



HAL
open science

Théorie des liquides à molécules simples

Gerrit Bakker

► **To cite this version:**

Gerrit Bakker. Théorie des liquides à molécules simples. J. Phys. Theor. Appl., 1897, 6 (1), pp.577-588. 10.1051/jphystap:018970060057700 . jpa-00240121

HAL Id: jpa-00240121

<https://hal.science/jpa-00240121>

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.

THÉORIE DES LIQUIDES A MOLÉCULES SIMPLES ;

Par M. GERRIT BAKKER.

Un liquide homogène remplit un vase. Imaginons que les forces moléculaires soient suspendues sans que la vitesse moyenne varie; c'est-à-dire substituons aux molécules du liquide des molécules qui ne s'attirent pas. Alors ce système de molécules exerce une pression contre la paroi, pression que je nommerai la pression cinétique. Désignons cette pression par la lettre θ . Si le liquide exerce réellement une pression beaucoup plus faible que cette pression cinétique, c'est que les molécules subissent des variations de mouvements dans la couche superficielle, par suite de leurs attractions mutuelles.

A l'intérieur du liquide, les forces moléculaires produisent des mouvements uniformément accélérés dans tous les sens et il n'y a pas de direction privilégiée.

Dans la couche superficielle les forces se comportent autrement. Par suite des attractions mutuelles, les chemins parcourus par les molécules sont des courbes dont les directions ont une tendance à être parallèles à la surface du liquide (ou à la paroi).

Cette variation des mouvements dans la couche superficielle doit diminuer la pression contre les parois.

Nommons cette diminution de la pression, la *pression moléculaire* K. Nous aurons :

$$(1) \quad p = \theta - K.$$

Pour un liquide qui ne se vaporise pas, la pression extérieure peut être nulle, et alors $\theta = K$.

La thermodynamique nous conduit aussi d'une manière toute naturelle à une équation dans laquelle la pression entre comme différence de deux termes.

Pour cela, intégrons entre T et $T = \infty$ (en supposant v invariable), l'équation connue, dans laquelle E désigne l'énergie :

$$T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v - p = \left(\frac{dE}{dv} \right)_T ;$$

nous aurons :

$$(2) \quad p = Tf(v) - T \int_T^\infty \frac{1}{T^2} \left(\frac{dE}{dv} \right)_T dT.$$

Les expériences montrent que l'énergie E ne dépend pas beaucoup de la densité pour les hautes températures. $\left(\frac{dE}{dv}\right)_T$ diminue donc en général avec la température; mais, en tous cas, ne devient jamais infini. Le second terme du second membre a donc une limite finie.

La théorie cinétique nous a donné $p = \theta - K$.

La théorie thermodynamique nous donne l'équation (2).

Si nous élevons la température, E devient fonction de la température seule, le dernier terme s'annule et nous aurons $p = T f(v)$. Nous pouvons donc considérer l'expression $T f(v)$ comme la pression qu'exercerait le liquide, si les forces moléculaires ne dépendaient pas du volume lorsqu'on abaisse la température. $T f(v)$ est donc la pression cinétique, et l'expression $T \int_T^{\infty} \left(\frac{dE}{dv}\right)_T dT$ la pression moléculaire.

La théorie cinétique dit que la pression cinétique varie proportionnellement à $mu \times u$ (la densité restant la même), donc :

$$\theta = \psi(v) \sum \frac{1}{2} mu^2;$$

d'où, par comparaison avec l'équation $\theta = f(v)$,

$$\sum \frac{1}{2} mu^2 = T \varphi(v);$$

ce qui s'exprime ainsi :

L'énergie cinétique du mouvement de progression des molécules d'un liquide est proportionnelle à la température absolue (à densité invariable).

Pour calculer la pression moléculaire $K = T \int_T^{\infty} \left(\frac{dE}{dv}\right)_T dT$, nous nous servirons de l'expression de l'énergie E en fonction de T et de v :

$$dE = kdT + dv \int T \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v dT + \left[T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p \right] dv,$$

que l'on peut écrire :

$$dE = kdT + d \int \left[T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p \right] dv,$$

expression dans laquelle le dernier terme est une différentielle totale.

Pour E nous trouvons donc :

$$dE = \int k dT + \int \left[T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v - p \right] dv,$$

dont le second membre a la forme $\psi(T) + \varphi(v, T)$.

