

**LA LOI DES ÉTATS CORRESPONDANTS ET L'ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE
DES FLUIDES;**

Par M. C. RAVEAU.

1. La méthode que M. Amagat⁽¹⁾ a récemment appliquée à la vérification du théorème des états correspondants présente le double inté-

⁽¹⁾ AMAGAT, *Vérification d'ensemble de la loi des états correspondants de van der Waals; Sur la loi des états correspondants de van der Waals et la détermination des constantes critiques* (C. R., t. CXXIII, pp. 30 et 83; *Journal de Physique*, voir p. 5 de ce volume; *Société française de Physique*, 3 juillet 1896).

rét de ne pas nécessiter la connaissance des constantes critiques et de permettre l'utilisation directe, avec le degré d'approximation de leur tracé, des courbes qui traduisent l'ensemble des résultats expérimentaux ; ces avantages paraissent suffisants pour justifier l'application d'une variante de cette méthode.

On passe d'un point du réseau d'isothermes au point correspondant en multipliant son abscisse et son ordonnée par deux facteurs constants, c'est-à-dire en ajoutant deux constantes aux logarithmes de ces quantités. Si l'on trace les courbes en prenant pour coordonnées de chaque point les logarithmes des coordonnées ordinaires, on passera d'une courbe à sa correspondante par une simple translation. En d'autres termes, si le théorème de van der Waals se vérifie, les réseaux de deux corps seront superposables ; il suffira d'obtenir des diagrammes transparents, sur verre ou sur papier, pour juger s'il est possible de les intercaler exactement sans aucune intersection.

J'ai appliqué la méthode aux réseaux de l'acide carbonique et de l'éthylène, qui ont été déterminés expérimentalement par M. Amagat. J'ai déduit des tableaux numériques les valeurs de $\log v$ et de $\log p$; sur la *fig. 1*, les traits continus représentent le réseau de l'acide carbonique ; dans le dessin original on avait choisi $\log 10 = 30$ centimètres pour les pressions, et $\log 10 = 20$ centimètres pour les volumes. On voit que l'aspect général des courbes ne diffère pas considérablement de celui des isothermes d'Andrews ; pour mettre en évidence la variation du produit pv , on a tracé en plusieurs points des segments de droites dont l'équation est $pv = \text{Const}$. Ces droites ne sont pas parallèles à la deuxième bissectrice, parce que l'unité de longueur n'est pas la même pour les deux coordonnées.

Les réseaux de l'acide carbonique et de l'éthylène ont pu, à cette échelle, être tracés sur une même feuille de papier quadrillé ordinaire ; après avoir coupé la feuille, on peut, en éclairant par transparence, réaliser l'intercalation parfaite de réseaux et calquer l'un d'eux sur l'autre ; c'est ainsi qu'a été obtenu l'ensemble représenté par la *fig. 1*. Divers essais ont montré que les défauts inévitables de la division du papier, qui n'est jamais rectangulaire, exigent que les courbes soient tracées sur une même feuille et orientées de la même façon.

L'emploi des coordonnées logarithmiques pouvait faire craindre *a priori* un resserrement exagéré des courbes en certaines régions

d'un diagramme de dimensions moyennes, qui aurait nécessité la reproduction, à une échelle plus grande, de certaines parties du tracé. En fait, avec les dimensions adoptées, l'écart minimum des courbes d'un même réseau s'est trouvé égal à 2,5 millimètres, c'est-à-

