

**ESSAI SUR UNE FORME NOUVELLE
DE LA RELATION $f(pvt) = 0$, RELATIVE AUX FLUIDES;**

Par M. E.-H. AMAGAT.

I

1. J'ai montré⁽¹⁾ que si dans la relation

$$(1) \quad (p + \mathcal{Q})(v - a) = RT,$$

on adopte, comme expression de la pression intérieure \mathcal{Q} , la fonction $T \frac{dp}{dt} - p$, que je désignerai par π , on arrive à représenter avec une exactitude remarquable l'ensemble des données relatives à l'hydrogène jusque vers 3000 atmosphères entre 0° et 200°. Le covolume a devient alors une fonction du volume à laquelle j'ai donné la forme $[a - B(v - \alpha)^n]$. Mais la région connue du réseau de l'hydrogène, très éloignée du point critique et, par suite, peu compliquée, est relativement facile à représenter; des essais analogues tentés avec le réseau de l'acide carbonique ne m'ont pas conduit à d'aussi bons résultats.

Il est bien évident que la forme et le sens du terme \mathcal{Q} dépendent de la forme adoptée pour la fonction (1); rien ne prouve avec certitude que la fonction π , expression rationnelle de la pression intérieure, puisque πdv représente le travail intérieur, soit celle qui convienne le mieux à la forme de la fonction $f(pvt) = 0$ adoptée ci-dessus; on peut aussi concevoir des formes différentes dans lesquelles entraient, non la fonction π , mais une autre fonction ayant avec celle-ci des rapports dépendant de la forme adoptée.

Si, par exemple, dans la relation (1) nous substituons à \mathcal{Q} , non la fonction π , mais la suivante que je désignerai par π' et à laquelle on a aussi donné le nom de *pression intérieure* :

$$\pi' = \frac{W}{3v} = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v},$$

(W étant le viriel des forces intérieures), il est facile de montrer que le covolume disparaît de la parenthèse $(v - a)$ et qu'on obtient

⁽¹⁾ *J. de Phys.*, 3^e série, t. III, p. 307; 1894.

J. de Phys., 3^e série, t. VIII. (Juillet 1899.)

la relation :

$$(2) \quad \left(p + \frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v} \right) v = RT,$$

ce qu'on aurait pu, du reste, écrire immédiatement, en partant de la relation connue ⁽¹⁾ :

$$KT = \frac{3}{2} \left[p + \frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v} \right] v,$$

laquelle aurait pu être mise de suite sous la forme (2), puisque R et K sont des constantes.

Il était naturel de chercher si cette fonction ne se prêterait pas assez facilement à la représentation des résultats expérimentaux, puisque tout l'effort devait porter sur la détermination de la seule fonction π' ; c'est ce que j'ai fait en suivant la marche que je vais rapidement exposer.

II. Je rappellerai que la fonction π' , de même que π , pour une température donnée, croît d'abord avec la pression, passe par un maximum, diminue, s'annule et prend des valeurs négatives rapidement croissantes ⁽²⁾.

D'autre part, le Tableau des valeurs de π' montre que, pour un volume constant donné, cette fonction diminue quand la température augmente et qu'on a sensiblement $\frac{d\pi'}{dt} = -c$, c dépendant du volume seul. Pour satisfaire à l'ensemble de ces conditions, on est conduit à essayer de représenter π' par une fonction de la forme $\frac{v - \varphi(v) T}{\psi(v)}$, soit, pour abrégér, $\frac{v - XT}{\psi(v)}$, dans laquelle $\psi(v)$ sera d'un degré en v supérieur à celui du numérateur, et T la température absolue.

Par suite, si π'_1 et π'_2 sont les valeurs de π' , relatives aux températures T_1 et T_2 , sous le volume constant v , on calculera X par la relation

$$\frac{v - XT_1}{v - XT_2} = \frac{\pi'_1}{\pi'_2}.$$

Ayant obtenu ainsi les valeurs de X pour un grand nombre de

⁽¹⁾ Voir SARRAU, *Introduction à la théorie des explosifs*, p. 78, et ma note aux C. R. de l'Académie des Sciences, du 4 mars 1895.

