



HAL
open science

**P. DE HEEN. - Sur un état de la matière caractérisé par
l'indépendance de la pression et du volume spécifique
(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, t. XXIV3,
p. 267-285; 1892)**

J. Pionchon

► **To cite this version:**

J. Pionchon. P. DE HEEN. - Sur un état de la matière caractérisé par l'indépendance de la pression et du volume spécifique (Bulletin de l'Académie royale de Belgique, t. XXIV3, p. 267-285; 1892). J. Phys. Theor. Appl., 1893, 2 (1), pp.418-423. 10.1051/jphystap:018930020041801 . jpa-00239748

HAL Id: jpa-00239748

<https://hal.science/jpa-00239748>

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.

P. DE HEEN. — Sur un état de la matière caractérisé par l'indépendance de la pression et du volume spécifique (*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XXIV, p. 267-285; 1892).

Considérons un tube scellé contenant un poids P d'une substance en partie à l'état liquide (volume V_l , densité D_l) et en partie à l'état de vapeur saturée (volume V_v , densité D_v). On a la relation

$$V_l D_l + V_v D_v = P,$$

d'où

$$\frac{D_v}{D_l} = \frac{P}{V_v D_l} = \frac{V_l}{V_v}.$$

$\frac{P}{D_l}$ représente le volume qu'occuperait, dans les conditions de l'expérience, le poids de la substance considéré, s'il était tout entier à l'état liquide. Si ce volume est connu ⁽¹⁾, l'observation de V_l et de V_v permettra de calculer le rapport $\frac{D_v}{D_l}$.

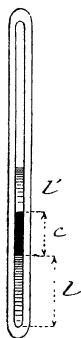
Cette étude a été faite par M. de Heen sur l'éther à l'aide d'une série de cinq tubes contenant des poids différents de cette substance.

Les courbes suivantes, construites en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les valeurs correspondantes de $\frac{D_v}{D_l}$ fournies respectivement par les cinq tubes employés, représentent les résultats obtenus.

On peut conclure de l'examen de ces courbes qu'à une température déterminée correspondent une infinité de vapeurs saturées, ayant des densités différentes.

(1) Ce volume V_l à chaque température est dans un certain rapport ν avec le volume V_0 du liquide à une température déterminée θ . Le rapport ν pour chaque température t est caractéristique de la nature de la substance considérée.

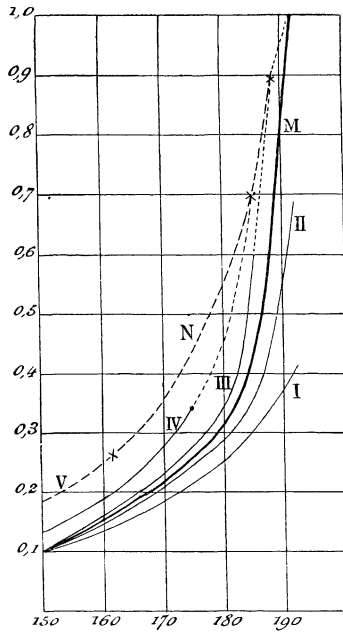
Fig. 1.



On peut le déterminer aisément en étudiant la variation avec la température de la longueur d'une colonne l du liquide en question occupant le fond d'un tube capillaire scellé et surmontée d'une colonne de mercure c et d'une colonne de liquide l' , la tension de la vapeur dégagée en l' maintenant le liquide l dans son état normal jusqu'à la température critique.

Si l'on prolonge les courbes III, IV et V respectivement jusqu'aux températures de 189°, 185° et 162° auxquelles les tubes correspondants seraient complètement remplis de liquide, on obtient des points représentant pour ces températures le maximum de densité que la vapeur saturée est capable d'acquérir.

Fig. 2.



La courbe M, intermédiaire entre II et III, correspond à un tube qui serait exactement rempli de liquide à la température critique ; il résulte de son tracé que le rapport $\frac{D_v}{D_l}$ est égal à l'unité à cette température et pour ce cas limite.

Les points représentant les valeurs maxima de $\frac{D_v}{D_l}$ trouvés ainsi expérimentalement déterminent une courbe N permettant d'assigner pour chaque température le maximum de densité qu'une vapeur saturée est susceptible d'acquérir.

Soit dsS une isotherme présentant une partie rectiligne sS , la portion ds correspondant à la vapeur détendue. Il suit des faits qui précèdent que la densité de la vapeur saturée va en croissant de

l'état s à l'état S où elle est maxima ; et c'est au voisinage de S que la variation de densité est la plus rapide.

Soit A un tube scellé contenant une quantité de liquide telle que, par une élévation de température, le ménisque s'évanouisse à un moment où le volume de la vapeur peut être considéré comme négligeable. Nous venons de voir qu'on a alors, en appelant D_{vc} la densité de la vapeur et D_{lc} la densité du liquide à cette température critique,

$$D_{vc} = D_{lc},$$

la valeur commune de ces deux densités étant la densité moyenne D_m de la substance supposée uniformément répartie dans le volume du tube.

