$

ou :

$$t_2 - t_1 = 4{,}9 + 0{,}0181 t_1$$

$0{,}0181 t_1$ ne peut entrer en ligne de compte que lorsque t_1 est très différent de 0°, et il suit de là que, pources deux corps, il existe une différence d'environ 4 ou 5° entre les températures correspondant aux mêmes tensions. Voici les résultats des observations de *Faraday*.

p	t_1	t_2
73	+ 30,4	+ 36,4
30,7	— 6,7	— 1,6
26,8	— 12,2	— 6,7
19,4	— 23,3	— 17,9
5,3	— 56,7	— 51,5
2,8	— 67,8	— 64,3

Pour de plus basses températures, en admettant que, là encore, nous puissions nous fier absolument à l'exactitude des observations, la loi perdrait sa validité.

Il faut s'attendre à ce que la loi de Dühring, avec les nombreuses concordances, donne, au moins pour une partie de la courbe limite, des valeurs d'accord avec les observations. Mais cela résulte absolument de la relation entre p et t pour chaque corps, relation qui est aussi admise par Dühring. Mais cela n'a pas été examiné pour d'autres parties de la courbe, et n'est plus valable jusqu'à son point culminant; en général, on devra rejeter comme sans importance rationnelle, toutes les relations dont on déduit des propriétés pour des tensions ou des températures égales. Car, comme, en général, les pressions critiques sont différentes, il ne peut jamais y avoir de relation générale à tension égale. Si l'un des corps est sous la pression critique, et l'autre non, on devra forcément rejeter une telle relation. Ce que nous avons dit suffit certainement pour ôter une grande partie de leur valeur à bon nombre des relations données.

Une loi, qui peut trouver une base sûre dans nos considérations, est celle de Kopp, pour la détermination du volume moléculaire. Elle me semble composée de deux lois indépendantes l'une de l'autre, et dont chacune repose sur une hypothèse distincte. En premier lieu, on admet qu'en multipliant le volume occupé par un gramme de liquide, par le poids moléculaire, on obtient une mesure relative pour la grandeur de la molécule. Cela est évidemment juste, aussi bien lorsque toutes les molécules sont accolées l'une à l'autre, que lorsque le volume est exactement un même multiple du volume moléculaire. La loi de Kopp repose sur cette dernière hypothèse,

mais celle-ci n'a pas encore été démontrée jusqu'à présent.

La deuxième partie de la loi fournit en quelque sorte une preuve indirecte, parce qu'elle permet de calculer le volume moléculaire, en attribuant aux atomes des grandeurs relatives déterminées.

De l'équation :

$$n = \psi(m),$$

dans laquelle on a $n = \frac{v\mu}{b}$, et où b représente quatre fois le volume de la molécule, on déduit immédiatement :

$$\frac{v\mu}{b} = \psi(m) \quad (1)$$

comme expression de la loi de Kopp ; mais le volume v doit être pris, non pas à des températures d'égale tension de vapeur, mais à des températures d'égale tension de vapeur réduite.

Ordinairement, la loi de Kopp n'est appliquée qu'à des tensions de 1 atmosphère, et par conséquent, les écarts n'auront pas trop d'importance. Il faudrait toutefois donner la préférence à la détermination de b par le point critique, si, d'autre part, la pression critique n'était pas notablement changée par la plus petite proportion de matière étrangère.

Les résultats obtenus (2) jusqu'ici se rapportent à des corps

(1) De l'équation $n = \psi(m)\ \frac{u}{v\sigma} = \varphi(m)\ \frac{V}{3b\sigma} = \frac{v\mu}{3b}\ \frac{v\mu}{b} = \psi(m)$.

(2) Je voudrais, dans une note, prévenir le lecteur que le phénomène des mélanges, dont je parle dans les pages suivantes, est, depuis, traité par moi d'une manière plus complète et plus exacte, dans une « Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes », qui a paru dans les *Archives Néerlandaises*, t. XXII, p. 1-86.

Dans cette théorie, j'ai réussi à donner l'explication de l'état cri-

que l'on peut considérer comme parfaitement purs. La courbe qui indique alors la limite à laquelle l'espace est rempli d'une façon homogène, peut être considérée comme la courbe normale. Mais, dans beaucoup de circonstances, cette courbe limite montrera de grandes discordances, surtout lorsque l'on n'a pas affaire à un corps homogène, dans lequel toutes les molécules sont égales entre elles, mais à un mélange.

Quoiqu'il n'y ait pas encore d'observations qui mettent hors de doute l'existence d'une telle courbe, il y a néanmoins, à mon avis, un nombre assez considérable de faits théoriques et empiriques, pour la faire considérer comme très vraisemblable.

Déjà l'on peut donner quelques indications sur la direction de l'écart de la courbe limite normale; il faut réserver pour une étude ultérieure une détermination plus précise de cet écart.

Jusqu'ici, on admettait que, dans un mélange de deux ou plusieurs corps, les parties composantes se comportaient d'une façon tout à fait indépendante les unes des autres. Cette manière de voir trouve son expression la plus nette dans la loi de Dalton, pour les mélanges gazeux. On regardait les gaz comme des individualités différentes. Je croirais plutôt que l'on arriverait à des résultats plus satisfaisants, en considérant, au contraire, le mélange comme une individualité.

On peut d'abord se baser sur ce qu'un mélange a, à cet égard, tout aussi bien qu'un corps simple, une température

tique d'un mélange, et les recherches expérimentales de M. J.-P. KUENEN (*Archives Néerlandaises*, t. XXVI, p. 384, etc.) ont confirmé les conclusions de la théorie.

critique, au-dessous de laquelle tous les volumes remplis d'une façon homogène sont possibles. Cette température dépend, naturellement, de celles des parties constituantes du mélange, et de leurs proportions dans le mélange, mais elle est différente de chacune d'elles. Quelques observations me font considérer comme probable que la température critique d'un mélange peut même être en dehors de celles de ses parties (1).

Au-dessus de cette température, le mélange se comporte donc comme un tout homogène. La forme de l'isotherme semble coïncider complètement avec celle d'un corps simple, ou, tout au moins, la suivre dans ses traits généraux. Les expériences sur la compressibilité des gaz, et sur l'influence de la température, sont surtout faites sur un mélange, l'air, et elles ont montré tant de propriétés communes avec un corps simple, que l'on pourrait presque oublier de considérer l'air comme un mélange.

Il y a, pour chaque espèce de mélange, des valeurs particulières de a et de b, qui, naturellement, sont encore en relation avec les valeurs pour les parties constituantes, et avec la nature de la composition du mélange.

De même que, pour les corps simples, au-dessous de la température critique, une partie de l'isotherme ne peut être réalisée à cause de l'équilibre instable, cela est aussi le cas pour un mélange. A droite et à gauche de cette région, l'espace peut de nouveau être rempli d'une façon homogène. Le point critique devra dépendre de a et b tout à fait de la

(1) Ces considérations sur les mélanges concordent avec les résultats des recherches expérimentales de CAILLETET et HAUTEFEUILLE.
(*C. R.*, 92. p. 901, 1881.) Dr FRIEDRICH ROTH.

même manière que cela a lieu pour les corps simples. Si ces considérations sont exactes, qu'un mélange soit mis sous un volume très grand ou très petit, il doit se comporter d'une façon homogène. Ceci est généralement connu pour les grands volumes, et par suite, à chaque température, un mélange de deux gaz ou de vapeurs, peut remplir un grand espace uniformément. Je croyais, d'abord, qu'il n'y avait pas de résultats d'expérience ayant rapport aux petits volumes, et alors, je soumis de l'air et de l'acide carbonique, puis, ensuite, d'autres mélanges, en proportions quelconques, à une étude expérimentale, à l'aide de la pompe de Cailletet.

Un mélange de 9 volumes de CO^2 et de 1 volume d'air avait une température critique de 25°, et une pression critique de 77,5 atmosphères. A 23,5°, et pour $p = 73$, il y eut une séparation en deux parties ; en diminuant encore le volume, la pression augmentait, et ce n'est qu'à 95 atmosphères, que l'homogénéité reparut.

Des valeurs correspondantes sont 20,4°, 72 atmosphères, 103 atmosphères ; ce mélange était encore homogène à 19,2° et 106 atmosphères, et à 2° et 145 atmosphères.

Avec un mélange de 7 volumes CO^2 et 3 ClH, j'ai eu les résultats suivants :

Tempér. critique = 31,6° condensation		Pression critique = 90 atmosph. homogénéité
$t = 22,5°$	$p = 69$	115
$t = 0$	$p = 39$	150

J'ai trouvé plus tard que ce phénomène avait déjà été observé par *Cailletet* (1).

(1) SUPPL., 4, p. 322, 1880.

Celui-ci trouva, avec un mélange de 3 volumes de CO^2 et 1 volume d'air, la réapparition de l'homogénéité dans les conditions :

$t = 5{,}5°$	10	13	18	19
$p = 132$	124	120	113	110

Les expériences de *Hannay* (1) sur la solubilité des corps solides dans les gaz peuvent servir de base à ces considérations.

Au premier abord, il semble étrange que la pression à laquelle réapparaît l'homogénéité, croisse quand t décroît. Mais ce phénomène est facile à expliquer.

Supposons un mélange de CO^2 et d'air comprimé, au-dessous de la température critique. D'abord, le volume est grand, et l'espace est rempli uniformément ; ensuite, on arrive à un volume où s'accomplit la séparation en deux couches de densité plus grande et plus faible. C'est justement pour cette raison que les deux parties présentent encore une autre différence, et que la composition n'est plus la même. Ainsi, la partie de plus grande densité sera composée principalement de CO^2, mélangé avec peu d'air ; tandis que l'air est en beaucoup plus grande quantité dans la partie qui a la plus faible densité. Quand le volume diminue, la composition change également. Le liquide contient plus d'air ; l'air, plus d'acide carbonique.

A plus haute pression, les deux parties reprennent la même composition, et l'on a une masse homogène.

Les points limites ne sont pas situés à la même hauteur

(1) Beibl., 4, p. 771, 1880 ; comp. aussi Kudnt, *Wied. Ann.*, 12, p. 538, 1881.

sur l'isotherme, mais plus haut du côté du plus petit volume. L'isotherme théorique n'est pas coupée ici par une droite parallèle à l'axe des volumes, mais par une ligne courbe. Il me semble provisoirement impossible de donner la forme de cette dernière. Elle dépendra de la nature et de la quantité des composants. Toutefois, il résulte de ce qui précède, que la partie gauche de la courbe limite est recourbée vers le haut.

Si l'on connaissait la forme de la courbe, on pourrait aussi indiquer la hauteur à laquelle elle doit être tracée au-dessus de l'axe des abscisses. La pression moyenne doit être d'égale valeur sur les isothermes théorique et empirique. Supposons un corps simple, avec les mêmes valeurs de a et de b que le mélange homogène ; l'isotherme empirique serait une ligne droite qui satisfait aussi à la même propriété. La courbe que décrit le mélange, tant qu'il n'est pas homogène, doit donc couper le côté droit de l'isotherme plus bas que ne le fait la ligne droite dans un corps homogène ; donc, d'autant plus haut du côté gauche (1).

Il résulte de là différentes propriétés de la courbe limite réduite d'un mélange, comparée avec la courbe normale. Le côté droit a beaucoup de ressemblance avec la courbe normale, mais la valeur de ε est plus petite pour le même m. Cela est surtout visible près du point culminant, mais c'est

(1) Par suite de ces considérations, le point critique sera bien plus difficile à trouver pour les mélanges que pour les corps simples. C'est, en effet le point auquel la courbe empirique des pressions, telle qu'elle est conformée au voisinage de la température critique, a trois points confondus communs avec l'isotherme critique. Il devrait résulter de là que nous ne sommes pas tout à fait aussi sûrs des données critiques relatives à l'air, telles que nous les avons calculées précédemment.

peu sensible à une plus grande distance. Au point critique, point final de la courbe normale, les deux courbes auront un point commun ; mais, à partir de là, la courbe considérée, au lieu de descendre, commence à monter, ou, pour parler d'une façon plus générale, elle descend moins rapidement que la courbe normale.

Dans les cas particuliers mentionnés plus haut, on remarque même une ascension rapide. La question de savoir si cette ascension se conservera toujours quand la température décroît constamment est très importante à discuter. Probablement, cet accroissement n'est que passager, et à une température donnée la pression qui ramène l'homogénéité est un maximum. Cela convient mieux à l'idée d'un écart par rapport à la forme de la courbe normale.

Je n'ai pas réussi, jusqu'à présent, à démontrer expérimentalement le maximum. Dans les exemples précédents, on doit avoir affaire, en tout cas, à de très basses températures. Je soumis donc une certaine quantité d'eau et d'éther à de hautes pressions, pour avoir un mélange à plus haute température critique, mais pour lequel la température ordinaire est une réduite plus basse. Quoique le ménisque de la surface de séparation disparaisse, et soit remplacé par une surface complètement plane, on voit pourtant encore très nettement une séparation entre les deux liquides à 300 atmosphères. Mais il me semble résulter de l'expérience, que, pour l'eau et l'éther, la température ordinaire est déjà située sur la partie descendante de l'une des branches. Lorsqu'on chauffe assez brusquement, l'eau se trouble, mais ce trouble disparaît à plus haute pression. Ce trouble est naturellement causé par une séparation d'éther. A de hautes tempé-

ratures, la reconstitution d'un mélange semble donc nécessiter une plus grande pression. Ces faits sont encore prouvés par les phénomènes connus sous le nom de solubilité des gaz.

On peut donc aussi, pour les mélanges, indiquer une courbe limite qui est d'abord très éloignée de l'axe des abscisses pour les volumes au-dessous du volume critique, mais qui, à très basse température, se rapproche en tout cas, de nouveau, de cet axe des abscisses et vient l'atteindre (1).

D'où le théorème suivant :

Tous les corps peuvent former des mélanges, dès que la pression dépasse une certaine valeur. Pour la démonstration expérimentale de ce théorème, il faudra employer quelquefois de très grandes pressions, quelquefois de très basses températures. Naturellement, dans beaucoup de cas, on pourra être gêné par le passage à l'état solide. D'autre part, il faut chercher des mélanges qui n'exigent pas une trop haute pression à la température ordinaire, c'est-à-dire qui ont déjà, à la pression ordinaire, une tendance à former un mélange.