⁽²⁾ Voir ma note du 4 mars 1895.

volumes, on aura les éléments nécessaires pour déterminer la forme de $\varphi(v)$.

Un graphique, obtenu en portant v en abscisses et $\varphi(v)$ ou X en ordonnées, montre que la courbe $X = \varphi(v)$ correspond à une branche d'hyperbole ayant une asymptote normale à l'axe des v et dont l'équation est :

$$X = a + m(v - b) + \frac{c}{v - b}.$$

Le coefficient angulaire de l'asymptote oblique, qui est nettement indiqué par le graphique donne m ; l'abscisse de l'asymptote normale à l'axe des v donne b ; on calculera l'ordonnée du centre a et le terme c tant en s'aidant du graphique qu'au moyen de données expérimentales correspondant à des points convenablement choisis.

La détermination de $\psi(v)$ a présenté plus de difficultés; tout naturellement j'ai d'abord essayé la forme v^m : si π'_1 et π'_2 sont les valeurs de π' pour deux volumes v_1 et v_2 à la même température, on pourra écrire :

$$\frac{\pi'_1}{\pi'_2} = \frac{v_1 - X_1 T}{v_2 - X_2 T} \times \frac{v_2^m}{v_1^m},$$

de là on tirera m en fonction de quantités connues; or un calcul analogue effectué en groupant deux par deux un grand nombre de volumes, donne pour m des valeurs peu différentes, toutes un peu inférieures à 3 et dont la moyenne est 2,85; malgré le peu de divergence des valeurs de m , il m'a été impossible de satisfaire à l'ensemble du réseau avec le seul terme v^m ; j'ai alors calculé pour chaque volume la valeur d'une fonction complémentaire $f(v)$, telle que $kv^{2,85} + f(v)$ satisfasse aux données expérimentales; j'ai suivi dans cette détermination une marche analogue à celle indiquée plus haut pour la détermination de $\varphi(v)$, et j'ai été ainsi conduit, assez péniblement du reste, à l'équation d'une branche d'hyperbole :

$$f(v) = -\alpha + n \sqrt{(v - \beta)^2 + d^2}.$$

n a été assez facilement déterminé par la direction de l'une des asymptotes, mais l'ordonnée du centre $-\beta$ et l'axe non transverse d ont exigé des tâtonnements de calcul assez pénibles et sur lesquels il serait trop long d'insister. En résumé, j'arrive à la formule suivante :

$$\left\{ p + \frac{v - \left[a + m(v - b) + \frac{c}{v - b} \right] T}{kv^{2,85} - \alpha + n \sqrt{(v - \beta)^2 + d^2}} \right\} v = RT.$$

Les valeurs des constantes sont les suivantes :

$a = 0,0000014566,$	$R = 0,00368,$	$\alpha = 0,000000198,$
$b = 0,000947,$	$k = 44,6$	$\beta = 0,0018425,$
$c = 0,000000028832,$		$d = 0,0802679,$
$m = 0,0018,$		$n = 0,0006.$

Il est facile de voir que le covolume, qui tout d'abord avait paru éliminé de la formule, reparait dans la fonction $\varphi(v)$: le terme $\frac{c}{v-b}$ tend vers ∞ et, par suite, π' vers $-\infty$ quand v tend vers b ; pour des valeurs de v inférieures à b , π' prend des valeurs positives d'abord infiniment grandes et totalement dépourvues de sens, b joue donc ici le rôle du covolume.

III. Le tableau qui précède est relatif à la masse d'acide carbonique qui occupe un volume égal à l'unité à zéro sous la pression normale; il donne aux diverses températures les pressions nécessaires pour maintenir la masse de gaz en question sous les volumes inscrits à la première colonne verticale; on a inscrit l'une au-dessous de l'autre les pressions expérimentales fournies par mon réseau et celles calculées par la formule, ces dernières étant au dessus et en caractères différents.

