



HAL
open science

Loi de variation de la tension superficielle avec la température

Eddy Mezger

► **To cite this version:**

Eddy Mezger. Loi de variation de la tension superficielle avec la température. Journal de Physique et le Radium, 1946, 7 (10), pp.303-309. 10.1051/jphysrad:01946007010030300 . jpa-00233998

HAL Id: jpa-00233998

<https://hal.science/jpa-00233998>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LOI DE VARIATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE AVEC LA TEMPÉRATURE

Par EDDY MEZGER.

Sommaire. — Étude purement thermodynamique. En admettant que la variation d'entropie pour la substance qui passe de l'intérieur du liquide à la surface soit nulle au zéro absolu, et en tenant compte du fait que la tension superficielle γ est nulle au point critique, on obtient, pour sa loi de variation en fonction de la température,

$$\gamma = \frac{U_0 N^{\frac{2}{3}} (1 - \theta^2)}{\left(\frac{1}{v^3} - l\right)^2},$$

où U_0 est la variation d'énergie interne si une molécule passe, au zéro absolu, de l'intérieur à la surface, N le nombre d'Avogadro, θ la température réduite $\frac{T}{T_c}$, v le volume occupé par une molécule-gramme et l une constante, homogène à une longueur et qui se déduit de la mesure de γ à deux températures différentes.

La formule est bien vérifiée (à moins de 1 pour 100 près) dans un large intervalle (— 8 à 130° dans le cas de l'eau) par les données des tables pour des liquides aussi différents que l'eau, le benzène, le mercure. Calcul de l'influence de la pression. Le diamètre moléculaire qui intervient dans l'ensemble de la théorie est proportionnel à la racine cubique du volume critique.

I. — Formule fondamentale des tensions superficielles.

Les formules qui donnent la variation de la tension superficielle d'un liquide avec la température (formules de Van der Waals, d'Eotvös, de Mac Leod ou de Sugden) sont toutes d'ordre expérimental et n'ont aucune base théorique sérieuse.

La formule que je propose ci-dessous a une base théorique précise qui relève de l'application des formules classiques de la Thermodynamique et qui repose sur une hypothèse simple.

L'étude présente expose la démonstration de cette formule et en contrôle la précision.

Formules de base utilisées dans cette étude.

— La formule de Gibbs Helmholtz

$$U = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad (1)$$

(U et A désignant les variations d'énergie interne et d'énergie utilisable dans une transformation isotherme dans laquelle T et V sont les variables, T étant la température absolue et V étant le volume), se transforme comme suit.

Développons U en série

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

en nous arrêtant au troisième ordre.

L'équation de Gibbs-Helmholtz

$$T \frac{\partial A}{\partial T} - A = -U \quad \text{ou} \quad \frac{T \frac{\partial A}{\partial T} - A}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$$

donne, en intégrant, et en confondant $\frac{\partial A}{\partial T}$ avec $\frac{dA}{dT}$,

$$\frac{A}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dT + \text{const.} = \frac{U_0}{T} - \alpha \mathcal{L} T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \alpha,$$

$$A = U_0 - \alpha T \mathcal{L} T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \alpha T,$$

avec

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 + \alpha - \mathcal{L} T,$$

$\frac{\partial A}{\partial T}$ est la variation d'entropie.

Portons une molécule sur la surface libre d'un liquide et appliquons les équations précédentes à cette transformation. Nous admettrons qu'au zéro absolu, le désordre moléculaire serait le même à l'intérieur du liquide et sur la surface libre, de sorte que la variation d'entropie serait nulle ou encore que $\frac{\partial A}{\partial T}$ serait nul au zéro absolu. Avec cette hypothèse, nous aurons $\alpha = 0$ et $a = 0$, car $\mathcal{L}0 = -\infty$.

Remarquons la similitude entre les hypothèses faites ici et les hypothèses qui conduisent au principe de Nernst. Les hypothèses faites ici paraissent

raisonnables. Ce sont les résultats auxquels conduisent les formules obtenues qui en confirment la justesse.