De tels mélanges me semblent être réalisables avec l'alcool, l'éther et l'eau ; mais je n'ai pu les étudier jusqu'ici. Si l'on dissout, en effet, une certaine quantité d'éther dans l'alcool, on peut provoquer, par une addition d'eau, tantôt la formation d'un mélange homogène, tantôt une séparation en deux couches ; à la limite, il se sépare une grande masse par addition de quelques gouttes d'eau, mais une goutte d'alcool rétablit l'homogénéité.

(1) Duclaux, *Journal de Physique*, t. V. Mélanges d'eau-alcool éthylique qui se séparent par l'abaissement de t.

La propriété mentionnée, que possède la partie de la courbe qui indique le commencement de la condensation, de donner, surtout dans le voisinage du point culminant, pour les valeurs déterminées de m, un ε plus petit, est démontrée par les nombres suivants, qui résument les résultats obtenus avec un mélange de 7 volumes de CO^2 et 3 volumes de ClH ($t_1 = 31{,}6$, $p_1 = 90$).

t	p	ε	m
31°	82	0,91	0,998
27	75	0,83	0,985
23,6	69	0,77	0,975
19	63,5	0,70	0,956
16,2	58,5	0,65	0,949
13,2	54,5	0,60	0,939
10,6	51,5	0,57	0,931
8,5	48	0,53	0,924
0	39	0,43	0,897

En comparant ces nombres avec ceux donnés plus haut (pages 191 et 192), on voit qu'au commencement ε est réellement beaucoup plus petit. A partir de $\varepsilon = 0{,}6$ on a de nouveau une concordance telle que les différences à partir de là sont insignifiantes.

Quoique, en général, je n'attribue que peu de valeur aux formules empiriques, j'ai néanmoins essayé d'établir une équation empirique pour la relation $\varepsilon = \varphi\ (m)$, dans le but de pouvoir encore mieux comparer les lois trouvées avec les observations. Cette équation est la suivante :

$$- \log \varepsilon = f \frac{1 - m}{m},$$

où f est une constante. Je donne, dans le tableau suivant, les valeurs que j'ai calculées à l'aide des observations de *Regnault* et de *Sajotschewsky*. p_1 est supposé exactement évalué à 36,9, et T_1 à 463°.

Les valeurs marquées * sont calculées d'après les données de *Sajotschewsky;* les autres, d'après *Regnault.*

t	f	t	f	t	f
— 20°	3,154	50	3,10	120	3,15
— 10	3,147	60	3,10	130	3,13*
0	3,14	70	3,10	140	3,11*
10	3,13	80	3,10	150	3,13*
20	3,12	90	3,11	160	3,14*
30	3,13	100	3,12	170	3,08*
40	3,11	110	3,13	180	2,84*

La dernière valeur seulement présente une différence marquée. Mais il faut songer qu'une très petite erreur sur T_1 doit avoir une grande importance à cette température. On n'a qu'à prendre à 180° $p = 31{,}5$, au lieu de $p = 31{,}9$, pour obtenir la constante 3,1.

En remplaçant ε et m par les valeurs $\frac{p}{p_1}$ et $\frac{T}{T_1}$, on obtient l'équation générale suivante, pour tous les corps non soumis à des conditions spéciales, telles que la dissociation, etc. :

$$- \log \frac{p}{p_1} = f \frac{T_1 - T}{T}.$$

f doit avoir pour tous les corps la même valeur. Je vais chercher à montrer dans quelles proportions l'observation

vérifie ce fait, en calculant f par voie indirecte. Il résulte de la dernière équation :

$$\frac{dp}{d\mathrm{T}} = f.\ l.\ 10.\ \frac{p\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}^2},$$

et comme :

$$\frac{dp}{d\mathrm{T}} = \frac{r}{\mathrm{AT}u},$$

on a aussi :

$$\frac{\mathrm{A}\,pu}{r} = \frac{1}{f.\ l.\ 10}\,\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_1}\ (^1)$$

Or, *Zeuner* a donné dans ses tableaux les valeurs de $\frac{\mathrm{A}pu}{r}$ pour plusieurs corps. Si on les suppose exactes, on a une équation pour la détermination de f. Pour la vapeur d'éther, j'ai presque partout trouvé des valeurs un peu plus grandes que plus haut. Pourtant, la différence est faible. On trouve pour d'autres corps :

eau ($\mathrm{T}_1 = 663$) :		*chloroforme* :		*acétone* :		*acide carbonique* :	
0°	$f = 3{,}4$	0°	3,3	0°	3,8	0°	2,9
100°	3,1	160°	2,7	140°	3,0		
200°	3,0						

(1) Cette équation montre que le rapport entre le travail extérieur et la chaleur latente dans les vapeurs ne dépend que de la fraction qui donne le rapport entre la température absolue et la température critique absolue. Ce rapport a sa valeur maximum à la température critique, environ 1/7. r et u sont nuls à cette température, mais le rapport a une valeur déterminée, la même valeur pour toutes les vapeurs. Comme

$$\frac{r}{\mathrm{A}pu} = \frac{\mathrm{T}}{p}\,\frac{dp}{d\mathrm{T}}$$

il suit qu'à la température critique on n'a pas $\frac{dp}{d\mathrm{T}} = 0$ comme on serait tenté de l'admettre. Si donc l'on construit la courbe de la vapeur saturée sur la surface thermodynamique, $p = \varphi(\mathrm{T})$ est la projection de cette courbe sur le plan (p, T). Cette projection a donc une branche parasite.

Les constantes de la formule empirique de *Magnus* pour la vapeur d'eau, et de *Sajotschewsky* pour la vapeur d'éther, peuvent servir aussi à justifier l'affirmation que f conserve, au moins approximativement, la même valeur pour tous les corps.

Les équations mentionnées ont la forme :

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{ct}{q + t},$$

et l'on peut facilement déduire que c doit avoir presque exactement la valeur $f \frac{T_1}{273}$ (1). D'après *Magnus*, pour la vapeur d'eau, on a $c = 7{,}4475$, et d'après *Sajotschewsky*, pour la vapeur d'éther $c = 5{,}1964$. D'où :

$$f = (273 : 663) \times 7{,}4475 = 3{,}06$$
$$f = (273 : 463) \times 5{,}1964 = 3{,}065.$$

Pour le benzol, je trouve, d'après les observations de *Sajotschewsky*, $f = 2{,}94$.

(1) Formule Magnus: $\log \frac{p}{p_0} = \frac{ct}{q + t}$.

Formule Van der Waals : $- \log \frac{p}{p_1} f = \left(\frac{1 - m}{m}\right)$

$$- \log \frac{p}{p_1} = f \frac{(t_1 - t)}{273 + t}$$

$$- \log \frac{p_0}{p_1} = \frac{f(t_1)}{273}.$$

$$\log \frac{p}{p} \times \frac{p_1}{p_0} = \log \frac{p}{p_1} + \log \frac{p_1}{p_0} = \log \frac{p}{p_1} - \log \frac{p_0}{p_1}.$$

$$= \frac{f(t - t_1)}{273 + t} + \frac{f(t_1)}{273} = \frac{273 f(t - t_1) + f(t_1)(273 + t)}{(273 + t)\,273}$$

$$\frac{273ft + ftt_1}{(273 + t)\,273} = f \frac{(273 + t_1)\,t}{273\,(273 + t)} = \frac{f(T_1)\,t}{273\,(273 + t)} = \frac{fT_1 \times t}{273\,(273 + t)}$$

Supposant q sensiblement = à 273.

Le tableau suivant contient les valeurs calculées d'après les données de *Sajotschewsky*, à l'aide de l'équation :

$$- \log \frac{p}{49,5} = 2,94 \frac{280,6 - T}{T}.$$

p_1 est la pression calculée, p_2 celle observée, A la différence des deux.

f	p_1	p_2	A
270	43,37	43,30	+ 0,07
260	38,28	38,25	+ 0,03
250	33,35	33,65	— 0,30
240	28,92	29,12	— 0,20
230	25,06	24,98	+ 0,08
220	21,54	21,35	+ 0,19
210	18,43	18,10	+ 0,33
200	15,62	15,34	+ 0,28
190	13,16	13,04	+ 0,12
180	11,01	11,02	— 0,01
80	0,953	1	— 0,047

Pour SO^2 on trouve au moyen de la tension à 50° $f = 2,98$, et au moyen des observations à 100° $f = 3,04$.

Pour le chlorure d'éthyle, le point d'ébullition (13,5°) donne $f = 2,92$.

Pour le chloroforme, en prenant 60° comme point d'ébullition, on a $f = 2,91$.

Mon intention n'était pas de donner uniquement ces formules empiriques, mais seulement de montrer, de différentes manières, que les théorèmes donnés précédemment sont exacts ou presque exacts, pour un certain nombre de corps.

Si l'on trouve quelques exceptions, comme pour CS^2 et d'autres, on devra donner pour but immédiat aux recherches « d'examiner les causes pour lesquelles certains corps s'écartent des règles données ».

Une des causes réside peut-être dans la supposition, générale il est vrai, que, dans les liquides, un certain nombre de molécules coïncident, au moins passagèrement. Ce fait appartient toutefois au domaine de la dissociation. *Clausius* aussi incline vers cette supposition et il a introduit, pour cette raison, la modification déjà mentionnée dans la marche de l'isotherme. Mais, dans ce cas encore, ainsiqu'on l'a montré plus haut, les théorèmes trouvés conservent rigoureusement leur valeur. Or, *Clausius* n'a pas démontré pourquoi la réunion possible de plusieurs molécules devrait produire une telle modification. Il y aurait donc toujours possibilité d'attribuer, en réalité, les écarts constatés ici ou là, à l'imparfaite égalité des molécules des corps. Mais un tel corps, dans lequel plusieurs molécules se sont réunies, doit être regardé comme un mélange. Les lois pour les mélanges ont prouvé que la tension est fonction du volume (1). Mais, comme cette particularité n'a pas été observée dans des corps tels que CS^2, l'hypothèse que les écarts résultent de la coïncidence momentanée des molécules perd beaucoup de sa vraisemblance; il me semble que l'on devrait plutôt chercher la cause dans un changement de dimensions de la molécule.

(1) J'ai depuis reconnu que, même pour un corps partiellement en dissociation, la tension de la vapeur saturée n'est pas fonction du volume, c'est-à-dire que pour un tel corps la tension de la vapeur est entièrement indépendante de la quantité du liquide, précisément comme c'est le cas avec un corps dont les molécules ne se dissocient pas.

De sorte qu'une des difficultés qui s'opposeraient à pouvoir attribuer les écarts à la dissociation n'existe pas.

CHAPITRE XIII

LES COEFFICIENTS DE DILATATION ET DE COMPRESSIBILITÉ DE DIVERS LIQUIDES A DES ÉTATS CORRESPONDANTS

Des considérations précédentes on peut tirer aussi quelques conclusions concernant les valeurs des coefficients de dilatation et de compressibilité des différents corps. Pour plus de clarté, je vais encore placer ici quelques remarques. Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires, volume, pression et température ; on obtient une surface thermodynamique, qui doit être la même pour tous les corps. On ne trouvera des surfaces différentes pour chaque corps, que si l'on mesure les trois coordonnées avec les unités ordinaires. Ces surfaces forment un groupe, satisfaisant à la notion géométrique d'*affinité*, et les propriétés d'un tel groupe peuvent servir à établir des relations pour les différentes propriétés des corps, qui dépendent de v, p et T. A chaque point d'une des surfaces, correspond un point d'une deuxième, ce qui détermine ainsi des états toujours correspondants des deux corps.

C'est ainsi qu'une section perpendiculaire à l'axe des P, donne une relation entre v et T à la pression p ; et, si l'on mène à la distance correspondante un plan analogue à travers la surface du deuxième corps, on a une relation entre v et T pour les corps considérés sous des pressions correspondantes : à une couple de points infiniment rapprochés de la première section, correspond une couple de points infiniment voisins sur la deuxième. On peut donc trouver facilement la relation qui doit exister entre les valeurs $\frac{1}{v} \lim \frac{\Delta v}{\Delta T}$. Pour deux corps dans de tels états correspondants, cela est le coefficient de dilatation pour des valeurs de T et p données. Or, comme $\frac{\Delta v}{v}$ est d'égale grandeur dans les deux corps, les valeurs de ce coefficient de dilatation doivent être inversement proportionnelles aux valeurs que doit avoir ΔT, si les deux corps doivent toujours rester à des états correspondants.

Les coefficients de dilatation des corps, à des états correspondants, sont inversement proportionnels à la température critique absolue.

On peut montrer cela algébriquement, de la manière suivante : Si p_1 est la pression critique, v_1 le volume critique et T_1 la température critique, et si l'on pose encore $p = \varepsilon p_1$, $v = n v_1$, $T = m T_1$ on a donc :

$$n = \varphi(\varepsilon, m),$$

ou :

$$\frac{v}{v_1} = \varphi\left(\frac{T}{T_1}, \frac{p}{p_1}\right).$$

La fonction φ est, d'après ce qui précède, la même pour

tous les corps. En différentiant par rapport à T, et en laissant p constant, on a :

$$\frac{1}{v_1}\cdot\frac{dv}{d\mathrm{T}} = \varphi'\frac{1}{\mathrm{T}_1},$$

et par conséquent aussi :

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{d\mathrm{T}} = \frac{\varphi'}{\varphi}\cdot\frac{1}{\mathrm{T}_1}.$$

Si l'on ne prend pas $\frac{1}{v}\lim\frac{\Delta v}{\Delta \mathrm{T}}$, mais bien $\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta \mathrm{T}}$, c'est-à-dire le coefficient de dilatation moyen à la pression p pour l'échauffement de T à $\mathrm{T}+\Delta\mathrm{T}$, alors il faut que ce coefficient soit aussi inversement proportionnel à T_1, pourvu que l'échauffement des deux corps soit réglé de façon que les deux corps se retrouvent aussi à la fin, dans des états correspondants.

Le changement de volume $\frac{\Delta v}{v}$ est le même pour tous les corps à pression correspondante, lorsqu'on élève leur température d'un nombre de degrés proportionnel à T_1, pourvu que l'échauffement commence à un nombre de degrés aussi proportionnel à T_1.

En construisant des plans sécants perpendiculaires à l'axe des T, on obtient, d'une façon tout à fait analogue, les propositions suivantes. Désignons par $-\frac{1}{v}\frac{dv}{dp} = \beta$ le coefficient de compressibilité, alors, *à des températures et des pressions correspondantes, les coefficients de compressibilité sont inversement proportionnels à la pression critique.* Et l'on trouvera aussi que le coefficient moyen de compressibilité est inversement proportionnel à la pression critique.