On voit que la concordance de l'ensemble est très satisfaisante, surtout si l'on tient compte de la difficulté de la question dans des limites de température et surtout de pression aussi étendues; les divergences les plus fortes sont relatives à la plus haute température; il faut se rappeler que c'est avec beaucoup de peine que j'ai pu obtenir le tronçon d'isotherme à 258° , qui s'arrête vers 450 atmosphères.

II

I. La forme compliquée de la fonction à laquelle je viens d'arriver ne paraît pas devoir se prêter facilement, par l'emploi d'une méthode analogue à celle suivie par Clausius, au calcul des données relatives à la saturation; on peut cependant se rendre compte, dans une certaine mesure, du degré d'approximation avec laquelle elle satisfait, dans ces conditions, aux données expérimentales.

Admettons, pour un instant, qu'on possède les valeurs rigoureusement exactes des volumes de vapeur et de liquide à saturation; si l'on substitue à v dans la formule l'une ou l'autre de ces valeurs relatives à une température donnée, le calcul devra conduire à deux

valeurs de p égales entre elles et à la tension maxima correspondante. Il faut bien remarquer la difficulté de l'épreuve ainsi tentée ; le désaccord pourra provenir non seulement de l'insuffisance de la formule, mais encore de ce fait que, précisément à cause de cette insuffisance, les valeurs numériques des volumes pourront ne pas être strictement celles qui correspondent à l'état de saturation défini par cette même formule et à la température choisie ; il est facile de voir, d'après la forme des courbes, notamment celle des densités, que les divergences résultant de cette double cause d'erreur peuvent atteindre, quand on s'approche du point critique, des valeurs de beaucoup supérieures à celles qui correspondraient à la courbe de saturation réellement contenue dans la formule, mais dont le calcul, par suite de la complication de celle-ci, serait extrêmement pénible.

Le tableau suivant, qui se comprend sans explication, montre que les écarts entre les pressions calculées et observées sont parfaitement tolérables, si l'on tient compte des difficultés signalées plus haut. Les divergences les plus fortes portent sur les pressions déduites des volumes de liquide ; mais les tensions expérimentales sont généralement comprises entre les pressions calculées et très peu différentes de leurs moyennes.

ACIDE CARBONIQUE (*courbe de saturation*).

T		Volumes	π atm.	Tensions calculées atm.	Moyenne atm.	Tensions expé- rimen- tales atm.
0°	{ vapeur ...	0,020593	14,8	34,0	»	34,3
	{ liquide ...	0,002163	438,9	»		
5°	{ vapeur ...	0,017342	19,8	39,2	38,3	39,0
	{ liquide ...	0,002226	422,8	37,4		
10°	{ vapeur ...	0,014865	25,8	44,3	44,75	44,2
	{ liquide ...	0,002310	405,6	45,2		
15°	{ vapeur ...	0,012513	34,5	50,2	50,35	50,0
	{ liquide ...	0,002429	385,6	50,7		
20°	{ vapeur ...	0,010405	46,85	56,7	56,75	56,3
	{ liquide ...	0,002581	360,95	56,8		
25°	{ vapeur ...	0,008238	68,8	64,3	63,15	63,3
	{ liquide ...	0,002812	327,4	62,6		
30°	{ vapeur ...	0,005919	115,85	72,0	70,25	70,7
	{ liquide ...	0,003306	268,8	68,5		
34°	{ vapeur ...	0,0030433	149,1	72,7	71,35	72,3
	{ liquide ...	0,0036884	233,4	70,0		
31°,25	{ vapeur ...	0,004685	166,5	72,5	71,75	72,8
	{ liquide ...	0,003978	210,5	71,0		
31°,35	{ vapeur ...	0,004261	191,1	71,9	71,9	72,9
	{ liquide ...	0,004261	191,1	71,9		