Les expressions de U et A deviennent alors

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 \dots \\ A &= U - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots \end{aligned}$$

Dans la plupart des cas, il suffit de se limiter aux deux premiers termes et l'on a

$$\begin{cases} U = U_0 + \beta T^2, \\ A = U_0 - \beta T^2. \end{cases} \quad (2)$$

Ces deux équations seront à la base de notre étude.

Formule fondamentale des tensions superficielles. — L'hypothèse suivant laquelle $\frac{dA}{dT}$ est nul au zéro absolu entraîne que nous supposons un liquide pur, ne contenant aucune substance dissoute, aucune suspension colloïdale et que les molécules sont simples, c'est-à-dire ni associées, ni dissociées. Si la moyenne des distances intermoléculaires est r , telle que

$$v = Nr^3,$$

v , volume occupé par la molécule-gramme;
 N , constante d'Avogadro;

il y aura, en première approximation par centimètre carré de surface libre, $\frac{1}{r^2}$ mol.

Par ailleurs, si la tension superficielle du liquide est γ , le travail qu'il faut fournir, pour augmenter la surface libre de 1 cm², a aussi, pour valeur, γ .

De façon à pouvoir appliquer les relations (2) à la surface libre d'un liquide, faisons passer une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre. La surface libre augmente en première approximation d'une surface égale à r^2 et le travail à fournir est égal à γr^2 . Ce travail est égal aussi à $A = U_0 - \beta T^2$. Par conséquent,

$$A = U_0 - \beta T^2 = \gamma r^2 = \gamma \frac{v^{\frac{2}{3}}}{N^{\frac{2}{3}}},$$

d'où

$$\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}}. \quad (3)$$

Pour arriver à cette formule, nous avons attribué, à chaque molécule de la surface libre, une surface égale à r^2 (r étant tel que $v = Nr^3$). Cette affirmation est assez grossière. En réalité, la répartition superficielle des molécules peut être différente. Il est

raisonnable de penser (ce serait déjà possible pour des sphères rigides) qu'ils sont plus serrés et occupent chacune une surface inférieure à r^2 . C'est la raison pour laquelle j'écris la surface occupée par une molécule sur la surface libre, $(r - l)^2$, l étant un facteur de correction qui se détermine avec précision, comme nous le verrons par la suite.

Par suite,

$$\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}}{(v^{\frac{1}{3}} - l)^2}. \quad (4)$$

Cette formule, pour l'instant, contient trois constantes.

Réduction du nombre des constantes. — La tension superficielle doit être nulle au point critique. Par suite,

$$\beta = \frac{U_0}{T_c^2}. \quad (5)$$

La formule fondamentale s'écrira donc

$$\gamma = \frac{U_0 N^{\frac{2}{3}} (1 - \theta^2)}{(v^{\frac{1}{3}} - l)^2}. \quad (6)$$

Détermination de la valeur du terme de correction l . — Le terme de correction l doit être tel que les constantes U_0 et β satisfassent à la formule (5). En appliquant la formule (4) à un même corps, à deux températures différentes, on a deux équations avec trois inconnues U_0 , β et l . En y adjoignant la formule (5), on a un système de trois équations qui détermine l .

Il est plus commode d'opérer graphiquement.

Étude de la courbe représentative de la variation de la tension superficielle avec la température. — La courbe présente un point d'inflexion et a la forme représentée ci-dessus.

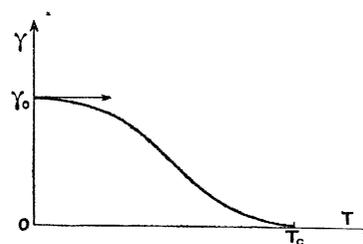


Fig. 1.

ture. — La courbe présente un point d'inflexion et a la forme représentée ci-dessus.

Application de la formule fondamentale à différents corps. — 1. LE BENZÈNE.

1° Détermination des constantes :

Température (°C.).....	0	150
Tension superficielle.....	31,7	12,86
Volume en cm ³ /g.....	1,111	1,368
Volume critique.....	3,2847	
Température critique (°K.).....	561,5	
<i>l</i>	0,624	
β	0,571.10 ⁻¹⁹	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	0,571.10 ⁻¹⁹	

2° Donc,

$$\gamma = \frac{7,05(1 - \theta)^2}{\left(\frac{1}{\rho^3} - 0,624\right)^2}$$

3° Variation de la tension superficielle avec la température.