D'après mes considérations antérieures, ces relations résultent de l'équation établie pour l'isotherme; mais la démonstration en a été limitée aux volumes $>2b$. Toutefois, ces relations peuvent aussi être appliquées, au moins avec une grande approximation, aux volumes plus petits, comme je l'ai démontré aussi plus haut, et je les ai par conséquent étendues à une partie beaucoup plus grande de l'isotherme. On peut alors employer entre autres, pour la vérification, la loi de Kopp pour la détermination du volume moléculaire. On aura trouvé en même temps une propriété de la fonction du volume moléculaire, qui représente la grandeur b à des volumes au-dessous de $2b$. En effet, b, qui pour des volumes supérieurs à huit fois le volume moléculaire, est égal au quadruple de ce volume, en sera toujours le même multiple pour les différents corps à des états correspondants.

Kopp et Pierre, entre autres, pour démontrer cette proposition, ont fait des déterminations exactes du coefficient de dilatation. Il est vrai que ces observations n'ont pas été faites à des pressions correspondantes, puisque la pression d'une atmosphère ne donne pas la même valeur ε pour tous les corps. Toutefois, le coefficient de dilatation ne dépend que très peu de la pression, quand celle-ci n'est qu'une petite fraction de la pression critique. Les observateurs cités ont réuni leurs résultats dans des formules empiriques, dont on peut tirer le volume depuis 0° jusqu'au point d'ébullition :

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Or, pour le but que nous poursuivons, nous avons à faire les calculs suivants. On choisit d'abord une série de tempé-

ratures correspondantes t', $t''t'''$:

$$\frac{273 + t'}{T_1} = \frac{273 + t''}{T_2} = \frac{273 + t'''}{T_3} \text{ etc.}$$

On les substitue dans $\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}$, et l'on doit trouver pour tous les corps la même valeur pour l'expression :

$$\frac{a + 2bt + 3ct^2}{1 + at + bt^2 + ct^3} \cdot T_1.$$

Mais il ne faut pas oublier que la série des températures doit rester comprise entre les limites tracées par la formule empirique.

La méthode la plus exacte pour rechercher si les coefficients de dilatation, à des états correspondants, sont reliés par la loi que nous avons énoncée, est probablement la suivante :

On peut, dès que pour un corps la formule empirique est donnée, calculer la formule empirique pour tout autre corps dont le point critique est déterminé. La formule ainsi calculée, peut être ensuite comparée avec celle déduite de l'expérience. C'est ainsi que j'ai calculé la formule de l'éther, au moyen des formules de *Pierre*, pour des corps dont la température critique était connue.

Si l'on admet alors que les observations parfaitement irréprochables soient aussi traduites exactement par la formule empirique, il faut que les formules calculées ainsi séparément soient non seulement équivalentes entre elles, mais encore concordent avec la formule empirique de l'observateur. Dans ce but, on procède de la façon suivante, par

exemple pour la formule de l'éther, déduite de celle du chloroforme.

De l'équation :

$$\frac{273}{463} = \frac{273 + \delta}{533}$$

on déduit la température du chloroforme, qui correspond à 0° pour l'éther (463° et 533° sont les températures critiques absolues pour l'éther et le chloroforme). Soit :

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$$

la formule pour le chloroforme. On calcule alors :

$$a' = \frac{533}{463} \frac{a + 2b\delta + 3c\delta^2}{1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3}$$

$$b' = \left(\frac{533}{463}\right)^2 \frac{b + 3c\delta}{1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3}$$

$$c' = \left(\frac{533}{463}\right)^3 \frac{c}{1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3}.$$

La formule à calculer pour l'éther sera alors :

$$V_t = V_0 (1 + a't + b't^2 + c't^3).$$

L'exactitude est facile à voir, mais elle doit encore, par surcroît, être démontrée. En écrivant :

$$v_t = v_0(1 + at + bt^2 + ct^3) = v_0(1 + a)(\delta + t') + b(\delta + t')^2 + c(\delta + t')^3,$$

il faut que :

$$v_t = v_0\{(1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3) + (a + 2b\delta + 3c\delta^2)t' + (b + 3c\delta)t'^2 + ct'^3\},$$

représente le volume du chloroforme, dans le cas où l'on compte t', le nombre de degrés, non plus à partir de 0, mais

à partir de δ. A la dernière équation, on peut aussi donner la forme :

$$v_t = v_\delta \left\{ 1 + \frac{a + 2b\delta + 3c\delta^2}{1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3} t' + \frac{b + 3c\delta}{1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3} t'^2 + \frac{c}{1 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3} t'^3 \right\}.$$

Si les pressions des deux corps sont correspondantes, ou si l'on peut, sans grande erreur, les regarder comme correspondantes, il faut aussi que V_0 (pour l'éther) et v_δ (pour le chloroforme) soient des volumes correspondants, de même que V_t (volume de l'éther) après l'élévation de température t, et $v_{t'}$ (le volume du chloroforme) après élévation de t' au-dessus de δ), dans le cas où $\frac{t}{463} = \frac{t'}{533}$. Il en résulte $\frac{V_t}{V_0} = \frac{v_{t'}}{V_\delta}$ pour chaque valeur de t, t' étant $= (533 : 463)\ t$; et, de là, les valeurs de a', b', c'.

Les observations de *Pierre* (1) s'étendent sur un assez grand nombre de corps, mais dont les températures critiques sont pour la plupart inconnues. Ces températures ont été soigneusement déterminées par *Sajotschewsky*, pour l'alcool, le sulfure de carbone, l'éther, le chlorure d'éthyle, l'éther éthylformique, l'éther éthylacétique, l'acide sulfureux et le chloroforme. J'ai exclu l'alcool pour les raisons déjà données. Pour les autres corps, j'ai exécuté les calculs que je viens de développer. Le tableau suivant donne, après le nom du corps, la formule pour l'éther, qui a été calculée à l'aide de celle du corps nommé. Tous les coefficients sont à multiplier par 10^{-7}.

(1) *Ann. de Phys. et de Chim.* (3), 15, 19, 21, 23.

Sulfure de carbone . . . . . $1 + 15600t + 55t^2 + 0{,}29t^3$
Chlorure d'éthyle. . . . . $1 + 15360t + 25t^2 + 0{,}15t^3$
Chloroforme . . . . . $1 + 15340t + 32t^2 + 0{,}25t^3$
Éther éthylformique . . . . $1 + 15470t + 38t^2 + 0{,}08t^3$
Éther méthylacétique. . . . $1 + 15140t + 17t^2 + 0{,}05t^3$
Éther éthylacétique. . . . . $1 + 15300t + 37t^2 + 0{,}02t^3$

Pierre donne :

Éther . . . . . $1 + 15130t + 23{,}6t^2 + 0{,}40t^3$

Ce résultat prouve combien est complète la vérification de la loi, même en supposant parfaitement exactes les observations et les formules empiriques qui en résultent.

Il arrive que les formules calculées donnent constamment, dans notre cas, une dilatation un peu plus grande que celle qui a été observée. Cela ne se présentera plus pour d'autres corps (voyez aussi, pages 237 et 238).

Les formules ainsi calculées montrent que, pour des températures correspondantes à celles de 0° pour l'éther, les produits des coefficients de dilatation par la température critique absolue sont proportionnels aux valeurs :

1560 1536 1534 1547 1514 1530 1513

Il n'y a que SO^2 qui s'écarte beaucoup d'après les observations de *Pierre*, et qui fournirait dans la précédente série le nombre 1610. Ceci est d'autant plus remarquable que SO^2 suit régulièrement la loi de la tension de vapeur, même aux températures auxquelles *Pierre* a étudié la dilatation. Ainsi la formule :

$$-\log\frac{p}{p_1} = f\frac{1-m}{m}$$

exige pour f au point d'ébullition — 8°. La valeur 3,06, comme pour l'éther.

Il est vrai que *Pierre* n'a observé SO^2 que dans un intervalle de température de 16,38° et on ne peut se servir, en réalité, pour calculer les trois coefficients a, b, c, que de trois déterminations. Il parle lui-même avec quelque doute de la formule donnée, et regarde les observations comme moins exactes que pour les autres corps.

Il semble donc permis de regarder la dilatation de SO^2 comme insuffisamment connue.

On peut aussi examiner les observations de *Kopp* pour l'éther, l'éther éthylformique, l'éther éthylacétique, le benzol, l'éther méthylacétique et l'acétone. Les formules données dans le tableau suivant ont été calculées de la même manière que précédemment pour le chlorure d'éthyle, à l'aide de celles de ces différents corps. Les coefficients sont à multiplier par 10^7.

Éther.	$1 + 15240t + 39,56t^2 + 0,28t^3$
Éther éthylformique . . .	$1 + 15580t + 25,54t^2 + 0,47t^3$
Éther éthylacétique . . .	$1 + 15770t + 41,26t^2 + 0,16t^3$
Benzol	$1 + 15940t + 37,13t^2 + 0,13t^3$
Éther méthylacétique . .	$1 + 16050t + 45,83t^2 + 0,04t^3$
Acétone	$1 + 16340t + 43,10t^2 + 0,15t^3$

Kopp lui-même ne donne pas de nombres pour le chlorure d'éthyle. D'après *Pierre*, on a :

Chlorure d'éthyle.	$1 + 15750t + 28,13t^2 + 0,16t^3$

Ici, la concordance est moins bonne que plus haut. Mais les observations remarquablement concordantes, à plusieurs points de vue, de *Pierre* et de *Kopp*, montrent çà et là des

écarts, de sorte que la question de savoir jusqu'à quel point notre loi est valable, ne peut être résolue ici. Tant qu'un observateur comme *Kopp* trouve, pour le coefficient de dilatation du même corps 0,00144 et 0,00151 (pour l'éther à 0°), les différences entre les valeurs trouvées expérimentalement ne sont pas moins grandes que celles des valeurs calculées.

L'eau, aussi, peut servir à la vérification, quoique sa température critique ne soit pas exactement connue (d'après l'évaluation de *Cagniard de la Tour*, 410°; d'après des considérations antérieures, 390°, v. page 195). *Hirn* (1) a, en effet, étudié la dilatation de l'eau entre 15 et 200 atmosphères de pression. En prenant 410°, on trouve que 128° pour l'eau correspondent à 0° pour l'éther, et la dilatation de l'éther de 0 à 10° doit être exactement aussi grande, par unité de volume, que celle de l'eau entre 128° et 142,75° (2). Si, pour l'éther, on monte de 10°, on doit, pour l'eau, monter de 14°,75. D'après les expériences de Pierre et de Hirn (3), on a :

Ether		Eau		
0 — 10°	0,01541	128 — 142,75°		0,01407
10 — 20°	0,01613	142,75 — 157,5		0,01520
20 — 30°	0,01707	157,5 — 172,25		0,01736

Quoique ces valeurs ne coïncident pas, la valeur moyenne pour l'éther entre 0 et 35° coïncide suffisamment avec celle de l'eau entre 128 et 180°, pour vérifier notre proposition.

(1) Hirn, *Ann. Phys. Chim.*, série 4, t. X, p. 32.

(2) C'est M. Caud P. G. Kaz, à qui j'exprime ici tous mes remerciements pour les services qu'il m'a rendus dans mes dernières recherches, qui a exécuté ces calculs.

(3) 142,75°, température correspondant à 10° pour éther.

Avec 390° comme température critique de l'eau, tous les nombres pour l'eau auraient été un peu plus faibles.

Nous manquons des matériaux nécessaires pour pouvoir vérifier aussi la loi, en ce qui concerne le coefficient de compressibilité (voir plus loin). Il est vrai qu'il existe des observations pour trois corps, dont les températures critiques sont connues, mais non à des températures et à des pressions correspondantes. Or, il est suffisamment prouvé que ce coefficient dépend beaucoup de la température.

La pression critique du chloroforme est environ les $\frac{3}{2}$ de celle de l'éther, et alors, d'après notre règle, le coefficient de compressibilité du premier de ces corps devait être les $\frac{2}{3}$ de celui de l'autre. Or, β_0 est pour l'éther 0,000111, donc β_{41} [1] doit être, pour le chloroforme, 0,000074. *Grassi* donne pour ce dernier :

$$\beta_{8,5} = 0{,}0000625 \text{ et } \beta_{12,5} = 0{,}0000648.$$

La pression critique pour CS^2 est le double de celle de l'éther, et β_{48} pour CS^2 doit être la moitié de β_0 pour l'éther, donc $= 0{,}000056$. *Amaury* et *Descamps* donnent pour CS^2 le nombre 0,000 063.

Le professeur *E. Wiedemann* me fit remarquer plus tard les recherches d'*Amagat* sur la compressibilité des liquides [2]. Quoique je doive leur attribuer une grande valeur pour la connaissance du coefficient de compressibilité, et quoiqu'il en

(1) 41, température correspondant à celle de l'éther 0°.

(2) *Annales de Chim. et de Phys.* (11), p. 520-549, 1877 ; SUPPL. 1, p. 489, 1877.

Les considérations sur les recherches d'AMAGAT ont été ajoutées plus tard par l'auteur.

ressorte clairement la variabilité de ce coefficient, quand la température croît, ces résultats présentent, avec les nombres d'autres observateurs, quand ils peuvent être comparés, une différence généralement si grande, que leur exactitude ne peut pas encore être regardée comme tout à fait indubitable. C'est ainsi qu'Amagat trouve pour l'éther à 13,7° la valeur $\beta = 0{,}000167$, indépendante des limites de pression ; *Grassi* donne $\beta_{14} = 0{,}000140$ et $\beta_{13{,}8} = 0{,}000153$, avec une augmentation de pression de 1,58 et 8,4 atmosphères, respectivement. De même pour l'alcool :

Amagat	β_{14}	$= 0{,}000101$
Grassi	$\beta_{13{,}1}$	$= 0{,}000090$
	»	$= 0{,}000099$

Pour le sulfure de carbone :

Amagat	$\beta_{15{,}6}$	$= 0{,}000087$
Amaury et Descamps	β_{14}	$= 0{,}000063$

Amagat donne toujours, comparativement avec d'autres observateurs, la valeur la plus grande.

D'autre part, les recherches de *Ramsay* montrent, de nouveau, combien sont encore différentes les données sur le point critique du même corps. Ainsi pour l'éther :

Ramsay	$t_1 = 195{,}5°$	$p_1 = 40$
Sajotschewski	$t_1 = 190$	$p_1 = 36{,}9$

Pour le benzol :

Ramsay	$t_1 = 291{,}7°$	$p_1 = 60{,}5$
Sajotschewsky	$t_1 = 280{,}6°$	$p_1 = 49{,}5$

(1) *Proc. London Roy. Soc.*, 31, p. 194-206, 1881.

