



HAL
open science

CLAUSIUS. - Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur (Sur la compressibilité et la dilatation de l'acide carbonique): Annalen der Physik und Chemie, nouvelle série. t. IX, p. 337; 1880

J. Violle

► **To cite this version:**

J. Violle. CLAUSIUS. - Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur (Sur la compressibilité et la dilatation de l'acide carbonique): Annalen der Physik und Chemie, nouvelle série. t. IX, p. 337; 1880. J. Phys. Theor. Appl., 1881, 10 (1), pp.36-41. 10.1051/jphystap:018810010003601 . jpa-00237812

HAL Id: jpa-00237812

<https://hal.science/jpa-00237812>

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.

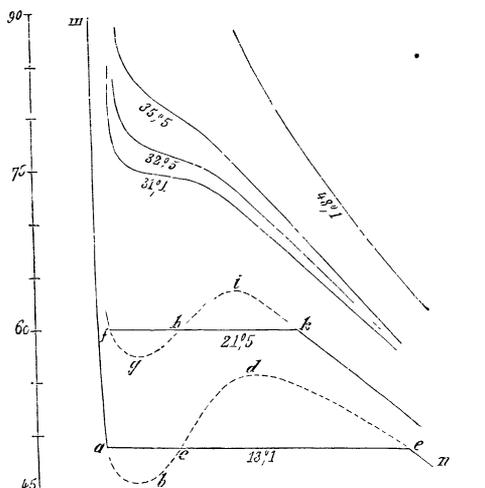
CLAUSIUS. — Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur (Sur la compressibilité et la dilatation de l'acide carbonique): *Annalen der Physik und Chemie*, nouvelle série, t. IX, p. 337; 1880.

Dans ce Mémoire très important, M. Clausius cherche à établir une formule représentant la manière dont l'acide carbonique se comporte quant à la pression, au volume et à la température, d'après les belles expériences de M. Andrews. Il rappelle d'abord que M. James Thomson a complété les courbes d'Andrews relatives aux températures inférieures à 31° par les portions tracées en pon-

(¹) WIEDEMANN, *Ann. der Physik und Chemie*, nouvelle série, t. VI, p. 485; 1879. Voir *Journal de Physique*, t. VIII, p. 349.

tué sur la figure ci-dessous, et qui représentent un passage graduel de l'état gazeux à l'état liquide. Sur cette figure (*fig. 1*) on a, contrairement à M. Andrews, mais conformément aux habitudes de la Thermodynamique, pris pour abscisses les volumes et pour ordonnées les pressions. Les portions ponctuées indiquent un mode

Fig. 1.



de passage irréalisable pratiquement, parce qu'il correspond à une série d'états d'équilibre instable, mais parfaitement concevable théoriquement : au lieu de considérer le corps qui se liquéfie comme un mélange à proportions variables de gaz et de liquide, il suffit d'imaginer que le passage de l'état gazeux à l'état liquide s'effectue par une série continue d'états intermédiaires, la masse entière étant à chaque instant à un seul et même état.

Ensuite il passe en revue les diverses formules proposées successivement par MM. Rankine ⁽¹⁾, Hirn ⁽²⁾, Recknagel ⁽³⁾ et Van der Waals ⁽⁴⁾ pour remplacer la relation théorique

$$(1) \quad pv = RT$$

(1) RANKINE, *Phil. Transact.*, 1854, p. 336, et 1862, p. 579.

(2) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. II, p. 215.

(3) RECKNAGEL, *Pogg. Ann.*, Ergbd. V, p. 563; 1871.

(4) VAN DER WAALS, *Over de continuïteit van den gas-en vloeestofstoestand*; Leyden,

et il s'arrête finalement à la formule suivante,

$$(2) \quad \left[p + \frac{c}{T(\nu + \beta)^2} \right] (\nu - \alpha) = RT,$$

qui contient, comme celle des auteurs précédents, la constante α , représentant la « somme des volumes des atomes » ou le « covolume » et un terme $\frac{c}{T(\nu + \beta)^2}$, exprimant la « somme des attractions mutuelles » ou la « pression interne ». On admettait généralement que ce dernier terme devait être en raison inverse du carré du volume. M. Clausius le prend inversement proportionnel à $(\nu + \beta)^2$, β étant une deuxième constante et en raison inverse de T .

En adoptant pour unité de pression la pression atmosphérique et pour unité de volume le volume du gaz sous la pression atmosphérique et à 0°, les quatre constantes de la formule sont, pour l'acide carbonique,

$$R = 0,003688,$$

$$c = 2,0935,$$

$$\alpha = 0,000843,$$

$$\beta = 0,000977.$$

Si l'on applique la formule à six séries de M. Andrews, prises également parmi ses anciennes et parmi ses nouvelles expériences, on a les résultats consignés dans les Tableaux suivants :

	Densité du gaz (la densité initiale étant prise pour unité).	Volume.	Pression		Différence entre les pressions calculée et observée. atm
			calculée.	observée.	
Temp. 6°, 5 (nouvelle série).	$\frac{1}{16,13}$	0,06349	14,65	14,68	— 0,03
	$\frac{1}{29,62}$	0,03458	24,63	24,81	— 0,18
	$\frac{1}{41,80}$	0,02236	34,15	34,49	— 0,34