Si nous augmentons le volume en maintenant la température constante : $T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v - p = \left(\frac{dE}{dv} \right)_T$ devient nul, et nous aurons :

$$E = \int k dT.$$

Si donc la chaleur spécifique des gaz est constante et si la densité diminue, k est aussi une constante et nous avons $E = kT$. Mais, l'attraction des molécules devenant nulle, kT doit être aussi l'énergie cinétique.

En général :

$$E = kT + \int \left[T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v - p \right] dv.$$

L'expression kT , que nous pourrions appeler l'énergie thermique, en partant du principe thermodynamique, n'est donc autre chose que l'énergie cinétique.

Nous écrivons $\omega = kT$; et nous arrivons à cette idée : *si l'énergie cinétique totale est une fonction de la température seule, elle est proportionnelle à la température absolue.* Nous avons déjà trouvé que, si la densité est invariable, l'énergie cinétique des mouvements de progression est aussi proportionnelle à la température absolue. De là, nous concluons :

Pour un liquide donné, le rapport de l'énergie cinétique des mouvements de progression à l'énergie cinétique totale est une fonction du volume et ne dépend pas de la température. De plus, si l'on fait l'hypothèse ordinaire que l'énergie cinétique de progression est proportionnelle à la température, *ce rapport est toujours constant.*

Comme on le sait, ce rapport pour les gaz est :

$$\frac{2}{3} \frac{C_v}{C_p - C_v} = \frac{2}{3} \frac{1}{k - 1}.$$

Pour évaluer l'énergie potentielle, nous calculons d'abord l'énergie potentielle d'une molécule ayant la masse m au milieu du liquide.

c'est-à-dire le travail qui est nécessaire pour éloigner de cette molécule toutes les autres. Pour évaluer ce travail pris en signe contraire, nous faisons le produit mV en désignant par V le potentiel. Ce potentiel étant indépendant des mouvements des autres molécules, nous pouvons imaginer que la molécule dont nous calculons l'énergie potentielle est en repos. Nous appellerons diamètre de la molécule, la valeur moyenne de la distance entre 2 molécules au moment où elles se heurtent.

Soit donc 1 molécule au milieu du liquide. Les autres molécules se déplaceront sans cesse, et si nous admettons des valeurs moyennes, nous pourrions penser que toutes ces molécules remplissent l'espace d'une façon homogène; mais *un espace situé autour de la molécule considérée et ayant un rayon égal au diamètre de la molécule reste vide.*

Divisons maintenant tout le liquide en pyramides élémentaires de telle façon que les sommets des pyramides coïncident avec le centre A de la molécule; décrivons du point A comme centre une sphère de rayon égal à l'unité; soit $d\omega$ l'élément sphérique découpé par la pyramide.

Le potentiel produit par la pyramide est :

$$-\int \rho dv \int_r^\infty f(r) dr,$$

si $f(r)$ représente la force entre 2 molécules (non entre deux éléments du liquide), ρ la densité, et dv l'élément de volume (ρ représente la masse totale des molécules dans l'unité de volume).

Écrivons l'intégrale

$$\int_r^\infty f(r) dr = \varphi(r);$$

nous aurons :

$$-\int \rho \varphi(r) dv.$$

Divisons une pyramide élémentaire de la manière connue :

$$dv = r^2 d\omega dr;$$

l'expression du potentiel devient alors $-d\omega \int \rho r^2 \varphi(r) dr$. Il faut intégrer entre D et R, si D représente le diamètre de la molécule, et R la

distance du centre de la molécule jusqu'à la surface du liquide; donc on a :

$$- d\omega \int_{\text{D}}^{\text{R}} \rho r^2 \varphi(r) dr.$$

Si nous représentons par $\psi(r)$ l'expression $-\int_r^{\infty} r^2 \varphi(r) dr$, nous aurons :

$$- d\omega \int_{\text{D}}^{\text{R}} \rho d\psi,$$

ou, en intégrant par parties,

$$- d\omega [\rho\psi(r)]_{\text{D}}^{\text{R}} + \int_{\text{D}}^{\text{R}} \frac{\psi(r)}{r^2} \frac{d\rho}{dr} r^2 dr.$$