(2) Batelle, *Mémoire de l'Académie Royale, Turin*, t. XL, 1890.

INSTITUTO DE FÍSICA DA U.F.R.J. BIBLIOTECA

La cause de ces écarts réside probablement dans les impuretés, qui sont presque insensibles à la température ordinaire. Elles n'ont qu'en une faible mesure une influence nuisible sur la loi donnée plus haut pour la tension de vapeur, puisque la plus grande pression concorde à peu près avec l'accroissement de température ; ainsi, Ramsay donne comme pression maximum pour l'éther à 190°, presque la même valeur que *Sajotschewsky* trouve pour la pression critique. Mais, lorsqu'il s'agit de la vérification d'autres lois, les écarts mentionnés deviendront très sensibles.

Par conséquent, on peut bien considérer comme prématurée la tendance à porter un jugement définitif sur la validité de la loi, à l'égard du coefficient de compressibilité. Pourtant, nous ne voulons pas dire par là que les résultats d'Amagat (1) soient en contradiction avec cette loi. Si on admet, pour l'éther d'Amagat, comme données du point critique, les va-

(1) Les nombres donnés par M. Amagat peuvent être plus forts que ceux qui étaient connus à l'époque du travail de M. Van der Waals ; pour l'éther, par exemple, à 14° le nombre de M. Amagat, 0,000167, est notablement supérieur à celui de Grassi, 0,00014, et à celui de Jamin, 0,000128, relatifs à la même température ; mais, toutes les déterminations faites depuis montrent que ces résultats, surtout celui de Jamin, sont de beaucoup trop faibles. Par exemple :

M. Rontgen trouve à la température *notablement plus basse* de 8°,1, 0,000164, et M. Grimaldi à la même température que M. Amagat (14°), 0,000184, nombres *plus forts* que celui de M. Amagat si on tient compte de la température correspondant au résultat de M. Rontgen.

A zéro, les nombres donnés par M. Grimaldi et M. Avenarius sont 0,000135 et 0,000157, dont la moyenne, 0,000146, est plus forte que ceux de Grassi et de Jamin à 14°.

Enfin, d'après les dernières recherches de M. Amagat, le coefficient de l'éther à zéro entre 1 atmosphère et 50 atmosphères, 0,000147, est plus fort que les nombres obtenus par Grassi et Jamin sous des pressions beaucoup plus faibles, les nombres de Grassi et Jamin sont donc absolument inacceptables. Des remarques analogues pourraient être faites pour les autres liquides.

leurs de Ramsay, presque toutes les observations concordent bien avec la loi, comme cela résulte du tableau suivant.

Dans ce tableau, à côté des nombres d'Amagat pour l'éther, on voit ceux que l'on trouve toujours pour l'éther, en appliquant la loi au moyen des observations d'Amagat sur la compressibilité d'autres corps. Pour les autres liquides, les nombres relatifs au point critique ont été empruntés aux observations de *Sajotschewsky*.

t	$10^6\,\beta$ pour l'éther	$10^6\,\beta$ calculé d'après les observations pour					
		chlorure d'éthyle	l'alcool	l'éther chloré	l'acétone	le chloroforme	le benzol
13,5°	167	—	—	—		—	—
17	—	182	—	—	—	—	—
22,7	—	194	—	—	—	—	—
25,4	190	—	—	—	—	—	—
42,5	—	—	—	—	—	—	215
54,5	—	—	—	—	—	282	—
63	300	—	—	—	—	—	—
71	—	337	323	—	—	—	—
72	—	—	—	—	358	—	—
74	—	—	—	370	—	—	—
78,5	367	—	—	—	—	—	—
90,1	—	474	—	—	—	—	—
99	555	—	—	—	—	—	—
110	—	672	—	—	—	—	—

Pour le sulfure de carbone et l'éther éthylacétique, il y aurait des écarts.

Pour le chlorure d'éthyle, *Amagat* trouve la vérification

d'une formule de *Duprée*. Celle-ci se confond avec

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{a}{v^2}\ (^1),$$

formule déduite de notre équation de l'état, en négligeant la pression extérieure devant la pression moléculaire, ce qui est permis pour les liquides.

J'ai examiné jusqu'ici les changements que subit le volume pour des états correspondants, lorsqu'on fait varier p et t. Il reste encore à discuter dans quelles limites on peut montrer que v peut être regardé, pour les corps, comme la même partie du volume critique.

Notre théorie donne le volume critique comme le produit de $3b$ par le volume à 0° et 760^{mm} de pression ; b est égal à $4b_1$ et b_1 est le volume de la molécule. Par suite, la fraction $\frac{b}{4}$ du volume gazeux nommé représente l'espace que le corps occupe réellement. Or, notre théorie exige que le volume, pris à des états correspondants, soit un même multiple du volume moléculaire, calculé de la manière indiquée. Ainsi, par exemple, le volume gazeux d'un kilogramme d'éther à 0° et 760^{mm} est de 302 litres, et il résulte, à l'aide de la valeur $b = 0{,}00575$, déduite des observations de *Sajotschewsky*, que le volume de la molécule est égal à 0,4341 litres (²). Le vo-

(¹) $$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad \frac{R}{v - b} = \frac{p}{T} + \frac{a}{v^2 T} = \frac{1}{T}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$$

Négligeant p

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{a}{Tv^2}.$$

(²) $0{,}4341 = \frac{0{,}00575 \times 302}{4}$

lume liquide apparent à 0° et 760^{mm} est de 1,396 litres, lorsque la densité est prise égale à 0,716 (mais on trouve aussi 0,715 et même 0,736) ; ce volume est donc 3,25 fois celui que le corps occupe réellement. La valeur de ce facteur, pour d'autres corps, est donnée dans le tableau suivant, où il faut considérer que le volume apparent doit être pris pour des valeurs de p et t correspondantes :

Ether	3,25	Chloroforme.	3,25
Eau	3,26	Chlorure d'éthyle . . .	3,15
CS^2	3,42	Ether éthylacétique . .	3,28
Benzol	3,25	Ether éthylformique. .	3,10
Acétone	3,46	SO^2	3,11

Pour le calcul de ces nombres, on a besoin de connaître la température critique, la pression critique, le poids moléculaire, la densité à 0°, le coefficient de dilatation et, rigoureusement aussi, le coefficient de compressibilité ; la coïncidence peut donc bien être regardée comme satisfaisante.

Pour cela, il faut se rappeler que la théorie suppose que les molécules subsistent comme des individus isolés même aux plus hauts degrés de condensation, et qu'il ne se produit, en somme, aucune réunion pour former des groupes plus complexes d'atomes. Cela est incertain *a priori*, et il fallait l'admettre pour simplifier, puis il fallait comparer avec l'expérience les résultats d'une étude plus approfondie.

Or, il s'est produit une concordance telle que nous pouvons, avec raison, considérer de telles molécules complexes comme n'existant qu'en très petit nombre. Que ceci soit plutôt le cas pour certains corps, c'est ce qui résulte de la théorie de la dissociation.

Si l'on obtient partout la même valeur du facteur, on peut, des données du point critique, déduire une règle simple pour le calcul de la densité d'un liquide, à une température correspondant à celle de 0° pour l'éther (1). Mais, si les valeurs du facteur sont un peu différentes, on ne pourra trouver la densité qu'approximativement. Avec 3,25, la densité de la diéthylamine ($p_1 = 38,7$; $T_1 = 493^0$) est environ égale à celle de l'éther.

Au commencement, les données expérimentales pour la densité de la diéthylamine me manquaient ; depuis, M. le professeur *A. C. Oudemans* (2) a eu l'amabilité de la déterminer, et de mettre à ma disposition les résultats de ses recherches.

Une conséquence de la loi générale pour les liquides est que, pour des états correspondants, $\frac{v}{v_1}$ a la même valeur pour

(1) MATHIAS, *Journal de physique*, 3e série, t. I, p. 53, a vérifié le théorème de Van der Waals pour les densités, en transformant les formules établies pour :

$$CO^2 - \delta = 1,295 \quad (1 - m - 1,130\sqrt{1-m} + \overline{0,5794}^2)$$
$$AzO - \delta = 1,169 \quad (1 - m - 1,124\sqrt{1-m} + \overline{0,580}^2)$$
$$SO^2 - \delta = 1,4328 \quad (1 - m - 1,140\sqrt{1-m} + \overline{0,579}^2)$$
$$C^4H^4 - \delta = 0,54645 \quad (1 - m - 1,108\sqrt{1-m} + \overline{0,576}^2)$$
$$C^8H^{10}O^2 - \delta = 0,690 \quad (1 - m - 1,124\sqrt{1-m} + \overline{0,579}^2)$$
$$HCl - \delta = 1,2131 \quad (1 - m - 1,126\sqrt{1-m} + \overline{0,579}^2)$$

les nombres 1,295 — 1,169 — 1,4328 — 0.5464 — 0,690 — 1,2131 sont proportionnels aux densités critiques.

Pour les liquides :

$$CO^2 - \delta' = 1,064 \quad (m - 0,569 + 1,655\sqrt{1-m})$$
$$SO^2 - \delta' = 1,2312 \quad (m - 0,569 + 1,666\sqrt{1-m})$$
$$C^3H^{10}O^2 - \delta_1 = 0,646 \quad (m - 0,569 + 1,655\sqrt{1-m})$$

1,064 — 1,2312 — 0,646 sont proportionnelles aux densités critiques.

(2) Ajouté ultérieurement et tiré de *Natuurk. Verh. der Koningkl Akad. Deel*, 11, pp. 10, 1881.

tous les corps, v_1 étant le volume critique. Supposons, pour l'unité de poids de différents corps, un nouvel état correspondant, de sorte que, par conséquent, on ait :

$$v = nv_1 ; \quad p = \varepsilon p_1 ; \quad T = mT_1$$

avec les mêmes valeurs de n, ε et m pour tous les corps dans l'équation :

$$\frac{vp}{T} = \frac{n\varepsilon}{m} \frac{v_1 p_1}{T_1};$$

pour une valeur suffisamment grande de v, chaque membre de l'équation est inversement proportionnel au poids moléculaire (1). Il en résulte :

$$\frac{1}{v_1} = \frac{n\varepsilon}{m} \cdot \frac{\mu_1 p_1}{T_1}.$$

On trouve donc, entre les densités de deux corps dans des états correspondants, la relation :

$$(1) \qquad \frac{d_1}{d_2} = \frac{\mu_1 p_1 T_2}{\mu_2 p_2 T_1}.$$

(1) $\frac{pv}{T}$ est prop. à $\frac{vp}{1 + \alpha t}$

et par conséquent à v_0 à $\frac{d_0}{1}$.

d_0 est proportionnel au poids moléculaire, car, si (v) est grand, cela suppose le corps à l'état gazeux.

Donc: $\frac{vp}{T}$ est inversement proportionnel à μ_1 le poids moléculaire.

Pour 2 états correspondants :

$$v' = nv_1$$
$$v'' = nv_2$$
$$\frac{\frac{1}{v'}}{\frac{1}{v''}} = \frac{\frac{1}{v_1}}{\frac{1}{v_2}} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{d'}{d''}$$

d et d'' densités pour des états correspondants.

Notre méthode de déduction nous prévient que nous devons maintenir la dernière relation, même quand la loi d'Avogadro perd sa validité, c'est-à-dire dans les cas où l'on a affaire à des densités de vapeur anormales. On peut prévoir que, entre des limites pas trop écartées, la relation qui vient d'être établie permet de porter un jugement sur les densités de liquide normale et anormale.

Or, si l'on emploie la formule (1) pour la comparaison des densités de l'éther et de la diéthylamine, puisque pour l'éther on a :

$$\mu_2 = 74 \quad p_2 = 36{,}9 \quad T_2 = 463^\circ$$

et pour la diéthylamine :

$$\mu_1 = 73 \quad p_1 = 38{,}7 \quad T_1 = 493^\circ$$

On a $\frac{d_1}{d_2} = 0{,}972$.

Soit d_2 la densité de l'éther à 0° et à la pression de 1 atmosphère, d_1 sera la densité de la diéthylamine à 17,7° et 1,05 atmosphère. Le professeur *Oudemans* a trouvé la densité de la diéthylamine à 18° et 1 atmosphère, égale à 0,70847. Avec la valeur 0,736, donnée par *Kopp* pour l'éther, on obtient $\frac{d_1}{d_2} = 0{,}963$. La différence est de moins de 1 %, et elle est complètement explicable par les erreurs commises dans la détermination du point critique.

On peut aussi vérifier la loi du coefficient de dilatation à l'aide des recherches d'*Oudemans*. Après avoir pris connaissance des résultats provisoires, j'ai calculé, d'après la méthode indiquée plus haut (page 221 et suivantes), la formule empirique, en me servant de celle établie par *Pierre* pour

l'éther. Si l'on veut ainsi déduire la formule pour la diéthylamine de 0° à $t°$, il faut supposer que la formule de Pierre pour l'éther est encore valable pour quelques degrés au-dessous de zéro (1). Quoique cela ne supporte aucun doute, il faut cependant l'accepter avec réserve.

On trouve ainsi le volume de l'éther au moyen du volume à 0°, par la formule :

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001413t + 0{,}0000035t^2 + 0{,}00000034t^3)$$

Le professeur *Oudemans*, avec un produit purifié par une distillation, dans laquelle il a recueilli 25 centimètres cubes sur 70 centimètres cubes, a fait deux séries d'observations, l'une avec un pyknomètre de *Geissler* muni d'un thermomètre (volume 22 centimètres cubes), l'autre avec un flacon de Gay-Lussac, d'environ 10 centimètres cubes de capacité. Le résultat, dans les deux séries d'expériences, fut que la diéthylamine se dilatait uniformément :

D'après la première série (0° — 40°), on a :

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}0015165t) \qquad (d_0 = 0{,}72776)$$

D'après la seconde (0° — 54°) :

$$V_t = V_0 (1 + 0{,}001554t) \qquad (d_0 = 0{,}72809)$$

Toutefois, le corps soumis à l'expérience a paru, après une étude plus approfondie, ne pas être tout à fait homogène. Sur les 25 centimètres cubes, on en sépara, par une nouvelle distillation, d'abord environ 14, puis 11. La première partie avait, à 0°, une densité de 0,72723, l'autre, de 0,72906.

(1) La température correspondant à celle de la diéthylamine à zéro est, pour l'éther, au-dessous de zéro.