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité (g/cm ³).	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
0.....	31,70±0,5	0,90066	31,7	0
20.....	29,02±0,3	0,8790	29,05	0
30.....	27,70±0,3	0,8683	27,8	0
50.....	25,08±0,1	0,8466	25,1	0
70.....	22,52±0,5	0,8248	22,65	0
100.....	18,78±0,2	0,7927	18,95	0
150.....	12,86±0,2	0,7310	12,9	0
200.....	7,41±0,2	0,6605	7,47	0
250.....	2,66±0,2	0,5609	2,7	0
270.....	1,08±0,15	0,4984	1,13	0
280.....	0,42±0,1	0,4514	0,457	0
285.....	0,14	-	-	-
288,5.....	0	0,3045	0	0

2. L'EAU (LIQUIDE A MOLÉCULES ASSOCIÉES).

1° Détermination des constantes.

Température (°C.).....	0	130
Tension superficielle.....	75,65	52,84
Volume (cm ³ /g).....	1	1,0694
Volume critique.....	3,04	
Température critique (°K.).....	647	
<i>l</i>	0,3028	
β	1,017.10 ⁻¹⁹	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	1,017.10 ⁻¹⁹	

2° Variation de la tension superficielle avec la température.

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Volume occupé (g).	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
-8.....	76,96±0,3	1	76,83	0
0.....	75,64±0,2	1,00013	75,634	0
10.....	74,22±0,05	1,00027	74,40	+0,25
20.....	72,75±0,05	1,00127	73,03	+0,35
30.....	71,18±0,05	1,00435	71,477	+0,41
40.....	69,56±0,05	1,0078	69,97	+0,59
50.....	67,91±0,05	1,0121	68,307	+0,59
60.....	66,18±0,05	1,0171	66,65	+0,71
70.....	64,42±0,1	1,0227	64,9	+0,67
80.....	62,61±0,1	1,0290	62,7	+0,45
90.....	60,75±0,2	1,0359	61,1	+0,36
100.....	58,85±0,2	1,0434	59,0	+0,45
110.....	56,89±0,2	1,0515	57,1	+0,4
120.....	54,89±0,2	1,06	54,95	0
130.....	52,84±0,3	1,0694	52,95	0

3. LE MERCURE. — 1° Détermination des constantes.

Température (°C.).....	20	200
Tension superficielle.....	471,6	431,2
Densité.....	13,546	13,113
Densité critique.....	5	
Température critique (°C.)....	1450	
<i>l</i>	0,1955	
β	0,393.10 ⁻¹⁹	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	0,392.10 ⁻¹⁹	

$$\gamma = \frac{24,335 - 0,008189 \cdot 10^{-3} T^2}{\left(\frac{1}{\rho^3} - 0,1955\right)^2}$$

2° Variation de la tension superficielle avec la température.

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
30.....	471,6	13,5463	471	0,13
40.....	468,2	13,4974	466,9	0,28
100.....	456,2	13,352	454,06	0,47
200.....	431,2	13,113	430,6	0,14
300.....	399,5	12,875	405,1	1,42
360.....	376,4	12,7328	388,69	3,27
1450.....	0	5	0	0

Remarque. — On constate :

1° une erreur de 0,13-0,14 pour 100 due à ce que le choix du terme de correction, *l*, aurait pu être meilleur;

2° un point où l'erreur est de 3,27 pour 100 et qui doit correspondre à une mesure effectuée sous pression. Il faudrait alors tenir compte de la pression comme nous le verrons plus loin.

4. L'ACIDE ACÉTIQUE. — 1° Détermination des constantes.

Température (°C).....	20	200
Tension superficielle.....	23,46	10,08
Densité.....	1,0491	0,8261
Température critique (°C)...	321,6	
Densité critique.....	0,3506	
<i>l</i>	-0,3183	
β	3,18.10 ⁻¹⁹	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	3,18.10 ⁻¹⁹	

$$\gamma = \frac{52,552 - 0,14858 \cdot 10^{-3} T^2}{\left(\frac{1}{\rho^3} + 0,3183\right)^2}$$

2° Variation de la tension superficielle avec la température.