L'ensemble des écarts se voit de suite sur la *fig.* ci-contre : à la

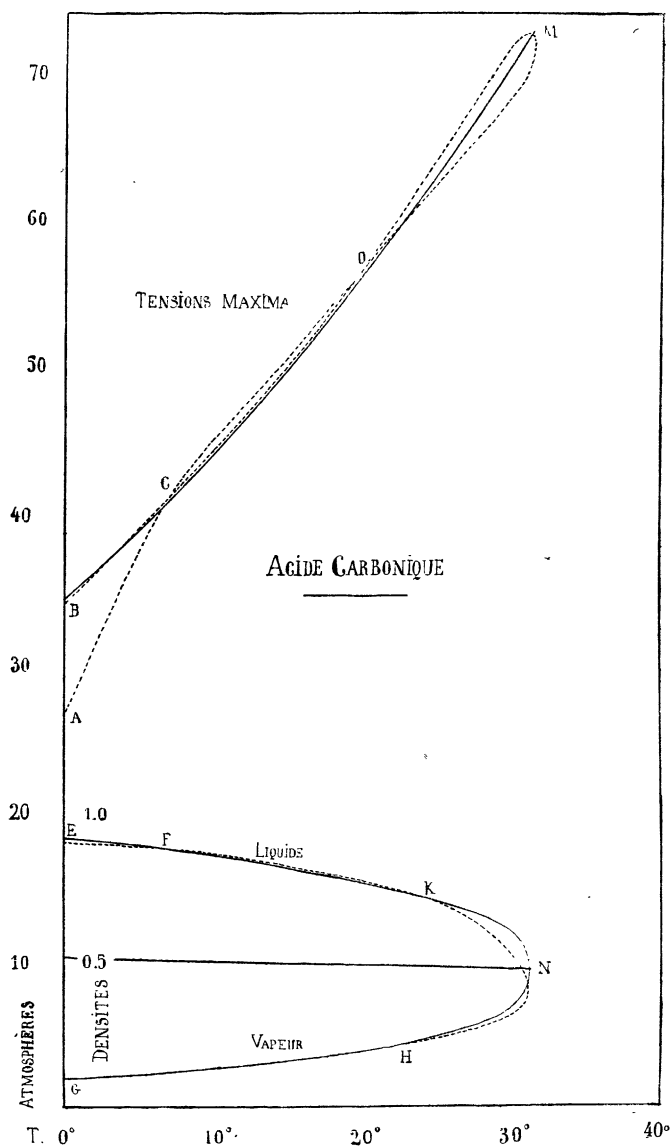


FIG. 4.

partie supérieure, la courbe des tensions maxima $p = f(t)$ est repré-

sentée en trait plein; l'ensemble des deux courbes calculées est tracé en trait ponctué; celles-ci se raccordent vers le point critique en M, après s'être coupées deux fois en C et D sensiblement sur la courbe expérimentale. De B en C, la courbe calculée avec les volumes de vapeur coïncide presque avec la courbe expérimentale; de C en A les divergences considérables que présente la courbe provenant des volumes de liquide ne correspondent, en réalité, qu'à de faibles différences pour les densités correspondantes; c'est ce que montrent bien les courbes expérimentale (trait plein) et calculée des densités de liquide et de vapeur reproduites à la partie inférieure de la figure; les petites différences qu'on voit de E en F entraînent, dans le calcul des pressions correspondantes, les écarts considérables qu'on voit de A en C; or ces petites différences sont presque de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales possibles, et encore dois-je ajouter que la dernière détermination expérimentale (ainsi que cela est indiqué sur la courbe de ma Note du 16 mai 1892) correspond à près de 2°; la courbe a été prolongée, d'après son allure, jusqu'à zéro.

On voit, en résumé, que les courbes de densité à saturation coïncident presque jusqu'en K, H, et que la déformation de la courbe calculée, entre KH et le point critique N, s'explique aisément après les remarques faites plus haut.

Je dois encore rappeler que la forme $[v - \varphi(v)T]$ du numérateur de π' a été établie en partant de ce fait que, pour un volume constant donné, la valeur de $\frac{d\pi'}{dt}$ est sensiblement constante. En réalité, pour qu'il en soit rigoureusement ainsi, il faudrait que le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$ soit lui-même rigoureusement fonction du volume seul; en effet, de la valeur de π' , soit $\frac{p_0 v_0}{v} - p$, on tire à volume constant