A cause du point d'ébullition constant, et aussi pour d'autres raisons, ce fut la première partie qui sembla mériter le plus de confiance, et elle fut de nouveau examinée dans le flacon de Gay-Lussac. Des pesées répétées à 0°, 18°, 36°, 54° donnèrent les poids spécifiques :

$d_0 = 0{,}72723$; $d_{18} = 0{,}70340$; $d_{36} = 0{,}69829$; $d_{54} = 0{,}66990$

Le professeur *Oudemans* en déduit :

$$V = V_0 (1 + 0{,}0014117t + 0{,}00000349t^2 + 0{,}000000026t^3)$$

Quoique les coefficients de t^2 et de t^3 soient très différents entre eux, il y a néanmoins une telle concordance pour les coefficients de t que nous pouvons voir là une vérification complète de la loi générale.

APPENDICE AUX CHAPITRES IX ET X

AUTRES VALEURS DE K [1]

Déjà, au neuvième chapitre, nous avons essayé de trouver des valeurs déterminées pour la pression moléculaire dans les liquides, la quantité K de la théorie de la capillarité de *Laplace*.

D'après la loi générale, cette grandeur doit être, pour des états correspondants, proportionnelle à la pression critique. Les valeurs numériques que j'ai trouvées pour l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone, répondent à peu près à cette loi. Les valeurs pour l'eau, au contraire, s'en écartent beaucoup.

Le tableau suivant donne une série de valeurs ainsi calculées, pour des corps qui se trouvent à un état correspondant à celui de l'éther à 0° et sous la pression de 1 atmosphère.

Ether	1430 atm.	Acide sulfureux	3060 atm.
Alcool	2400 —	Acide carbonique	2820 —
Sulfure de carbone	2890 —	Ether méthylacétique	2225 —
Eau	10700 —	Diéthylamine	1500 —
Chlorure d'éthyle	2040 —		

[1] Voir la remarque 2 de la page 234.

Cette grandeur échappe néanmoins à une détermination expérimentale. Mais ces valeurs aident à répondre à une question d'une grande importance pour la théorie de la capillarité, c'est celle de savoir si le rayon de la sphère dite sphère d'attraction est le même pour tous les corps, ou non, ou bien, si les valeurs de ce rayon dépendent des dimensions des molécules.

La réponse que l'on pourrait donner *a priori* dépend de la représentation que l'on se fait des forces en général, et de la cohésion en particulier. Si l'on regarde la chose au point de vue de Newton, et si l'on admet, pour les forces moléculaires, une action à distance, on pourrait bien admettre pour tous les corps la même valeur pour ce rayon. Mais, si l'on n'admet une manifestation des forces moléculaires que dans le cas où les molécules se touchent, il faut lui attribuer différentes valeurs et lui faire embrasser un même nombre de couches moléculaires.

J'étais déjà arrivé, page 159, à la conclusion que le rapport de la constante capillaire à la pression moléculaire (grandeur qui dépend immédiatement du rayon de la sphère d'attraction) est égal au diamètre de la molécule, de sorte que l'on doit conclure, non pas à un même nombre de couches, mais à une même partie d'une couche. C'est que, dans des états correspondants de différents corps, la distance des différentes couches est proportionnelle aux dimensions des molécules.

En d'autres termes : si le rayon d'attraction est le même pour tous les corps, il faut que la constante capillaire soit, dans les différents corps, proportionnelle à la pression critique. Si, au contraire, le rayon est proportionnel aux dimen-

sions linéaires des molécules, on arrive à la relation suivante :

$$(2)\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^3 = \frac{p_1^2 T_1}{p_2^2 T_2}.$$

Ici, p et T représentent la pression critique et la température critique d'un corps, et H est la constante capillaire. Naturellement, il ne peut être question ici que d'états correspondants et, rigoureusement parlant, il faut qu'il n'y ait au-dessus du liquide que la vapeur du même corps.

En prenant la constante capillaire de l'éther = 1, l'équation (2) donne les valeurs des constantes pour les corps du tableau suivant dans la colonne I; II contient les valeurs observées ; III les rapports des pressions critiques.

	I	II	III
Ether	1	1	1
Alcool.	1,69	1,8	2,05
Sulfure de carbone	1,46	1,3	1,7
Eau	4,3	4,2	7,5
Ether méthylacétique.	1,39	1,42	1,56
Acétone	1,3	1,4	1,42
Chloroforme.	1,37	1,49	1,48

Le résultat pour l'eau semble parler en faveur de la formule (2). Pour les autres corps, il reste encore incertain laquelle des deux hypothèses sur la grandeur du rayon de la sphère d'attraction répond le mieux aux valeurs de la constante capillaire. On peut remarquer, pour les valeurs dans la colonne II, qu'elles ne sont, en réalité, valables que pour la température ordinaire, et qu'elles sont entachées d'une cer-

taine incertitude, puisque les différentes observations ne fournissent pas de résultats concordants. J'ai déterminé moi-même les valeurs, pour l'éther méthylacétique et le chloroforme, avec des produits que je pouvais regarder comme purs. J'ai pris, dans ce but, deux tubes capillaires, remplis jusqu'à un point de repère déterminé, des trois liquides : éther, chloroforme et éther méthylacétique. De cette façon, on n'avait à tenir particulièrement compte ni du rayon des tubes, ni de la différence plus ou moins grande qu'il pouvait y avoir entre la section droite et une circonférence parfaite. Le rapport des produits de la hauteur du liquide par la densité donnait celui des constantes capillaires. Dans l'un des tubes, les hauteurs sont :

Pour l'éther	20	mm.
» l'éther méthylacétique . .	22	»
» le chloroforme	14,5	»

Dans le second :

Pour l'éther	14	mm.
» l'éther méthylacétique . .	15,4	»
» le chloroforme	10,1	»

Enfin, faisons encore une remarque sur la température critique de l'aldéhyde. On peut conclure, de la comparaison du coefficient de dilatation de ce corps avec ceux de l'éther et du chlorure d'éthyle, que la température critique de l'aldéhyde est placée entre celles des deux autres corps. Le coefficient de dilatation à 8° est, en effet :

Pour l'éther.	0,001515
» l'aldéhyde.	0,001546
» le chlorure d'éthyle. . . .	0,001575

L'éther a comme température critique 190°, et le chlorure d'éthyle, 182°. Or, deux observations différentes ont donné pour l'aldéhyde 182° et 181°. Le liquide était introduit dans des tubes de verre épais, aussi privés d'air que possible, puis on chauffait. Le second tube contenait encore une quantité déterminée d'air, qui semblait avoir pénétré pendant la fermeture du tube. On ne peut maintenir longtemps ce corps à une température élevée sans qu'il se transforme complètement. Finalement, l'aldéhyde, qui, au début, était tout à fait trouble, était converti en un corps limpide, brunâtre, qui, reporté à 182°, ne laissait apercevoir aucun indice de l'état critique.

NOTE I (1)

1. Théorème. — Si l'on désigne par x, y, z, les coordonnées d'un point mobile, par X, Y, Z les composantes suivant les axes de la force qui lui est appliquée, par ρ sa distance à un point arbitraire pris pour origine, et par $\frac{mv^2}{2}$ sa force vive, on a la relation

$$(1) \qquad \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{4}\frac{d^2(\rho^2)}{dt^2} - \frac{1}{2}(x\mathrm{X} + y\mathrm{Y} + z\mathrm{Z}).$$

En effet, en multipliant par x les deux membres de l'équation $m\frac{d^2x}{dt^2} = \mathrm{X}$, et observant que l'on a identiquement

$$x\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2,$$

il vient

$$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{m}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - x\mathrm{X}.$$

En ajoutant membre à membre cette équation avec les analogues auxquelles donnent lieu les mouvements projetés sur oy et oz, on obtient l'équation (1).

2. Viriel d'un système. — Considérons un système de points matériels. En ajoutant les équations (1) relatives à

(1) Pour éclairer les notions préliminaires par lesquelles débute le chapitre II, nous croyons ne pouvoir mieux faire que de reproduire ici un court et lumineux article de M. Sarrau extrait du *Journal de Physique*, tome II, année 1873, pages 264, 265 et 266.

tous les points du système, on obtient la relation

$$(2) \quad \sum \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{4}\frac{d^2 \Sigma m\rho^2}{dt^2} - \frac{1}{2}\sum (x\mathrm{X} + y\mathrm{Y} + z\mathrm{Z})$$

L'expression $-\frac{1}{2}\Sigma(x\mathrm{X} + y\mathrm{Y} + z\mathrm{Z})$ est ce que M. Claudius appelle le viriel du système.

L'équation (2) établit, entre la force vive et le viriel d'un système, une relation analogue à celle, bien connue, qui existe entre la force vive et le travail total des forces appliquées.

3. Mouvement stationnaire. — Supposons que le mouvement du système soit un mouvement stationnaire, c'est-à-dire tel que chaque point oscille autour d'une position moyenne fixe, il en résulte que la valeur moyenne de la quantité $\sum m\rho^2$ est constante, et, par suite d'après l'équation (2), que la force vive moyenne du système est égale à la valeur moyenne du viriel.

4. Viriel intérieur. — Dans l'application des théorèmes précédents, comme dans celle du théorème des forces vives, il convient de distinguer les forces intérieures des forces extérieures.

Supposons que l'action mutuelle de deux points m et m du système, dont la distance est r, soit dirigée suivant la droite qui les joint et soit une fonction $\varphi(r)$ de leur distance. Soient x, y, z et x', y', z' les coordonnées de m et m', les composantes de l'action exercée par m' sur m sont

$$\mathrm{X} = \varphi(r)\frac{x' - x}{r}, \qquad \mathrm{Y} = \varphi(r)\frac{y' - y}{r}, \qquad \mathrm{Z} = \varphi(r)\frac{z' - z}{r},$$

et, de même, les composantes de l'action exercée par m sur m'

$$\mathrm{X}' = \varphi(r)\frac{x - x'}{r}, \qquad \mathrm{Y}' = \varphi(r)\frac{y - y'}{r}, \qquad \mathrm{Z}' = \varphi(r)\frac{z - z'}{r}.$$

On en déduit

$$xX + yY + zZ + x'X + y'Y' + z'Z'$$

$$= -\frac{\varphi(r)}{r}[(x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2] = -r\varphi(r);$$

par suite le viriel des forces intérieures est égal à $\frac{1}{2}\sum r\varphi(r)$, le $\sum$ s'étendant à toutes les combinaisons deux à deux des points du système.

5. Viriel extérieur dans le cas d'une pression normale uniforme. — Dans le cas où le système est formé, comme les corps naturels, d'un nombre extrêmement grand de points extrêmement rapprochés, il peut arriver que les forces extérieures se réduisent à une pression uniforme p, s'exerçant normalement sur toute sa surface limite. Considérons un point x, y, z de cette surface; un élément ω de surface en ce point supporte la pression $p\omega$, dont les composantes sont

$$-p\omega\cos\alpha, \quad -p\omega\cos\beta, \quad -p\omega\cos\gamma,$$

α, β, γ étant les angles directeurs de la normale extérieure à la surface.

Le terme correspondant du viriel est

$$\frac{1}{2}p\omega(x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma)$$

et la somme étendue à la surface entière est $\frac{3}{2}pv$, v étant le volume du corps, puisque l'on a, d'après un théorème connu de géométrie,

$$\sum x\cos\alpha.\omega = \sum y\cos\beta.\omega = \sum z\cos\gamma.\omega = v$$

6. Les théorèmes précédents paraissent devoir jouer un rôle important dans l'étude des propriétés des corps consi-

dérés comme des systèmes de points matériels. Si l'on considère, par exemple, un gaz comme un système dont le mouvement est stationnaire et dont le viriel intérieur moyen est nul, on voit que la force vive moyenne V devient égale au viriel des forces extérieures. En supposant que celles-ci se réduisent à une pression uniforme p, on a, d'après le n° 5, la relation

$$V = \frac{3}{2} pv,$$

qui sert de base à la nouvelle théorie mécanique des gaz.

E. Sarrau [1].

NOTE II

Formule de Green. — Considérons l'intégrale

$$I = \iiint \frac{\partial f}{\partial x} dx dy dz$$

étendue à un volume déterminé et dans laquelle f est une fonction continue des trois coordonnées.

Prenons au point $x = o, y, z$ un élément superficiel $dydz$ comme base d'un prisme élémentaire parallèle à ox. Soient à partir du plan yoz et en se dirigeant dans le sens des x positives, a_1, a_2, a_3,..... les intersections successives d'une arête du prisme élémentaire avec la surface du volume ; α_i, le cosinus de l'angle que forme avec ox la normale extérieure $\alpha_i N_i$ à cette surface au point α_i ; $d\omega_i$, l'élément superficiel corres-

[1] On pourra consulter avec fruit un autre article de M. Sarrau, intitulé *Sur la thermodynamique des systèmes matériels*, inséré au *Journal de Physique*, tome II, 1873, pages 318 à 326.

pondant ; f_i, la valeur de f qui correspond au point α_i. On a, en intégrant par rapport à x,

$$I = \iint dydz\ (-f_1 + f_2 - f_3 \ldots\ldots).$$

Or $dydz = -\alpha_1\, d\omega_1 = \alpha_2\, d\omega_2 = \ldots\ldots$ Par suite

$$I = \int (f_1\alpha_1 d\omega_1 - f_2\alpha_2 d\omega_2 + \ldots\ldots),$$

ce qui revient à

$$I = \int f\alpha\, d\omega, \tag{1}$$

en désignant par $d\omega$ un élément quelconque de la surface et par α le cosinus de l'angle que forme sa normale extérieure avec ox.