Température (°C).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
20.....	23,46	1,0491	23,46	0
130.....	16,18	0,9235	15,71	-2,9
200.....	10,08	0,8261?	10,08	0
300.....	1,16?	0,5878?	1,648	+42?
321,6.....	0	0,3506	0	0
(critique)				

Remarque. — Nous trouvons un point où l'erreur est de 42 pour 100. Cela correspond à une erreur expérimentale.

En effet, si nous nous rapportons aux courbes réduites des tensions superficielles publiées par M. Bauer, dans le *Journal de Physique* de novembre 1936, nous constatons que cette mesure expérimentale tombe nettement au-dessous de la courbe. Si nous relevons sur cette courbe la tension superficielle que l'acide acétique devrait avoir en ce point, il n'y a plus d'erreur par rapport à la tension superficielle calculée.

5. L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. — 1° Détermination des constantes.

Température (°C).....	20	100
Volume.....	1,2634	1,4005

Tension superficielle.....	23,02	14,8
Température critique (°C)....	240	
Densité critique.....	0,2722	
<i>l</i>	0,203	
β	1,409.10 ⁻¹⁹	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	1,409.10 ⁻¹²	

$$\gamma = \frac{26,338 - T^2 \cdot 10^{-4}}{\left(\frac{1}{\rho^3} - 0,203\right)^2}$$

2° Variation de la tension superficielle avec la température.

Température (°C).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
20.....	23,02	0,7915	23,018	0
100.....	14,80	0,7140	14,797	0
150.....	9,77	0,6495	9,306	-4,75
200.....	4,05	0,5530	3,8236	-5,6
240.....	0	0,2722	0	0
(critique)				

Remarque. — Nous avons également relevé, dans un formulaire, une densité critique égale à 0,2327.

6. TÉTRACHLORURE DE CARBONE. — Un calcul rapide à la règle à calcul conduit à la formule suivante :

$$\gamma = \frac{4,64(1 - \theta^2)}{\left(\frac{1}{\rho^3} - 0,495\right)^2}$$

Le tableau suivant montre deux erreurs de signe contraire : -7 et +8,8 pour 100.

Température (°C).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
20.....	25,68	1,5939	25,8	+0,47
80.....	18,71	1,4765	18,8	+0,48
100.....	16,48	1,4343	16,7	+1,33
150.....	11,21	1,3215	11,2	-0,9
200.....	6,34	1,1888?	5,9	-7
250.....	1,93	0,9980	2,1	+8,8
283,15...	0	0,5576	0	0

Présence des molécules de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre du liquide. — On peut, le plus souvent, négliger la présence de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre. Il convient, néanmoins, de la considérer dans certains cas.

Le travail A , nécessaire pour porter une molécule M de l'intérieur du liquide sur la surface libre, est dû au travail de la force exercée sur cette molécule M par les molécules de l'intérieur du liquide. Or, il est évident que s'il y a des molécules au-dessus de la surface libre, celles-ci exerceront également une force d'attraction sur la molécule M , force dirigée en sens contraire de la précédente. Le travail A se trouve donc diminué. Or, prenons la vapeur toute seule, en dehors de la présence du liquide; nous pouvons considérer la surface qui délimite le volume occupé par la phase gazeuse comme possédant une tension superficielle γ_2 . Le liquide, nous pouvons l'imaginer sans molécules gazeuses sus-jacentes, celles-ci étant enlevées au fur et à mesure de leur formation : le liquide vaporiserait constamment des molécules, mais cela n'empêcherait pas la surface libre d'exister. Soit γ_1 la tension superficielle du liquide sans vapeur sus-jacente. La tension superficielle γ de la surface libre d'un liquide surmonté de sa vapeur sera alors

$$\gamma = \gamma_1 - \gamma_2.$$

C'est un travail qui est égal à la différence de deux travaux; c'est une énergie potentielle qui est la différence de deux énergies potentielles. Or, γ_1 et γ_2 résultent de l'application de la formule (3).