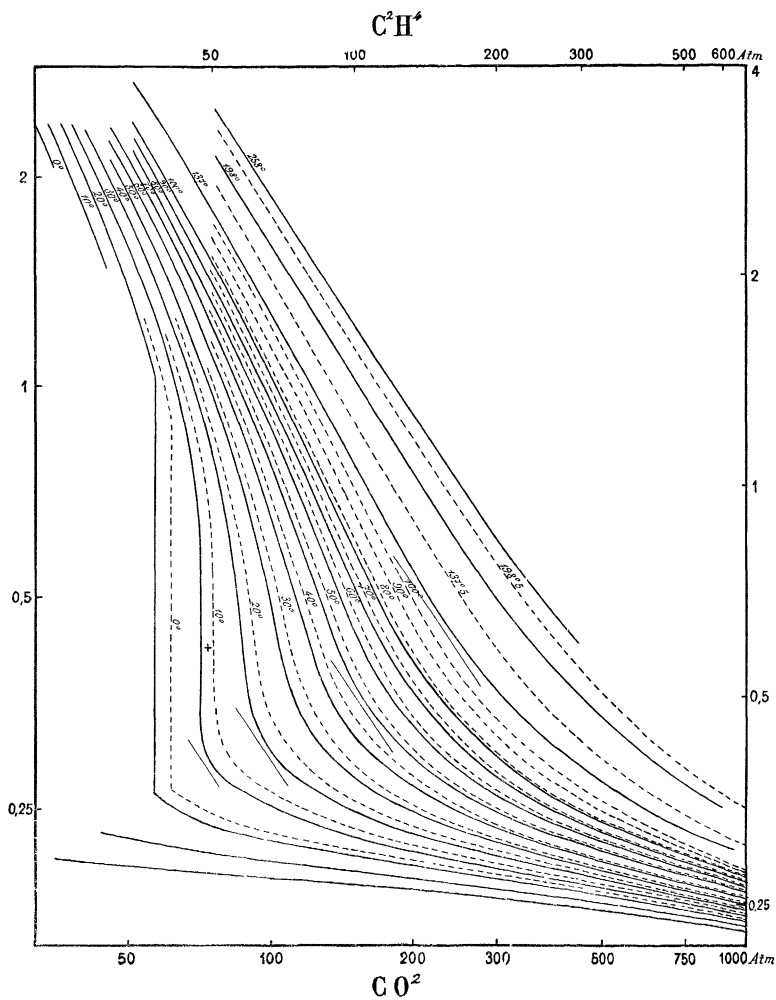


FIG. 1.

dire à dix fois environ l'épaisseur des traits, ce qui est plus que suffisant.

Les côtés inférieur et supérieur du cadre ont été gradués en atmos-

phères ; la différence d'abscisse de deux points de même pression détermine le rapport des pressions critiques de l'éthylène et de l'acide carbonique. Pour les volumes, les unités choisies sont 100 fois plus grandes que celles de M. Amagat, c'est-à-dire telles que le produit pv ait, pour chacun des gaz, la valeur 100 à la température de 0°, sous la pression de 1 atmosphère ; ces unités sont donc, pour des masses de gaz égales, en raison inverse du poids moléculaire. La division du côté gauche du cadre se rapporte à l'acide carbonique ; le point critique a été marqué d'après les données obtenues par M. Amagat pour l'acide carbonique.

2. Le travail de M. Amagat établit que le théorème des états correspondants est vérifié, par l'expérience, dans des limites beaucoup plus étendues qu'on ne le pensait généralement. Je me suis demandé si la première formule de van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

qui est considérée depuis longtemps comme insuffisante, ne bénéficierait pas, elle aussi, d'une comparaison avec les résultats expérimentaux effectués suivant la même méthode.

J'ai construit, en partant de cette formule, en coordonnées logarithmiques, un réseau d'isothermes dont les températures réduites θ sont très voisines de celles des courbes du réseau de l'acide carbonique, θ étant déduit de la température centigrade t , par la formule :

$$\theta = \frac{t + 270}{300}$$

(la correspondance serait exacte si les quantités numériques étaient respectivement 273 et 304,35). En superposant à ce tracé le réseau expérimental, on constate qu'il est impossible d'obtenir une interposition des courbes sans intersection ; la *fig. 2* représente l'ensemble des deux systèmes de courbes, quand on amène en coïncidence les points qui représentent l'état critique. On voit immédiatement que, conformément à une remarque déjà faite plusieurs fois ⁽¹⁾, la formule de van der Waals donne, pour la dérivée $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ au voisinage du

(1) Voir STOLETOW, *Remarques sur l'état critique* (*Journal de Physique*, 2^e série, t. I, 543 ; 1888) ; et RAVEAU, *Sur la variation de la tension de vapeur au voisinage du point critique* (*Société française de Physique*, 17 février 1893).

point critique, des valeurs beaucoup trop faibles; les courbes expérimentales, qui sont ici tracées en pointillé, sont beaucoup moins resserrées que les courbes théoriques. D'ailleurs, le théorème des états correspondants fût-il vérifié dans toute sa généralité qu'il n'en