Considérons maintenant l'intégrale

$$A = \iiint U\, \frac{\partial F}{\partial x}\, dxdydz,$$

où U est une fonction continue de x, y, z. On a

$$A = \iiint \frac{\partial\,(UF)}{\partial x}\, dxdydz - \iiint F\, \frac{\partial U}{\partial x}\, dxdydz,$$

ou, en se servant de la formule (1) appliquée à la fonction $f = UF$,

$$A = \int UF\alpha\, d\omega - \iiint F\, \frac{\partial U}{\partial x}\, dxdydz. \tag{2}$$

Soit, en particulier, $F = \dfrac{\partial V}{\partial x}$, V étant une fonction conti-

nue de x, y, z. La formule (2) donne

$$\iiint U \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} dx = \int U \frac{\partial V}{\partial x} \alpha d\omega - \iiint \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} dx dy dz.$$

Il est évident, d'après cette formule, que, si l'on pose $\Delta^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial x} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, et que l'on désigne par β et γ les cosinus des angles de la normale en a avec oy et oz, on aura

$$\iiint U \Delta^2 V \, dx dy dz = \int U \left(\frac{\partial V}{\partial x} \alpha + \frac{\partial V}{\partial y} \beta + \frac{\partial V}{\partial z} \gamma \right) d\omega$$
$$- \iiint \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial U}{\partial z} \right) dx dy dz.$$

Enfin, désignant par dn une longueur infiniment petite portée à partir de a sur la normale extérieure en ce point, on a

$$\alpha = \frac{dx}{dn}, \beta = \frac{dy}{dn}, \gamma = \frac{dz}{dn},$$

par suite

$$\frac{\partial V}{\partial x} \alpha + \frac{\partial V}{\partial y} \beta + \frac{\partial V}{\partial z} \gamma = \frac{\partial V}{\partial x} \frac{dx}{dn} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{dy}{dn} + \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dz}{dn} = \frac{dV}{dn},$$

et enfin

$$(3) \quad \iiint U . \Delta^2 V . \, dx dy dz = \int U \frac{dV}{dn} d\omega$$
$$- \iiint \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) dx dy dz.$$

C'est la formule de Green.

Remarque I. — Considérons les deux familles de surfaces $U = C^{te}$, $V = C^{te}$, et, en particulier, les deux surfaces de chaque famille qui passent au point x, y, z. Soient φ l'angle des normales à ces surfaces en ce point; λ, μ, ν et λ', μ', ν'

les cosinus directeurs de ces deux normales; enfin du, dv deux éléments pris respectivement sur ces normales à partir du point x, y, z. On a

$$\lambda = \frac{dx}{du}, \quad \mu = \frac{dy}{du}, \quad \nu = \frac{dz}{du},$$

et, par suite,

$$(4) \qquad \frac{\lambda}{\frac{\partial U}{\partial x}} = \frac{\mu}{\frac{\partial U}{\partial y}} = \frac{\nu}{\frac{\partial U}{\partial z}} = \frac{\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2}{\frac{\partial U}{\partial x}\frac{dx}{du} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{dy}{du} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{dz}{du}} = \frac{1}{\frac{dU}{du}}$$

On a de même

$$(5) \qquad \frac{\lambda'}{\frac{\partial V}{\partial x}} = \frac{\mu'}{\frac{\partial V}{\partial y}} = \frac{\nu'}{\frac{\partial V}{\partial z}} = \frac{1}{\frac{dV}{dv}}$$

De (4) à (5) on tire

$$\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{dU}{du}\frac{dV}{dv}(\lambda\lambda' + \mu\mu' + \nu\nu') = \frac{dU}{du}\frac{dU}{dv}\cos\varphi.$$

Il en résulte que la formule de Green peut s'écrire

$$\iiint U\Delta^2 V \, dx dy dz = \int U \frac{dV}{dn} d\omega - \iiint \frac{dU}{du}\frac{dV}{dv}\cos\varphi \, dx dy dz.$$

C'est, sauf les notations, la formule employée par M. Van der Waals à la page 11.

REMARQUE II. — Faisons $U = 1$ dans la formule précédente, elle devient

$$\iiint \Delta^2 V \, dx dy dz = \int \frac{dV}{dn} d\omega.$$

C'est, sauf les notations, la formule employée par M. Van der Waals, à la page 11.

NOTE III

En projetant oM et le chemin des coordonnées du point M sur MN, on a

$$r \cos (N, r) = x \cos (N, x) + y \cos (N, y) + z \cos (N, z).$$

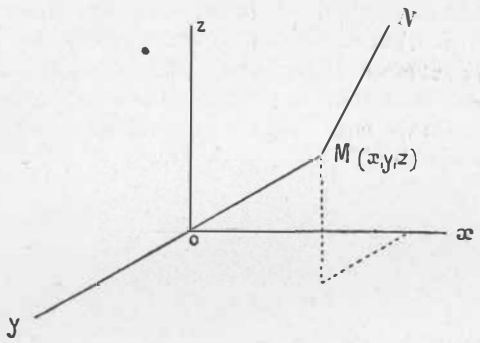

FIG. 9.

NOTE IV

On a

$$\Delta^2 (r^2) = \frac{d^2 (r^2)}{dx^2} + \frac{d^2 (r^2)}{dy^2} + \frac{d^2 (r^2)}{dz^2}$$

Or

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Donc

$$\frac{d^2 (r^2)}{dx^2} = \frac{d^2 (r^2)}{dy^2} = \frac{d^2 (r^2)}{dz^2} = 2 \text{ et } \Delta^2 (r^2) = 6.$$

NOTE V

M. Emile Mathieu, dans sa *Théorie de la capillarité* (Gauthier-Villars, 1883, page 7), après avoir montré que « la densité d'un liquide doit changer aux environs d'une paroi ou d'un autre liquide, et y être tantôt plus grande, tantôt moindre qu'à l'intérieur du premier liquide, » ajoute :

« Laplace n'a point fait entrer dans ses calculs sur la théorie de l'action capillaire ce changement de densité et l'a regardé comme négligeable. Mais c'est à tort qu'on a prétendu souvent qu'il la croyait constante : il dit au contraire, à la fin de cette théorie, que cette densité change vers les limites du liquide. »

NOTE VI

M. Van der Waals dit (page 26, en haut) : « Si nous faisons croître la limite supérieure jusqu'à l'infini nous pouvons écrire

$$2\pi D^2 \int_0^\infty \psi(z)\, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^\infty z\, dz\, \psi(z).»$$

Or on ne peut faire croître indéfiniment la limite supérieure, qui est b, sans que le coefficient $\frac{2\pi D^2}{b}$ de la deuxième intégrale s'annule. Mais voici comment raisonne Laplace : « Soient K et H les deux intégrales prises chacune entre o et b. On doit observer que K et H peuvent être considérés comme étant indépendants de b ; car $\psi(z)$ n'étant sensible qu'à des distances insensibles, il est indifférent de prendre les intégrales précédentes depuis $z = o$ jusqu'à $z = b$ ou

depuis $z = o$ jusqu'à z infini, en sorte qu'on peut supposer que K et H répondent à ces dernières limites. »

Nous croyons ici devoir reproduire la suite du raisonnement de Laplace, à laquelle M. Van der Vaals fait allusion à la page 35.

« Il est facile de conclure, de ce qui précède, l'action d'une sphère sur une colonne fluide intérieure infiniment étroite et perpendiculaire à sa surface.

Concevons deux sphères égales, MON et POQ, en contact au point O (*fig.* 10). Soient IOK un plan tangent à ces deux sphères et *os* la colonne fluide. Le point *q* du ménisque inférieur IOQPK agira sur la colonne *os* pour la soulever.

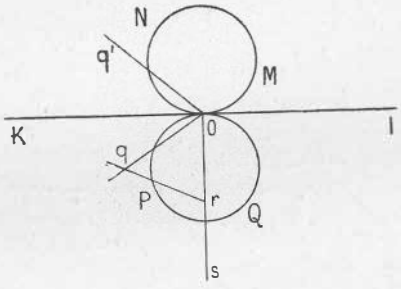

Fig. 10.

En effet, si l'on forme le triangle isocèle *oqr*, il est visible que les actions du point *q* sur la partie *or* de la colonne se détruisent mutuellement; mais, par son action sur *rs*, il tend à soulever le fluide de la même manière qu'un point *q'* semblablement placé dans le ménisque supérieur IOMNK. Les deux ménisques agissent donc avec la même force pour soulever le fluide de la colonne; or on a vu dans le numéro précédent, que l'action du ménisque supérieur, pour cet objet, est $\frac{H}{b}$: cette quantité exprime donc pareillement l'action du ménisque inférieur.

Maintenant, l'action d'une masse indéfinie supérieure à *os* et terminée par le plan IOK est la même sur la colonne *os* que celle d'une masse inférieure terminée par le même plan, car un point quelconque *r* de cette colonne est également attiré par les deux masses, mais dans des directions con-

traires, puisqu'il est en équilibre au milieu de ces attractions. Ainsi, K exprimant, par le numéro précédent, l'action de la masse supérieure sur la colonne *os*, il exprimera aussi l'action de la masse inférieure sur cette colonne, de haut en bas; or cette action est composée de deux parties, savoir de celle de la sphère QOP et de l'action du ménisque IOQPK. En nommant donc S l'action de la sphère, et en observant que le ménisque attire la colonne de bas en haut et que son action sur elle est $\frac{H}{b}$, on aura $S - \frac{H}{b} = K$, partant $S = K + \frac{H}{b}$, d'où il suit que l'action d'un corps terminé par une portion sensible de surface sphérique sur une colonne fluide placée dans son intérieur et perpendiculaire au milieu de cette surface est représentée par $K + \frac{H}{b}$.

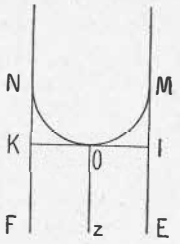

FIG. 11.

Si la surface du corps, au lieu d'être convexe, est concave, comme dans la figure ci-dessus, alors l'action de la masse MEFN sur le canal *oz* sera, comme on vient de le voir, égale à $K - \frac{H}{b}$. Ainsi l'action d'un corps terminé par une portion sensible de surface sphérique sera $K \pm \frac{H}{b}$, le signe + ayant lieu si la surface est convexe, et le signe — si elle est concave.»

NOTE VII

$$\textit{Calcul de } I = \int^{2\pi} \left(\frac{\cos^2\theta}{R} + \frac{\sin^2\theta}{R_1} \right) d\theta.$$

On a

$$I = \frac{1}{R} \int^{2\pi} \cos^2\theta \, d\theta + \frac{1}{R_1} \int_0^{2\pi} \sin^2\theta \, d\theta.$$

Les deux intégrales ayant évidemment même valeur, on a

$$I = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \, d\theta.$$

Or

$$\int_0^{2\pi} \cos^2\theta \, d\theta = \int_0^{2\pi} \frac{1 + \cos 2\theta}{2} d\theta = \frac{1}{2}\left[\int_0^{2\pi} d\theta + \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \, d\theta\right] = \pi.$$

Donc

$$I = \pi\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right).$$

NOTE VIII

On a

$$Ra = Rb = u, \qquad PR = x$$
$$\widehat{aRb} = \overline{d\omega}$$
$$ab = u\,\overline{d\omega}$$
$$bc = \overline{du}$$
$$cd = dx.$$

Donc l'élément de volume est bien $u d\omega . du . dx$.

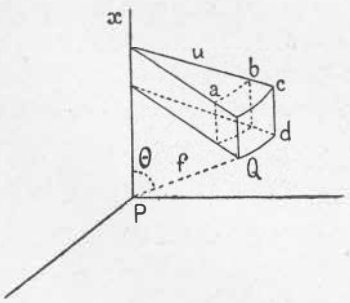

Fig. 12.

NOTE IX

On applique ici le résultat du calcul fait aux pages 12 et 13.

NOTE X

On a trouvé $\varphi''(x) = a$, a désignant une constante. Il en résulte $\varphi(x) = ax^2 + bx + c$. Or on a posé $Lf(x) = \varphi(x)$. Donc $f(x) = e^{ax^2+bx+c}$, ou $f(x) = Ce^{ax^2+bx}$. Mais cette fonction devant vérifier la relation $f(x)^2 = f(o).f(x\sqrt{2})$, on a $b = o$. Enfin, la fonction étant décroissante, a est négatif, et l'on a

$$f(x) = Ce^{-\frac{x^2}{\alpha_2}}.$$

Quant à la démonstration même de la relation $\varphi''(x) = C^{te}$ donnée par l'auteur, elle s'appuie sur ce théorème connu : « Toute fonction monodrome, ayant deux périodes distinctes dont le rapport soit réel, est nécessairement constante dans toute région du plan où elle n'a pas de point critique. » (Voir C. JORDAN, *Cours d'analyse de l'École polytechnique*, tome II, page 325.)

NOTE XI

Soit $I = \int_0^\infty e^{-a^2x^2}dx$. Posons $ax = kz$, k étant une constante arbitraire, z une variable auxiliaire. On en déduit $I = \frac{1}{a}\int_0^\infty e^{-K^2z^2}kdz$. Multiplions cette équation par $2e^{-a^2K^2}dk$ et intégrons entre les limites o et ∞ de k ; on a

$$2I\int_0^\infty e^{-a^2K^2}dK = \frac{1}{a}\int_0^\infty dz\int_0^\infty e^{-k^2(z^2+a^2)}dK = \frac{1}{a}\int_0^\infty \frac{dz}{a^2+z^2} = \frac{\pi}{2a^2}$$

ou $$2I^2 = \frac{\pi}{2a^2} \qquad \text{et} \qquad I = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}.$$

Il en résulte

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a},$$

et, en posant

$$a = \frac{1}{\alpha}, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}dx = \alpha.\sqrt{\pi}.$$

Donc, enfin, de

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Ce^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}dx = 1,$$

on déduit

$$C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}.$$

NOTE XII

En posant $u = x$, $v = e^{-x^2}$ et appliquant la méthode de l'intégration par parties à l'intégrale $\int_0^\infty x^2\, e^{-x^2} dx$, on trouve très facilement $\frac{\sqrt{\pi}}{4}$ pour valeur de cette intégrale. On en déduit immédiatement que $\int_0^\infty \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r^2 dr = 1$.

NOTE XIII

L'intégrale $J = \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx$ peut se ramener facilement à $\int x e^{-x^2} dx$ en posant $u = x^2$, $dv = e^{-x^2} x dx$; cette dernière intégrale elle-même s'intègre facilement au moyen de la substitution $x^2 = t$, et a pour valeur $-\frac{1}{2} e^{-x^2}$; d'où l'on conclut $J = \frac{1}{2}$.

Par suite $K = \int_0^\infty \left(\frac{r}{\alpha}\right)^3 e^{-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2} d\left(\frac{r}{\alpha}\right) = \frac{1}{2}$. D'où $\frac{4\alpha K}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$.

NOTE XIV

On a

$$\frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{r^4}{\alpha^4} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} \frac{dr}{\alpha} = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^3 e^{-x^2} x dx = -\frac{2\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^3 d.e^{-x^2}$$

$$= \frac{6\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{6\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

d'après la note XII. Finalement, l'expression considérée a pour valeur $\frac{3\alpha^2}{2}$.