Par suite,

$$\gamma = (U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{\left(\nu_1^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} - \frac{1}{\left(\nu_2^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} \right]$$

ν_1 est le volume de la molécule-gramme à l'état liquide;

ν_2 est le volume de la molécule-gramme à l'état gazeux.

Remarquons que nous pourrions souvent négliger la présence des molécules de la vapeur et nous en tenir à la formule (3).

Quantité de chaleur à fournir pour amener une molécule sur la surface libre d'un liquide. — Pour amener une molécule de l'intérieur d'un liquide sur la surface libre, il faut fournir, non seulement un travail A , mais encore une quantité de chaleur Q . Négligeons, pour l'instant, la présence des molécules de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre.

$$Q = U_c - A,$$

c'est-à-dire

$$Q_{\text{mol}} = U_0 + \beta T^2 - U_0 + \beta T^2 = 2\beta T^2 = 2U_0 \frac{T^2}{T_c^2}$$

$$Q_{\text{mol}} = 2\beta T^2 = 2U_0 \frac{T^2}{T_c^2}. \quad (6)$$

Éliminons U_0 entre l'équation précédente et

l'équation fondamentale dérivée

$$\gamma \left(\nu^{\frac{1}{3}} - l\right)^2 = (U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{2}{3} \left(\nu^{\frac{1}{3}} - l\right) \gamma \nu^{-\frac{2}{3}} \frac{d\nu}{dT} + \left(\nu^{\frac{1}{3}} - l\right)^2 \frac{d\gamma}{dT} = -2\beta N^{\frac{2}{3}} T,$$

$$Q_{\text{mol}} = 2\beta T^2, \quad \text{d'où } \beta = \frac{Q}{2T^2}$$

$$\frac{2}{3} \left(\nu^{\frac{1}{3}} - l\right) \gamma \nu^{-\frac{2}{3}} \frac{d\nu}{dT} + \left(\nu^{\frac{1}{3}} - l\right)^2 \frac{d\gamma}{dT} = -\frac{N^{\frac{2}{3}} Q}{T}.$$

Comme

$$Q_{\text{cm}^2} = Q_{\text{mol}} \times \frac{N^{\frac{2}{3}}}{\left(\nu^{\frac{1}{3}} - l\right)^2},$$

il vient

$$Q_{\text{cm}^2} = -\frac{2}{3} \gamma \frac{T}{\nu} \frac{d\nu}{dT} - \frac{1}{1 - \frac{2}{\nu^{\frac{1}{3}}}} T \frac{d\gamma}{dT} \quad (7)$$

formule dans laquelle ν est le volume de la molécule-gramme.

Remarquons que $\frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dT}$ est la quantité dont augmente un volume de 1 cm^3 par suite d'une élévation de température de 1° . Le terme $\frac{2}{3} \frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dT}$ correspond à l'augmentation en surface de 1 cm^2 de surface libre. Ce terme, multiplié par γ , représente un travail de dilatation de la surface libre. Ce terme-ci, multiplié par T , donne le travail de dilatation total à partir du zéro absolu. La quantité de chaleur Q est la quantité de chaleur à fournir à 1 cm^2 de surface libre, quand on constitue ce centimètre carré avec des molécules immobiles et isolées. Si, au lieu de constituer ainsi 1 cm^2 de surface libre, on prend des molécules du liquide pour les porter sur la surface libre, il n'y aura pas lieu de tenir compte du terme de dilatation, le travail de dilatation étant déjà fourni à ces molécules.

Une transformation isotherme amenant une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre demandera, si $\frac{d\nu}{dT}$ est nul,

$$Q_{\text{cm}^2} = -T \frac{d\gamma}{dT}. \quad (8)$$

Si l'on veut tenir compte de la présence de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre, il faudra écrire, en raisonnant comme pour l'énergie libre,

$$Q_{\text{cm}^2} = 2\beta N^{\frac{2}{3}} T^2 \left[\frac{1}{\left(\nu_1^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} - \frac{1}{\left(\nu_2^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} \right]. \quad (9)$$

Au point critique, la quantité de chaleur à fournir est nulle, ce qui est bien évident.

On pourra souvent négliger la présence des molécules de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre.