Soit, d'autre part, un tube B contenant une quantité de liquide plus faible, en sorte qu'au moment de la disparition du ménisque le volume du liquide soit négligeable vis-à-vis de celui de la vapeur. On aura alors

$$D'_{vc} = D'_m < D_m,$$

par suite

$$D'_{vc} < D_{vc}.$$

Ainsi la densité de la vapeur à la température de disparition du ménisque est variable et dépend de la proportion de liquide renfermée dans le tube, bien que la pression soit constante (1).

On déduit de l'inégalité précédente

$$\frac{D'_{vc}}{D_{lc}} < \frac{D_{vc}}{D_{lc}} = 1.$$

Donc la densité de la vapeur prise à la température de disparition du ménisque est toujours inférieure à la densité du liquide, lorsque celui-ci à cette température ne remplit pas complètement le tube.

Soit un tube scellé AB en forme d' U renversé et renfermant dans l'une de ses branches A une quantité d'éther réglée de façon que la quantité de liquide soit encore notable au moment de la

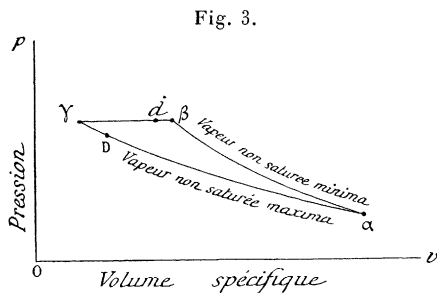
(1) L'indépendance de la tension de la vapeur saturée et de la quantité de liquide renfermée dans le tube est établie par les expériences de M. Cailletet.

disparition du ménisque. Si, après avoir produit cette disparition, on vient ensuite à refroidir uniformément les deux branches A et B, on constate en B une condensation beaucoup plus faible qu'en A. Ce résultat est conforme aux faits établis ci-dessus d'après lesquels la densité moyenne doit être plus faible en B qu'en A. Désignons par I et D ces densités moyennes.

Soit maintenant un tube identique A'B' dans lequel la quantité de liquide soit assez faible pour être complètement vaporisée au-dessous de la température critique. Si, après avoir élevé la température de manière à surchauffer considérablement la vapeur, on refroidit uniformément les deux branches, on constate qu'après condensation la quantité de liquide est plus grande en A' qu'en B'. Il semble donc qu'il y ait aussi des *vapeurs surchauffées maxima* et *minima*.

Supposons que le liquide du tube A'B' soit complètement évaporé à une température légèrement inférieure à celle de la disparition du ménisque en A, et envisageons les deux tubes A'B' et AB à cette dernière température. La densité en A' sera voisine de D; elle sera donc supérieure à la densité d en B. Mais la pression P' en A' est inférieure à la pression P en A. On arrive ainsi à cette conclusion que, *malgré la diminution de pression, la densité de la vapeur non saturée est plus grande que la densité de la vapeur saturée, la température étant la même.*

Figurons graphiquement les valeurs correspondantes du volume spécifique et de la pression.



Soient $\alpha\beta$ la partie de la ligne représentative correspondant à la vapeur non saturée minima et $\beta\gamma$ la partie correspondant à la vapeur saturée. La densité d correspond à un état voisin de β , et

la densité D à un état voisin de γ mais non représenté sur $\beta\gamma$. Si l'on isole de son liquide un volume très petit de vapeur saturée maxima dans l'état représenté par γ et si on le détend, le point figuratif ne parcourra pas la ligne $\gamma\beta$, mais une ligne telle que $\gamma\alpha$ figurant une succession de vapeurs non saturées maxima à la température considérée.

M. de Heen voit dans ces faits une confirmation de sa théorie des *molécules liquidogéniques*.

D'après cette théorie, la vapeur, qui jusqu'en β s'était comportée comme un gaz imparfait, serait dans la transformation $\beta\gamma$ le siège d'une polymérisation physique correspondant à la production de molécules liquidogéniques. Parmi ces molécules, qui seraient de masses inégales, les plus aptes à constituer l'état liquide se précipiteraient sous cette forme au fond du tube, tandis que les autres se maintiendraient en dissolution dans la vapeur et deviendraient de plus en plus nombreuses à mesure que le volume occupé par la vapeur diminuerait. Une détente effectuée sur une petite portion de cette vapeur constituerait une transformation ne portant plus sur le nombre des molécules liquidogéniques mais sur leur état de polymérisation qui irait en diminuant pour chacune d'elles en particulier.

Le phénomène de l'évaporation pourrait se produire de deux manières : il se pourrait que la surface du liquide abandonnât simplement des *molécules gazogéniques*, et dans ces conditions la vapeur serait minima ; mais il se pourrait également qu'un certain nombre de molécules liquidogéniques fussent projetées comme telles dans la vapeur, donnant alors des vapeurs non minima. Dans une détente, les vapeurs seraient le siège d'une véritable *évaporation interne*. M. de Heen propose de désigner ces vapeurs auxquelles la loi de Van der Waals ne s'appliquerait pas, sous le nom de *pseudo-gaz* ou de *pseudo-vapeur*, suivant que l'on considère des températures supérieures ou inférieures à la température critique. Cet état *pseudogazeux* représenterait le quatrième état de la matière soupçonné par James Thomson. J. PIONCHON.