NOTE XV

En intégrant cette expression successivement, par rapport à θ de o à 2π, puis par rapport à φ de o à π, on trouve qu'il reste à calculer $\frac{4n\pi s^2\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \left(\frac{v}{\alpha}\right)^3 e^{-\left(\frac{v}{\alpha}\right)^2} d\frac{v}{\alpha}$; cette expression d'après la note XIII, a pour valeur $\frac{2n\pi s^2\alpha}{\sqrt{\pi}}$.

NOTE XVI

En appelant L cette intégrale et posant

$$R^2 = v^2 + u^2 + 2uv\cos\varphi,$$

on a

$$L = -\int_0^{\pi} \frac{R^2}{2uv}\, dR = -\frac{1}{2uv}\left(\frac{R^3}{3}\right)_0^{\pi} = -\frac{1}{2uv}\left[\frac{(v-u)^3 - (v+u)^3}{3}\right]$$

si $v > u$, et par suite $L = v + \frac{u^2}{3v}$.

De même, si $u > v$, on trouve $u + \frac{v^2}{3u}$.

NOTE XVII

Pour obtenir cette valeur, il suffit de poser $\sin\psi = t$, ce qui conduit, après une première intégration très facile par rapport à t, à $\frac{\sqrt{2}}{15}\alpha\int_0^{\infty}\left(\frac{r}{\alpha}\right)^6 e^{-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2} d\left(\frac{r}{\alpha}\right)$.

Si l'on appelle M cette intégrale, on a

$$M = \int_0^{\infty} x^5 e^{-x^2}\,(-x\,dx) = -\frac{1}{2}\int_0^{\infty} x^5\, d.e^{-x^2}.$$

En intégrant alors par parties, on est ramené à $\int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2\, dx$,

intégrale qui a été calculée à la note XII, en sorte qu'on trouve $M = \frac{15}{16}\sqrt{\pi}$. Par suite le résultat final du calcul est $\frac{\sqrt{2}.\ \alpha\sqrt{\pi}.}{16}$

NOTE XVIII

On a

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} = 1, \qquad \int_0^{\pi} \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2} = 1, \qquad \int_0^{\infty} \frac{u^3}{\alpha^3} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{du}{\alpha} = \frac{1}{2},$$

d'après la note XIII. On en conclut la valeur $\frac{2}{3} n\pi s^3 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$.

NOTE

SUR

QUELQUES PROPRIÉTÉS DU COEFFICIENT CRITIQUE

PAR

M. PHILIPPE-A. GUYE

Professeur à l'Université de Genève

Coefficient critique. — Désignons par:

M, le poids moléculaire d'un corps;

R, sa réfraction spécifique, soit $\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{1}{d}$ telle qu'elle est donnée par la formule de Lorentz et Lorenz, dans laquelle n est l'indice de réfraction; d, la densité; b, le volume de l'équation de M. van der Waals; θ, la température critique; π, la pression critique; φ, le volume critique.

On sait que $\frac{n^2-1}{n^2+1}$ représente la fraction de l'unité de volume réellement occupée par des molécules.

D'après M. van der Waals, b est égal à quatre fois le volume réellement occupé par les molécules; donc

$$b = 4\frac{n^2-1}{n^2+2}, \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{b}{4}.$$

M étant le poids moléculaire.

Par définition on a $MR = \frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$.

Si l'on suppose les observations faites pour tous les gaz à 0° et à 1 atmosphère, le rapport $\frac{M}{d} = 28{,}87 \times 773$, la densité de l'eau étant égale à 773 fois celle de l'air. De là résulte :

$$(1) \qquad MR = \frac{28{,}87 \times 773 \times b}{4}$$

D'autre part, en posant pour une première approximation $(1 + a)(1 - b) = 1$, on a :

$$(2) \qquad \frac{273 + 0}{\pi} = \frac{8}{3} \times 273\,\varphi = 8 \times 273b$$

Désignant par x ce rapport de la température critique absolue à la pression critique, rapport qu'on peut appeler le *coefficient critique*, on tire des équations (1) et (2) :

$$\frac{MR}{x} = \frac{28{,}87 \times 773}{4 \times 8 \times 273} = 1{,}3.$$

Nous avons admis que b était égal à 4 fois le volume occupé par les molécules. D'après M. Meyer, le facteur 4 doit être remplacé par $4\sqrt{2}$. Dans ce cas :

$$\frac{MR}{x} = \frac{28{,}87 \times 773}{4\sqrt{2} \times 8 \times 273} = 1{,}806$$

En d'autres termes : *Le rapport de la réfraction moléculaire* MR *au coefficient critique* x *est une constante.*

On trouvera dans les mémoires originaux les données complètes relatives à la vérification de cette loi, dont les éléments varient entre 179° et 634° pour les températures criti-

ques absolues, entre 30 et 115 atmosphères pour les pressions critiques, et entre 4,4 et 35,3 pour les réfractions moléculaires. Nous en extrayons seulement les données suivantes.

	I	II	III	IV	V
Acide sulfureux	428,4	78,9	5,4	9,79	1,8
Ammoniaque.....	404	113	3,6	5,65	1,6
Bioxyde d'azote.....	179,5	71,2	2,5	4,43	1,8
Triéthylamine.....	532	30	17,7	32,75	1,9
Chlorure de propyle.	494	49	10,1	20,35	2,0
Éther éthylique.....	467	35	13,1	21,89	1,7
Acétate d'éthyle.....	512,8	42,6	12,0	22,14	1,8
Méthylamine.....	428	72	5,9	10,40	1,8

Dans la colonne I se trouvent les températures critiques absolues ; dans la colonne II, les pressions critiques; dans la colonne III, les coefficients critiques ; dans la colonne IV, les réfractions moléculaires ; dans la colonne V, le rapport des réfractions moléculaires aux coefficients critiques.

Ce rapport oscille entre 1,6 et 2,0 ; la moyenne des 42 vérifications qui se trouvent dans les mémoires originaux est 1,8 ; les trois quarts des valeurs sont comprises entre 1,7 et 1,9.

On peut donc conclure que la loi énoncée plus haut se trouve vérifiée et, de plus, dans le sens indiqué par M. Meyer en ce qui concerne le rapport du plein au vide.

Quant aux écarts du rapport MR : x, qui devrait être constant, ils ont plusieurs causes.

La première dépend de ce fait qu'en toute rigueur on ne peut poser $b = 4\dfrac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ou $b = 4\sqrt{2}\dfrac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, que lorsque l'indice n a été ramené à une longueur d'onde infinie, ce qui, d'après M. Brühl, n'est pas possible.

La seconde résulte de l'incertitude sur la détermination des constantes critiques, et tout particulièrement de la pression critique. Si l'on compare des données d'observateurs différents, on trouve que le coefficient critique n'est exact qu'à 10 $^0/_0$ près. Les écarts 1,6 et 2,0, sur la moyenne 1,8, sont du même ordre de grandeur.

Détermination du poids moléculaire au point critique. — Première méthode. — De la relation $\frac{MR}{x} = 1{,}8$ on tire $M = 1{,}8\,\frac{x}{R}$.

Cette formule donne le poids moléculaire d'un corps dont on connaît la densité critique et la réfraction spécifique. Elle n'est évidemment qu'approchée, mais elle permet toujours de choisir entre les divers multiples d'une formule centésimale. En voici quelques vérifications :

Corps	Poids moléculaire	$1{,}8\,\frac{x}{R}$
Méthane	$CH^4 = 16$	15
Ethylène	$C^2H^4 = 28$	27
Alcool propylique . .	$C^3H^8O = 60$	62,5
Dipropylamine	$C^6H^{15}Az = 101$	102

Deuxième méthode. — La réfraction moléculaire étant proportionnelle au coefficient critique, la réfraction moléculaire pouvant être calculée, d'autre part, en faisant la somme des réfractions atomiques, il en résulte que les réfractions atomiques divisées par 1,8 donneront des *coefficients atomiques critiques* dont la somme reproduira les coefficients critiques des composés. Voici quelques-uns de ces coeffi-

cients atomiques critiques :

Carbone	1,35
Hydrogène	0,57
Oxygène (liaison simple)	0,87
Oxygène (liaison double)	1,27
Chlore	3,27
Phosphore	3,01
Azote	1,60

Au moyen de ces coefficients atomiques, on calcule les valeurs suivantes (colonne I) des coefficients critiques qui concordent dans les limites des erreurs d'observation, avec les valeurs déterminées par l'expérience (colonne II).

	I	II
Ammoniaque	3,3	3,5 à 3,6
Méthane	3,6	3,5
Méthylamine	5,8	5,9
Chlorure d'éthyle	8,8	8,4 à 8,7
Tétrachlorure de carbone	12,0	12,4

Si le corps est décomposé à l'état critique, le coefficient critique observé sera de beaucoup inférieur au coefficient calculé. Ainsi le chlorure de phosphonium, qui se décompose au point critique d'après l'équation $PH^4Cl = PH^3 + HCl$, a pour coefficient critique 4,0, tandis que la valeur théorique est 8,56.

Troisième méthode. — Les seuls corps qui fassent nettement exception aux méthodes précédentes sont : l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone, trois gaz dont les températures critiques sont très basses.

Les considérations qui suivent permettent de trouver une troisième méthode plus générale.

D'après M. van der Waals, on a la relation :

$$\frac{\pi\varphi}{(1+a)(1-b)} = \frac{3}{8}\frac{1}{273}\theta$$

(π, φ, θ représentant les constantes critiques) ou, en posant $(1+a)(1-b) = r$:

$$\pi\left(\frac{8}{3r}\varphi\right) = \frac{1}{273}\theta.$$

En d'autres termes, la densité critique est plus grande que ne le demandent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. En introduisant les valeurs de π, φ et θ dans les formules de densité de vapeur, il faudra diviser le résultat par $\frac{3r}{8}$ pour obtenir la valeur théorique M : 28,87.

Si l'on cherchait à faire cette vérification avec les données d'expérience, on verrait que ce facteur $\frac{8}{3r}$ est en général trop petit et que, pour obtenir la valeur théorique $\frac{M}{28,87}$, il faudrait considérer ce facteur comme une fonction croissante de la température critique ; pour une première approximation il suffit d'admettre que $\frac{8}{3r}$ est une fonction linéaire de cette température, soit :

$$\frac{8}{3r} = A(1 + B\theta).$$

La *densité critique rapportée à l'air et ramenée à* 0° *et à* 1 *atmosphère* se trouve ainsi donnée par l'expression :

$$d = \frac{\theta}{273 \times 0,001293 \times \pi \times \varphi \times A(1 + B\theta)}$$

qui, toutes réductions faites et après détermination de la valeur des constantes A et B au moyen des données sur l'azote et l'iodobenzène, devient :

$$d = 1146 \frac{\theta}{\pi\varphi\,(1070 + \theta)}$$

Les valeurs calculées par cette formule (colonne I) concordent assez exactement avec les valeurs théoriques $\frac{M}{28,87}$ (colonne II) :

	I	II
Hydrogène.	0,068	0,069
Éthylène	0,99	0,97
Acide carbonique. .	1,5	1,5
Benzine	2,9	2,7
Iodobenzène.	7,1	7,1

Cette dernière méthode paraît tout à fait générale. Elle est du reste compatible avec la formule de M. Sarrau, dans laquelle il suffit de supposer que :

$$A\left(\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}\right) = A\,(1 + B\theta).$$

Depuis la publication de ces résultats, MM. Cailletet et Mathias ont indiqué une méthode indirecte (méthode du diamètre) pour déterminer la densité critique et le volume critique. Les valeurs ainsi obtenues sont beaucoup plus exactes que celles observées par les anciennes méthodes. Lorsque le nombre de ces nouvelles déterminations sera assez considérable, il faudra corriger les deux coefficients numériques 1146 et 1070 qui entrent dans la formule ci-dessus.

Bibliographie. — Ph.-A. Guye : *Comptes rendus*, t. CX, p. 141 et 1128 (1890) ; *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. III, p. 511 ; *Arch. Sciences Phys. nat.*, Genève, 3e série, t. XXIII, p. 197, et t. XXVII, p. 605 ; *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. XXI, p. 206 et 211, et t. XXVI (1892).

Heilborn, *Zeits. f. Physik. Chemie*, t. II, p. 153 ; *Exner's Repertorium* (1891) ; *Archives Sc. phys. nat.*, Genève, 3e série, t. XXVI, p. 9 et 127.

TRAVAUX RÉCENTS

SUR LA

CONTINUITÉ DES ÉTATS GAZEUX ET LIQUIDE

ET SUR LA

NOTION GÉNÉRALISÉE D'ÉTATS CORRESPONDANTS

Par M. E. MATHIAS

CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

---

§ I. — L'attention des savants s'est tout particulièrement arrêtée sur la forme que M. Van der Waals a donnée à l'*équation caractéristique* des fluides. L'équation modifiée, proposée par Clausius comme plus conforme à l'expérience, ayant presque aussitôt remplacé la sienne, plusieurs des résultats remarquables auxquels M. Van der Waals est arrivé dans sa célèbre théorie de la *continuité des états gazeux et liquide* sont restés méconnus assez longtemps, au moins en France, et ce n'est que depuis peu que leur haute valeur a été mise en relief.

La considération des valeurs *correspondantes* des variables p, v, t appliquée à l'équation des fluides conduit immédiatement à la propriété de l'*isotherme réduite* et aux *lois des états correspondants*, résultats qui se trouvent être, à la fois, une conséquence des deux formes de l'équation des fluides. Ce sont là des résultats d'une importance capitale, et il est nécessaire de savoir s'ils sont vérifiés par l'expérience ou s'ils participent de la caducité des formes d'équations d'où ils sont sortis.

En ce qui concerne l'*isotherme réduite*, son indépendance de la nature du corps a été vérifiée par M. Ladislas Natanson pour l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'éther, les alcools méthylique et éthylique au moyen des données expérimentales de MM. Cailletet et Mathias, Battelli, Ramsay et Young.

Tandis que la loi de Mariotte s'applique rigoureusement lorsque les fluides ont atteint un degré de rareté convenable, soit par l'élévation de la température, soit par la diminution de la pression, les *lois des états correspondants* s'appliquent rigoureusement au voisinage de l'état critique, c'est-à-dire là où il semble *a priori* que l'état de la matière soit le plus compliqué possible. C'est l'harmonieuse simplicité de ces lois, c'est la lumière qu'elles jettent sur des phénomènes calorifiques jusqu'alors indépendants les uns des autres qui font toute la valeur des lois découvertes par M. Van der Waals, et, il faut le dire bien haut, c'est un des plus beaux résultats d'ensemble auxquels soit arrivée la physique contemporaine dans l'étude de la chaleur. Les lois des états correspondants ont été, dans ces derniers temps, l'objet de nombreuses vérifications numériques.