1873. Une analyse du Mémoire de M. van der Waals a été publiée dans les *Beiblätter zu der Ann. der Physik*, t. I, p. 11, 1877. La formule de M. van der Waals est

$$\left(p + \frac{c}{\nu^2} \right) (\nu - \alpha) = RT,$$

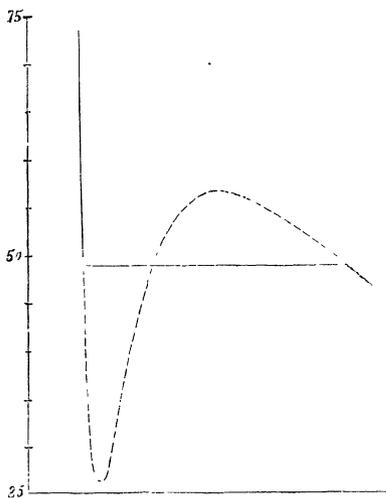
	Densité du gaz (la densité initiale étant prise pour unité).	Volume.	Pression		Différence entre les pressions calculée et observée.
			calculée.	observée.	
Temp. 13°, 1 (ancienne série).	$\frac{1}{76,16}$	0,013768	47,98	47,50	— 0,48
	$\frac{1}{80,43}$	0,013037	49,27	48,76	— 0,51
	$\frac{1}{480,4}$	0,002183	54,66	54,56	— 0,10
	$\frac{1}{510,7}$	0,002053	74,96	90,43	— 15,47
Temp. 31°, 1 (ancienne série).	$\frac{1}{80,55}$	0,013847	54,92	54,79	— 0,13
	$\frac{1}{124,4}$	0,008966	68,44	67,60	— 0,84
	$\frac{1}{174,4}$	0,006395	75,33	73,83	— 1,50
	$\frac{1}{311,1}$	0,003585	78,22	75,40	— 2,82
	$\frac{1}{405,5}$	0,002751	92,47	85,19	— 7,28
Temp. 48°, 1 (ancienne série).	$\frac{1}{86,45}$	0,013631	62,05	62,60	+ 0,55
	$\frac{1}{146,8}$	0,008038	84,42	84,35	— 0,07
	$\frac{1}{298,4}$	0,003949	112,6	109,4	+ 3,20
Temp. 64° (nouvelle série).	$\frac{1}{24,18}$	0,05118	22,41	22,56	— 0,15
	$\frac{1}{46,34}$	0,02670	39,95	40,54	— 0,59
	$\frac{1}{83,44}$	0,01483	63,99	64,96	— 0,97
	$\frac{1}{185,5}$	0,00667	107,06	106,88	— 0,18
	$\frac{1}{446,4}$	0,00277	202,30	222,92	— 20,62

40 CLAUDIUS. — COMPRESSIBILITÉ DE L'ACIDE CARBONIQUE.

	Densité du gaz (la densité initiale étant prise pour unité).	Volume.	Pression		Différence entre les pressions calculée et observée. atm
			calculée.	observée.	
			atm	atm	
Temp. 100° (nouvelle série).	$\frac{1}{26,09}$	0,05255	24,65	24,85	— 0,20
	$\frac{1}{50,63}$	0,02708	45,30	45,99	— 0,69
	$\frac{1}{96,65}$	0,01419	78,69	80,25	— 1,56
	$\frac{1}{218,0}$	0,00629	146,29	145,44	— 0,85
	$\frac{1}{379,3}$	0,00362	230,09	223,57	+ 6,52

L'accord est en général très satisfaisant, sauf pour les hautes

Fig. 2.



pressions où la densité de l'acide carbonique se trouve réduite au $\frac{1}{400}$ ou $\frac{1}{500}$ de sa valeur initiale. Mais si l'on réfléchit aux incertitudes des mesures sous ces pressions, si l'on considère d'autre part que les Δ sont tantôt positifs, tantôt négatifs, on sera certainement plus porté à mettre les différences sur le compte des erreurs d'expérience que sur celui de la formule.

M. Clausius regarde donc, à bon droit, sa formule comme représentant parfaitement l'ensemble des données que l'on possède sur l'acide carbonique, y compris les courbes de James Thomson et les observations de Regnault, et il ne doute pas que, avec des constantes convenables, bien entendu, la même formule ne convienne à tous les gaz.

Enfin, M. Clausius cherche comment doit être placée par rapport à la courbe continue la droite qui figure réellement le changement d'état aux températures inférieures au point critique. Remarquant que la courbe *abcde* détermine avec la droite *ea* un cycle fermé réversible, auquel on peut appliquer l'équation générale $\int \frac{dq}{T} = 0$, laquelle se réduit ici à $\int dq = 0$, il en conclut que les parties positives et négatives du travail externe pendant le cycle entier doivent se détruire. On doit donc avoir

$$\text{aire } abc = \text{aire } cde,$$

ce qui fixe la position de la ligne *ae*. Le tracé de la courbe de raccord au moyen de son équation pour la température de $13^{\circ},1$ lui donne en effet (*fig. 2*) deux aires égales et de signes contraires au-dessus et au-dessous de la ligne de liquéfaction observée par M. Andrews.

J. VIOLLE.