II. — Influence de la pression sur la tension superficielle.

Tous les corps précédemment examinés ont une tension superficielle mesurée sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire une pression très faible, dont nous pouvons négliger l'influence.

Il n'en est plus de même si nous examinons la tension superficielle d'un gaz liquéfié. La pression intervient dans l'expression de la tension superficielle et cela est dû à ce qu'il y a une variation de densité quand on passe de l'intérieur du liquide sur la surface libre. Cette variation de densité dont l'importance n'était pas prévisible, s'est avérée par l'étude et la détermination de la constante l : au lieu

de trouver, en effet, $\frac{N^{\frac{2}{3}}}{\nu^{\frac{2}{3}}}$ mol : cm² de surface libre, nous en avons trouvé

$$\frac{N^{\frac{2}{3}}}{\left(\frac{1}{\nu^{\frac{1}{3}}} - l\right)^2}.$$

Considérant le passage d'une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre, la pression demeurant constante au cours de ce passage, la variation d'énergie libre d'Helmoltz se trouve être augmentée d'une quantité égale à $p \Delta v$, Δv étant la variation de volume occupée par une molécule.

Par suite,

$$A = U_0 + \alpha T - \alpha T L T - \beta T^2 + p \Delta v$$

et

$$\frac{dA}{dT} = \alpha - \alpha L T - \alpha - 2\beta T \dots + \frac{p d\Delta v}{dT} + \Delta v \frac{dT}{dT}.$$

Cette dernière expression est encore égale à la variation d'entropie. La variation d'entropie étant supposée nulle, comme précédemment, au zéro absolu, nous aurons $\alpha = 0$, $a = 0$ et, par suite,

$$A = U_0 - \beta T^2 + p \Delta v.$$

Cette expression sera encore égale à

$$\gamma \frac{\left(\frac{1}{\nu^{\frac{1}{3}}} - l\right)^2}{N^{\frac{2}{3}}},$$

et il vient

$$\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2 + p \Delta v) N^{\frac{2}{3}}}{\left(\frac{1}{\nu^{\frac{1}{3}}} - l\right)^2}.$$

Si la pression est faible ou nulle, nous retrouvons la formule fondamentale de la première partie de cette étude.

Il nous reste à exprimer Δv en fonction de l . Plusieurs expressions sont possibles, plus ou moins compliquées d'ailleurs, d'après les hypothèses que l'on peut faire sur la variation de volume occupé par une molécule. Puisque nous avons été amenés, dans notre étude antérieure, à retrancher une longueur l du terme $\nu^{\frac{1}{3}}$, et non pas à retrancher une surface s du terme $\nu^{\frac{2}{3}}$ ou un volume b du terme ν , il paraît logique de considérer le volume moyen occupé par une molécule sur la surface libre comme un parallélépipède rectangle de base $\frac{\nu^{\frac{2}{3}}}{N^{\frac{2}{3}}}$ et de

hauteur $\frac{\frac{1}{\nu^{\frac{1}{3}}} - l}{N^{\frac{1}{3}}}$. Le volume de ce parallélépipède est

$$\frac{\nu^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\nu^{\frac{1}{3}}} - l\right)}{N}.$$

Une molécule de l'intérieur du liquide occupe un volume moyen $\frac{\nu}{N}$ et, par suite,

$$\Delta v = \frac{\nu^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\nu^{\frac{1}{3}}} - l\right) - \nu}{N} = \boxed{\Delta v = \frac{-l \nu^{\frac{2}{3}}}{N}}.$$

Cette expression de Δv , d'une extrême simplicité, donne des résultats satisfaisants. Nous donnons ci-dessous, pour l'anhydride carbonique, les résultats comparés des deux formules fondamentales, sans considération de la pression extérieure et avec considération de cette pression.