La loi relative aux tensions de vapeur saturée vient d'être vérifiée par M. Sydney Young, seul ou en collaboration avec M. Thomas, sur vingt-deux corps appartenant à des séries très différentes. Les divergences, très faibles au voisinage de la température critique, vont en croissant d'une façon continue et n'atteignent une valeur notable qu'au voisinage de la solidification. Si on considère des *groupes* de corps ayant des analogies chimiques, dans chacun d'eux la vérification de la loi peut atteindre un degré d'exactitude remarquable.

Dans un mémoire posthume, publié en 1888, par l'Académie de Vienne, M. Wroblewski a énoncé la proposition suivante : *A des températures correspondantes, les pressions p_m pour lesquelles le produit pv est minimum sont proportionnelles, pour différents gaz, aux pressions critiques respectives.*

Ce résultat complète d'une manière naturelle la loi de M. Van der Waals.

Si l'on construit, en effet, les courbes isothermes d'un corps au-dessus et au-dessous de la température critique, en prenant les pressions pour abscisses et les valeurs de pv pour ordonnées, on reconnaît que les pressions p_m du gaz ne sont que la continuation, au-delà de la température critique, des tensions de la vapeur saturée (L. Natanson).

Les lois des états correspondants relatives aux volumes spécifiques du liquide et de la vapeur saturée ont, d'abord, été vérifiées par M. Mathias sur l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'acide sulfureux, l'éthylène, l'éther, l'acide chlorhydrique et l'oxygène au moyen de matériaux empruntés à MM. Cailletet et Mathias, Avenarius, Ansdell et Wroblewski. Des vérifications plus étendues, portant sur des volumes spécifiques mesurés avec beaucoup de précision, ont été faites ensuite par MM. S. Young et Thomas sur les vingt-deux corps cités plus haut.

La comparaison des volumes spécifiques de ces corps, à des températures correspondantes, montre que, pour les liquides, la loi de M. Van der Waals est d'une haute exactitude, *et cela dans toute l'étendue de l'état liquide*, tandis qu'elle est seulement approchée pour les vapeurs saturées dès qu'on s'éloigne beaucoup de la température critique. Si la

comparaison des densités de vapeur saturée est faite dans des *groupes* convenablement formés, la vérification de la loi devient beaucoup plus satisfaisante.

Il faut évidemment excepter de ces vérifications les corps tels que l'acide acétique et les alcools, dont la molécule, à l'état de gaz, est nettement à l'état de dissociation partielle.

Si les équations des fluides dont on tire les lois précédentes étaient rigoureuses, il n'y aurait aucune différence à comparer les deux sortes de densités à des *températures correspondantes* ou à des *pressions correspondantes;* il n'y aurait, en effet, dans $f(p, v, t) = 0$, qu'un simple changement de variables. Mais il n'en est pas ainsi, et, d'après M. S. Young, il est nécessaire de comparer les corps différents, non seulement à des températures correspondantes, mais aussi à des pressions correspondantes; la comparabilité des corps est même plus grande dans cette seconde manière de voir, particulièrement en ce qui concerne la densité de vapeur saturée.

Si l'on porte en ordonnées les deux sortes de densités d'un corps et en abscisses les températures, les deux courbes obtenues se raccordent à la température critique; l'ensemble forme une courbe unique, sorte de parabole un peu aplatie à son sommet, telle que le lieu des milieux des cordes parallèles à l'axe des ordonnées est une *droite*. C'est la *loi du diamètre rectiligne* formulée dès 1886 par MM. Cailletet et Mathias, mise hors de doute par M. Mathias au moyen des données expérimentales de M. S. Young, et peu après par MM. S. Young et Thomas au moyen d'expériences nouvelles.

Puisqu'au voisinage de la température critique les deux sortes de densités obéissent à la loi des états correspondants,

les diamètres rectilignes, pour des températures correspondantes, doivent aussi lui obéir, au moins dans les mêmes limites. Si donc y, α, Θ, Δ sont : l'ordonnée, le coefficient angulaire d'un diamètre, la température critique absolue et la densité critique d'un corps, on doit avoir :

$$\frac{y}{\Delta} = 1 + a\,(1 - m) \qquad a = -\frac{\alpha\Theta}{\Delta} = \text{constante.}$$

J'ai montré que la constante a oscille autour de l'unité, et qu'il est commode, au point de vue des états correspondants, de ranger les corps en *groupes* caractérisés par des valeurs de a différentes, ce coefficient restant sensiblement constant pour tous les corps d'un même groupe. La *loi du diamètre rectiligne* et la quasi-constance de a, d'origine expérimentale, n'ont pu être retrouvées par M. Van Laar, au moyen de la formule de Clausius, qu'au voisinage de la température critique.

Jusqu'ici, on n'a pas su mesurer directement avec précision la densité critique Δ, et il est difficile, sinon impossible, d'y arriver. Il faut nécessairement, comme je l'ai montré, considérer cette quantité comme la limite de la moyenne arithmétique des deux sortes de densités lorsque la température tend vers sa valeur critique. La méthode du diamètre rectiligne, même appliquée à une grande distance de la tem pérature critique, fournit des valeurs précises de la densité critique parce que, le coefficient angulaire du diamètre étant toujours très faible, une erreur de 1° sur Θ donne une erreur négligeable sur Δ.

Il est encore plus commode de calculer Δ connaissant simplement Θ et une valeur δ de la densité de liquide, telle que

la densité de vapeur saturée ne soit pas sensible. En faisant dans l'équation du diamètre rectiligne $a = 1$, $\delta = 2y$, on obtient la formule

$$\Delta = \frac{\delta}{2\,(2-m)}$$

que j'ai appliquée à plus de cinquante corps différents, en utilisant les densités de liquides dispersées dans le *Dictionnaire de Würtz*.

La connaissance des densités critiques dans les séries homologues de la chimie organique conduit à des résultats simples qu'il serait bon de généraliser. Tandis qu'elle semble rester à peu près rigoureusement constante dans la série des alcools gras saturés (depuis l'alcool méthylique jusqu'à l'alcool undécylique), elle varie au contraire très rapidement dans la série homologue des acides gras saturés. Les éthers composés présentent une variation intermédiaire et j'ai pu montrer qu'elle se fait suivant une fonction continue et décroissante de leur poids moléculaire ; quant aux éthers *isomères*, leur densité critique est une fonction continue et décroissante du poids du résidu alcoolique qu'ils contiennent. Les résultats relatifs aux éthers viennent d'ailleurs d'être confirmés par les récentes expériences de MM. S. Young et G.-L. Thomas.

On peut maintenant chercher à vérifier une conséquence de l'*isotherme critique* de M. Van der Waals ou de Clausius sur laquelle j'ai appelé l'attention, et d'après laquelle la densité critique serait la limite supérieure du tiers de la densité du liquide lorsqu'on s'éloigne le plus possible de la température critique. C'est ce que j'ai appelé la *loi du tiers de la densité*.

Cette loi résulte encore d'une forme très générale de l'équation de Clausius qui obéit aux lois des états correspondants et que j'ai fait connaître. J'ai montré qu'elle n'est qu'une relation approchée et qu'elle donne pour la densité critique des valeurs tantôt par défaut et tantôt par excès ; j'ai même pu, connaissant la température de fusion ou de solidification, calculer pour un certain nombre de corps la perturbation éprouvée par la loi du tiers de la densité. Ce résultat, que les différents *isothermes critiques* ne peuvent faire prévoir, montre que les différentes équations caractéristiques des fluides ne représentent plus du tout l'état liquide au voisinage de la solidification. On n'en saurait être étonné si l'on considère que ces équations sont établies pour représenter la continuité des états gazeux et liquide et non celle des états solide et liquide, dont l'étude a été laissée dans l'ombre jusqu'ici.

§ 2. — La méthode donnée par M. Van der Waals pour comprendre dans une formule unique les propriétés fondamentales de tous les fluides peut être généralisée et appliquée à des propriétés très diverses de la matière.

On peut, comme l'a montré M. P. Curie (juillet 1891), par des changements de variables convenables, en partant de l'*équation réduite* de M. Van der Waals, obtenir une infinité d'autres équations réduites représentant les transformations des fluides. Si l'on considère comme *états correspondants* de divers fluides ceux qui sont relatifs à une même solution de l'équation réduite, on trouve que les états qui se correspondent sont les mêmes, *quelle que soit l'équation réduite adoptée*.

Plus généralement, toute mise en équation d'un phénomène physique doit nécessairement donner une relation homogène par rapport à un système d'unités fondamentales. On pourra donc toujours amener une équation à une forme telle que chacun des termes de la relation est une dimension nulle par rapport aux unités fondamentales. On a alors une *équation réduite* à laquelle on peut donner une infinité de formes différentes, les états qui se correspondent étant indépendants de l'équation réduite adoptée, *ce qui montre bien la généralité du principe des états correspondants* (Curie).

Les calculs de MM. Orme Masson, L. Natanson, J. Kowalski justifient cette manière de voir. Leur point de départ a été un travail expérimental de M. Alexeïeff sur les *dissolutions réciproques* (1886).

Soient deux corps, comme l'aniline et l'eau, qui peuvent se dissoudre l'un l'autre partiellement : M. Alexeïeff a découvert que, pour un *titre* donné du mélange de ces deux corps, il existe une *température de saturation* telle que le mélange est *homogène*, la dissolution d'aniline dans l'eau étant en équilibre parfait avec la dissolution réciproque d'eau dans l'aniline. Si on abaisse la température tant soit peu au-dessous de cette température de saturation, l'équilibre est détruit et le mélange homogène se résout en deux couches différentes. Si on fait croître d'une façon continue le *titre* du mélange, la température de saturation varie d'une façon continue en passant *par un maximum* qui est la *température critique du mélange*. A cette température, et au dessus, les deux liquides se mélangent en toute proportion. A une même température de saturation correspondent *deux* titres différents relatifs aux dissolutions réciproques d'ani-

line dans l'eau et d'eau dans l'aniline; à la température critique du mélange, ces deux titres deviennent égaux.

M. Orme Masson a signalé, le premier (février 1891), l'extrême analogie qui existe entre ces phénomènes d'équilibre dans les dissolutions réciproques et les phénomènes d'équilibre qui se produisent entre un liquide et sa vapeur saturée.

On peut, avec M. L. Natanson, faire rentrer nettement ce second cas dans le premier en considérant un liquide et sa vapeur saturée comme des dissolutions réciproques de matière dans le vide et de vide dans la matière. Dans ces conditions, les volumes occupés par l'unité de masse d'un des liquides dans les dissolutions réciproques qui ont même température de saturation sont les analogues des volumes spécifiques d'un liquide et de sa vapeur saturée à la même température. En prenant ces couples de volumes pour ordonnées et les températures de saturation pour abscisses, on obtient une *ligne orthobare*, suivant l'expression de MM. Ramsay et Young. M. Orme Masson a montré que la ligne orthobare des dissolutions réciproques d'aniline et d'eau, résultant des expériences de M. Alexeïeff, présentait la plus grande analogie de forme avec la ligne orthobare de l'alcool (liquide et vapeur saturée).

M. Ladislas Natanson a fait un pas de plus; il a rapporté les lignes orthobares de cinq des mélanges étudiés par M. Alexeïeff à leurs éléments critiques (c'est-à-dire qu'il a exprimé les températures de saturation en fraction de la température critique absolue du mélange, et les volumes orthobares en fraction de volume critique) et il a trouvé : 1° que les cinq *orthobares spécifiques* coïncidaient entre elles

avec une approximation satisfaisante ; 2° qu'elles coïncidaient aussi avec les orthobares spécifiques qu'il avait, dans un travail précédent, obtenues pour les corps en présence de leur seule vapeur saturée.

On peut pousser plus loin la généralisation. — M. Duclaux a démontré, en 1876, qu'en mettant dans deux liquides qui ne se mélangent pas (à une température fixe donnée) un troisième liquide soluble en toute proportion dans chacun des deux premiers, il se forme un liquide homogène qu'on nomme *solution ternaire*. Le troisième liquide est ce que M. J. Kowalski appelle *liquide actif;* on voit qu'il joue le rôle de l'élévation de température dans les cas étudiés par M. Alexeïeff. M. Kowalski a étendu aux mélanges ternaires la loi des états correspondants de M. Van der Waals.

Pour que la solution ternaire se produise avec des proportions données des deux liquides non miscibles directement, il faut une *quantité minima* du liquide actif; c'est cette quantité qui remplace la température de saturation. Comme pour les mélanges de M. Alexeïeff, une quantité minima du liquide actif peut rendre homogènes *deux* mélanges de proportions différentes, et, pour une certaine *quantité critique* du liquide actif le mélange peut se faire en toutes proportions. On peut donc construire des orthobares spécifiques et M. Kowalski, utilisant les expériences de M. Pfeifer sur les mélanges ternaires d'alcool éthylique, d'eau et de neuf éthers composés, trouve qu'elles coïncident dans l'ordre d'approximation des expériences, ce qui justifie la généralisation du principe des états correspondants.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — Considérations générales. 1
— II. — Établissement de l'équation fondamentale de l'isotherme. 5
— III. — Expression analytique de la pression moléculaire 21
— IV. — Sur l'énergie potentielle d'un liquide 43
— V. — Influence de la composition des molécules. . 50
— VI. — Influence des dimensions de la molécule . . 62
— VII. — Relations entre la pression moléculaire et le volume 86
— VIII. — Application de l'isotherme. 90
(*a*) Coefficient de tension 90
(*b*) Compressibilité des gaz 102
(*c*) Coefficient de dilatation. 108
(*d*) Expériences d'Andrews 114
(*e*) Température critique. 124
— IX. — Valeurs de K 150
— X. — Dimensions moléculaires. 155
— XI. — Application à la théorie mécanique de la chaleur. 164
— XII. — Propriétés correspondantes des courbes normales de la vapeur saturée et du liquide pour différents corps, et indications sur la forme de ces courbes pour les mélanges. 181
— XIII. — Les coefficients de dilatation et de compressibilité de divers liquides à des états correspondants 218
APPENDICE AUX CHAPITRES IX ET X. — Autres valeurs de K. . 239
Note sur quelques propriétés du coefficient critique. 262
Travaux récents sur la continuité des états gazeux et liquide et sur la notion généralisée d'états correspondants. . . . 270

Tours. — Imprimerie DESLIS FRÈRES.