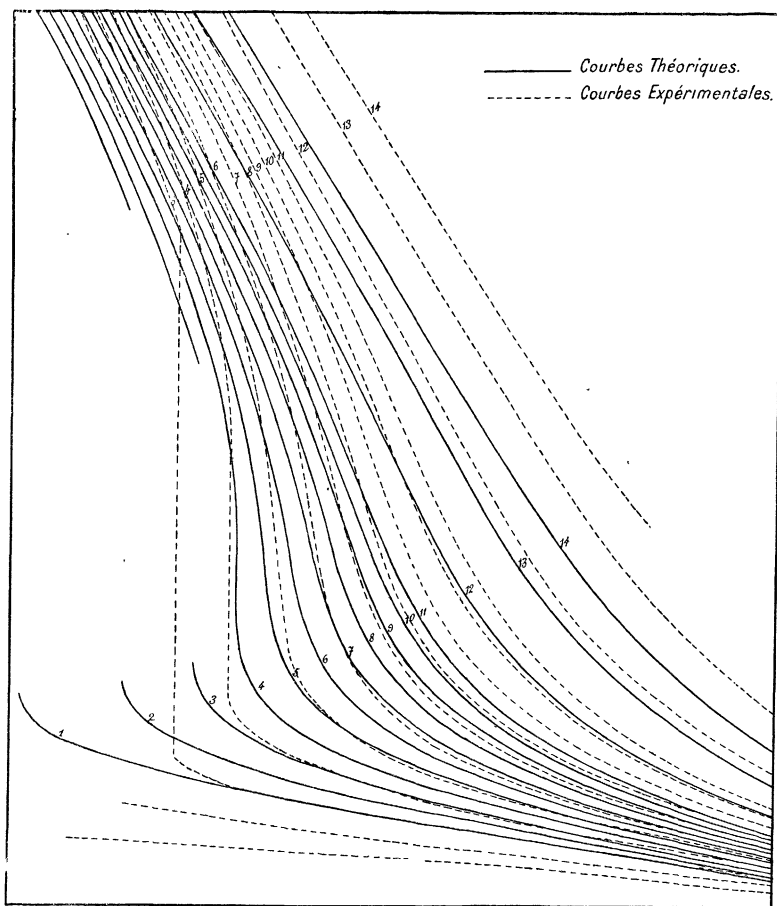


FIG. 2.

résulterait pas que l'équation caractéristique de tous les corps dût être simple; on serait seulement en droit de conclure que les coefficients, en nombre quelconque, de cette équation, sont fonctions de trois constantes seulement ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Voir sur ce point: L. NATANSON, *Sur la correspondance des équations caractéristiques du gaz; Sur les températures, les pressions et les volumes caractéris-*

3. Clausius a proposé, pour remplacer la formule de van der Waals, une équation de la forme :

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2};$$

plusieurs physiciens ont, après lui, cherché à représenter les résultats d'expériences à l'aide d'expressions convenables de la fonction $f(T)$. L'étude attentive des données expérimentales montre qu'une formule de ce type ne peut convenir, quelque soit $f(T)$; on a, en effet, si l'on considère α et β comme indépendants de T ,

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{f''(T)}{(v + \beta)^2},$$

c'est-à-dire que, si la dérivée $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$, prise deux fois à volume constant, s'annule en un point, elle reste nulle tout le long de l'isotherme de ce point. Or les valeurs de Δp , à volume constant, pour des variations de température de 10° , sont, d'après M. Amagat, pour différents volumes (évalués en unités arbitraires) :

Volumes	$30^\circ - 40^\circ$	$40^\circ - 50^\circ$	$50^\circ - 60^\circ$	$60^\circ - 70^\circ$	$70^\circ - 80^\circ$	$80^\circ - 90^\circ$	$90^\circ - 100^\circ$
0,00768	8,3	8,2	8	7,8	7,6	7,8	7,8
0,00578		11,6	11,5	11,3	11,3	11,4	11,1
0,00428		17	17,1	17	17,4	17,2	17,6
0,00316	26,5	27,3	28,5	29,4	28,3	29	30,5

Ces nombres montrent que $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ reste très sensiblement constant entre 40° et 90° pour le volume 0,00428, qui se trouve être très voisin du volume critique; pour des volumes plus petits $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ croît nettement avec la température; il décroît pour des volumes plus grands. Si faible que soient les variations, elles sont suffisantes pour mettre hors de doute que $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ ne peut pas être de la forme

tiques (Comptes Rendus, t. CIX, pp. 855 et 890); — P. CURIE, Quelques remarques relatives à l'équation réduite de van der Waals (Archives de Genève, 3^e série, XXVI, p. 13; 1891); — MESLIN, Sur l'équation de van der Waals et la démonstration du théorème des états correspondants (Comptes Rendus, t. CXVI, p. 135; 1893).