Température (T° k.)	Tension superficielle γ réel.	Volume du liquide (cm ³ /g).	Pression (kg/cm ²).	Sans tenir compte de la pression extérieure		Compte tenu de la pression extérieure	
				γ calculé.	Erreur (%).	γ calculé.	Erreur (%).
248....	9,13	0,950	17,5	9,125	0	9,13	0
273....	4,49	1,088	35,4	4,376	-2,64	4,43	-1,3
283....	2,73	1,17	45,7	2,73	0	2,73	0
288....	1,90	1,225	51,6	1,95	+2,63	1,926	+1,36
293....	1,16	1,3	58,1	1,255	+8,16	1,186	+2,8
298....	0,52	1,42	65,4	0,616	+18,4	0,494	-5
304....	0	2,16	75,3	0	0	0	0

Les erreurs sont maintenant de l'ordre des erreurs expérimentales. Dans le premier cas, nous avons trouvé $l = 0,542$, avec $U_0 N^{\frac{2}{3}} = 66,11$ et $\beta N^{\frac{2}{3}} = 0,715 \cdot 10^{-3}$. Dans le deuxième cas, $l = 0,445$ avec $U_0 N^{\frac{2}{3}} = 100$ et $\beta N^{\frac{2}{3}} = 1,089 \cdot 10^{-3}$.

III. — Application de la loi
des états correspondants
à l'étude des tensions superficielles.

1. L'application de la loi des états correspondants conduit à l'égalité fondamentale $\beta = \frac{U_0}{T_c^2}$ en posant que tous les corps doivent avoir aux mêmes températures réduites même valeur du terme $\frac{U}{U_c}$; U_c étant la variation d'énergie à la température critique.

2. Par ailleurs, Guggenheim a montré que $\frac{\gamma}{kT_c \frac{\rho_c}{\rho_c^2}}$ est une fonction de la température réduite θ . Ce que nous écrirons

$$\frac{\gamma}{kT_c \frac{\rho_c}{\rho_c^2}} = A f(\theta), \quad (1)$$

A étant une constante.

Rocard a montré que $\frac{\gamma}{f \rho_c}$ est une fonction de la température réduite θ ; f étant le diamètre moléculaire,

$$\frac{\gamma}{f \rho_c} = B f(\theta), \quad (2)$$

B étant une constante.

Il résulte de notre formule fondamentale que $\frac{\gamma}{U_0 N^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_c^{\frac{2}{3}}}{\rho_c^{\frac{2}{3}}}}$ est une fonction de la température réduite. C étant une constante, nous aurons

$$\frac{\gamma}{U_0 N^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_c^{\frac{2}{3}}}{\rho_c^{\frac{2}{3}}}} = C f(\theta). \quad (3)$$

Du rapprochement des formules de Guggenheim et de Rocard, on déduit

$$f = \frac{A}{B} \cdot \frac{kT_c}{\rho_c \rho_c^{\frac{2}{3}}} = \frac{A}{B} \frac{kT_c}{\rho_c \rho_c} \cdot \rho_c^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

c'est-à-dire

$$f = K \cdot \rho_c^{\frac{1}{3}}.$$

Nous connaissons déjà ce résultat que l'on déduit de l'équation caractéristique de Van der Waals. Mais ici le raisonnement est beaucoup plus général et l'on peut énoncer la loi suivante :

Le diamètre d'encombrement d'une molécule est proportionnel à la racine cubique du volume critique.

Il est aisé de voir que les diamètres d'encombrement des molécules déduites du volume du liquide à basse température satisfont à cette loi et se distribuent selon une droite passant par l'origine sur un graphique de f en fonction de $\rho_c^{\frac{1}{3}}$. Les diamètres des molécules déduites de l'étude de la viscosité forment un groupement sur ce graphique axé sur cette droite. Il semble possible de baser une méthode de détermination des diamètres moléculaires sur la formule (4).

Il semble résulter du rapprochement de la formule (3) avec les formules de Rocard et de Guggenheim qu'il faille considérer, d'un groupe de molécules à un autre, un nombre de degrés de liberté différent ou une épaisseur de surface libre égale à une ou plusieurs couches monomoléculaires.

Notons encore qu'il avait semblé, à première vue, que U_0 est une somme de constantes atomiques, cette constante variant, en effet, assez régulièrement quand la molécule devient plus compliquée. Mais comme $U_0 N^{\frac{2}{3}} = \frac{A}{c} \cdot kT_c$, on constate que U_0 varie comme T_c , mais n'a pas une forme aggrégative.