$$\frac{d\pi'}{dt} = \frac{1}{v} \frac{d(p_0 v_0)}{dt} - \frac{dp}{dt}.$$

comme $\frac{d(p_0 v_0)}{dt}$ est constant (le gaz devant être considéré comme parfait pour l'ordonnée initiale $p_0 v_0$) $\frac{d\pi'}{dt}$ ne sera fonction du volume seul que si le coefficient de pression est dans le même cas. Or, ainsi

que je l'ai fait remarquer depuis longtemps, les recherches faites jusqu'ici ne permettent pas d'affirmer qu'il en soit rigoureusement ainsi; j'inclinerais à considérer le fait comme une loi limite dont les variations toujours très petites sont encore mal connues. Si donc ces variations, quoique très petites, existent, le numérateur de π' serait de la forme $[(v - \varphi(vt)T)]$; la complication ainsi introduite serait peut-être compensée par une simplification du dénominateur; si l'on considère en effet que, dans le terme v^m , m varie très peu et que sa valeur moyenne est très voisine de 3, on ne peut s'empêcher de se demander si les légères modifications du numérateur dont je viens de parler ne réduiraient pas le dénominateur au seul terme kv^3 .

Enfin je dois faire remarquer encore que l'asymptote correspondant aux petits volumes, de l'hyperbole du dénominateur de π' , n'a pu être déterminée avec précision, faute de données expérimentales relatives à des pressions suffisamment élevées; il peut se faire que les deux asymptotes ne doivent pas avoir la même inclinaison sur l'axe des volumes, ainsi que cela résulte actuellement de l'équation de l'hyperbole; dans tous les cas, il faudrait se garder d'interpoler au-delà des limites des plus petits volumes compris dans mes tableaux.

II. La valeur du terme R (0,00368) est légèrement supérieure à l'inverse de la température absolue à zéro (0,003663) considérée quelquefois comme valeur commune de ce terme pour les différents gaz; il ne saurait en être autrement avec la forme de fonction adoptée ici; cette fonction donne en effet à zéro, pour $p = 1$ et $v = 1$,

$$1 + \pi' = RT = R \times 273.$$

Or, dans ces conditions, la valeur donnée ci-dessus de π' se réduit à $(p_0v_0 - 1)$, quantité évidemment positive pour tous les gaz étudiés, sauf l'hydrogène; par suite, R est supérieur à l'inverse de 273; pour que R soit égal à 273, il faudrait rapporter la formule à la masse de gaz telle que p_0v , sous une pression extrêmement faible (soit, pour l'ordonnée initiale p_0v_0), soit égale à l'unité; dans ces conditions, en effet, π' pourrait être considéré comme nul, et l'on aurait :

$$p_0v_0 = 1 = RT = R \times 273.$$

Si donc on prolonge l'isotherme à zéro du réseau actuel jusqu'à l'axe des p_0v , et si $1 + \varepsilon$ est l'ordonnée p_0v_0 ainsi obtenue, la masse de gaz pour laquelle cette ordonnée initiale aurait pour valeur l'unité

serait évidemment égale à celle à laquelle se rapporte actuellement le réseau, divisée par $1 + \varepsilon$.

C'est aux masses déterminées ainsi pour les différents gaz qu'il serait rationnel de rapporter les réseaux et les formules qui les représentent, car ce sont celles qui, à zéro et sous une même pression extrêmement faible, c'est-à-dire dans les conditions où les gaz peuvent être considérés comme parfaits, occuperaient le même volume ; ce sont donc ces mêmes masses qu'il conviendrait de faire intervenir dans les théories relatives aux équivalents en volume, à la loi d'Avogadro-Ampère et aux diverses questions qui s'y rattachent ; les résultats auxquels on arriverait ainsi reviendraient, au fond, théoriquement à ceux qui ont été calculés l'année dernière par M. D. Berthelot.

Il faudrait, pour arriver à de bons résultats, poursuivre l'étude expérimentale des isothermes jusque sous des pressions suffisamment faibles, tout en restant dans les limites où les erreurs relatives que comporte leur mesure ne commencent pas à devenir notables ; on éviterait ainsi l'incertitude que présentent forcément soit l'extrapolation, soit le prolongement graphique des courbes à partir de points trop éloignés de l'ordonnée initiale.