rappelée ci-dessus. Il faudra donc, si l'on veut représenter exactement les expériences, faire des hypothèses plus générales, poser, par exemple, comme l'a proposé M. Brillouin ⁽¹⁾,

$$p = \frac{A}{v-a} + \frac{B}{v-b} + \frac{C}{v-c}$$

A, B, C étant des fonctions de T, ou encore admettre que α varie avec la température, comme le font MM. de Heen et Dwelshauvers-Dery ⁽²⁾, etc. J'ajouterai qu'il y aurait grand intérêt à vérifier si, comme cela semble résulter des nombres de M. Amagat, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ ne serait pas nul exactement au point critique; on en conclurait, en effet, d'après une formule bien connue, que $\frac{\partial c}{\partial v}$ est également nul, relation qui aurait une grande importance au point de vue de la théorie moléculaire de la matière à l'état critique.

4. Le théorème des états correspondants n'est certainement pas vrai pour l'ensemble des corps qui ont été étudiés; en particulier, il semble *a priori* peu probable que le rapport des volumes de deux corps joue un rôle très important, puisque le volume ne peut jamais descendre au-dessous d'une limite finie. Il serait plus rationnel de considérer les variations de volume soit à partir du covolume, soit à partir du volume critique. C'est à cela d'ailleurs qu'on peut ramener la modification du théorème des états correspondants, relative à l'équation de Clausius, qu'a proposée M. van der Waals, en considérant, au lieu du rapport $\frac{v}{\varphi}$ (φ est le volume critique), le rapport $\frac{v+\beta}{\varphi+\beta}$. La valeur de φ étant $3\alpha + 2\beta$, on voit immédiatement que le quotient précédent ne diffère que d'une constante de $\frac{v-\alpha}{\varphi-\alpha}$ et de $\frac{v-\varphi}{\varphi-\alpha}$, ou $\frac{v-\varphi}{\varphi+\beta}$. La méthode de M. Amagat s'appliquerait encore au cas où ce seraient les excès des volumes de deux corps sur deux constantes

⁽¹⁾ BRILLOUIN, *Sur la loi de compressibilité isothermique des liquides et des gaz et la définition des états correspondants* (Journal de Physique, 3^e série, t. II, p. 413; 1893).

⁽²⁾ DE HEEN et DWELSHAUVERS-DERY, *Étude comparative des isothermes observées par M. Amagat et des isothermes calculées par la formule de van der Waals* (Bulletin de l'Académie royale de Belgique; 1894).

dont le rapport aurait la même valeur pour les points correspondants ; on pourrait obtenir l'intercalation des réseaux, mais les axes des p ne coïncideraient pas.

3. Les travaux de M. Sidney Young ⁽¹⁾ ont mis nettement en évidence l'influence de la constitution moléculaire sur la forme de l'équation caractéristique. Tandis que les quatre dérivés halogènes monosubstitués de la benzine obéissent très approximativement à la loi de van der Waals, la benzine elle-même s'en écarte beaucoup par rapport à eux. On sait, d'autre part, que les chaleurs spécifiques des gaz dépendent du nombre des atomes et de leur répartition dans la molécule. Les équations caractéristiques de deux corps cessent donc d'obéir au théorème des états correspondants en même temps que le rapport des chaleurs spécifiques, en des états correspondants, varie de l'un à l'autre.

Si naturel que soit ce fait, il n'est pas sans importance. D'une part, il montre qu'on ne pourra faire la théorie cinétique des gaz réels qu'en tenant compte de l'influence qu'exercent les mouvements intérieurs à la molécule, dont la force vive figure dans l'expression du rapport des chaleurs spécifiques sur les mouvements d'ensemble de cette molécule, desquels dépend la pression exercée par le gaz. D'autre part, cette remarque constitue le premier pas dans la solution d'un problème que laisse entièrement ouvert la thermodynamique actuelle ; les relations qu'expriment les deux principes fondamentaux contiennent seulement les différences entre les chaleurs spécifiques à partir d'un point ou leurs dérivées à température constante ; elles laissent indéterminée la valeur absolue des chaleurs spécifiques. Les études expérimentales, destinées à combler cette lacune, seront largement simplifiées quand il sera établi d'une façon générale que la loi de van der Waals est très approximativement vérifiée par les séries de corps de formule chimique analogue.

⁽¹⁾ *On the generalizations of van der Waals regarding « corresponding » temperatures, pressures and volumes (Phil. Mag., février 1892).*