Le premier terme donne pour toutes les pyramides :

$$- \int \rho_1 \psi(R) d\omega,$$

si nous désignons par ρ_1 la densité du liquide à la surface. Si λ représente l'angle de la normale à la surface élevée vers l'extérieur par un point de cette surface et de la ligne qui joint le centre de la molécule à ce point, nous aurons :

$$d\omega = \frac{ds \cos \lambda}{R^2},$$

où ds représente un élément de la surface du liquide. L'expression prend donc la forme

$$\frac{-\rho_1 \psi(R) \cos \lambda ds}{R^2},$$

et en intégrant pour toute la surface :

$$- \int \rho_1 \frac{\psi(R) \cos \lambda ds}{R^2}.$$

En outre, l'expression $- d\omega [\rho\psi(R)]_{\text{D}}^{\text{R}}$ donne

$$d\omega \rho \psi(D),$$

où ρ est la densité à l'intérieur du liquide. En intégrant autour de la molécule nous aurons :

$$4\pi \rho \psi(D).$$

Le potentiel pour la molécule sera donc :

$$V = 4\pi\psi(D)\rho - \rho_1 \int \frac{\psi(R)\cos\lambda ds}{R^2} + \iint_D \frac{\psi(r)}{r^2} \frac{d\mathcal{E}}{dr} dr dv.$$

Mais ce n'est que là où la densité du liquide varie de point en point que le dernier terme fournit quelque chose au potentiel. Ce terme se rapporte donc à la surface capillaire.

Pour tout point situé à une distance mesurable de la surface, à l'intérieur du liquide, nous avons donc pour le potentiel :

$$4\pi\psi(D)\rho.$$

Si nous négligeons l'énergie capillaire relative à tout le reste, nous n'avons qu'à considérer la dernière expression.

Nous pouvons voir, par le calcul, qu'il est permis, en vérité, de négliger l'énergie capillaire par rapport à l'énergie totale.

Pour l'eau, par exemple, le travail nécessaire pour agrandir la surface libre de 1 millimètre carré est = 7,23 milligrammes-millimètres (d'après Quincke).

Pour augmenter la surface de 1 mètre carré il faut donc un travail de 0,0723 kilogrammètre.

Mais toute l'énergie potentielle n'est autre chose que la chaleur de vaporisation interne dans le vide, et c'est une valeur de l'ordre

$$575 \times 424 \text{ kilogrammètres, par kilogramme d'eau.}$$

Pour calculer maintenant l'énergie potentielle totale du liquide (en négligeant l'énergie capillaire), nous supposons que dans l'espace où se trouve le liquide, x molécules seulement se meuvent pendant que nous y ajoutons 1 molécule.

La densité moyenne dans cet espace est donc $\frac{mx}{v - \tau}$ si τ représente le volume de 1 molécule et m sa masse, tandis que v est le volume du liquide.

En ajoutant la $(x + 1)^{\text{me}}$ molécule, l'augmentation de l'énergie est représentée par $m \cdot 4\pi\psi(D) \frac{mx}{v - \tau}$, et pour la molécule suivante :

$$m \cdot 4\pi\psi(D) \frac{m(x + 1)}{v - \tau}.$$

Le travail pour n molécules sera :

$$\frac{m^2 4\pi\psi(D) [1 + 2 + 3 + \dots + n - 1]}{v - \tau} = 4\pi m^2\psi(D) \frac{n(n-1)}{2v} = 2\pi\psi(D) \frac{n^2 m^2}{v},$$

en négligeant l'unité devant n .

L'énergie potentielle est donc $W = 2\pi\psi(D) \rho^2 v$.

Pour calculer les forces qui s'exercent entre les diverses parties d'un liquide, Laplace et Poisson ont décomposé le liquide en éléments. Ils calculent donc les forces entre les *éléments* du liquide et non entre les *molécules*.

Admettons l'hypothèse qu'un élément est formé par beaucoup de molécules ; en calculant des valeurs moyennes, nous pouvons alors regarder les éléments de volume comme remplis de matière d'une façon homogène.

Mais de cette manière on n'a pas toute l'énergie potentielle, car celle-ci se compose maintenant de deux parties : l'énergie potentielle des éléments du liquide, regardés comme homogènes, et l'énergie potentielle des molécules dans ces éléments.

La difficulté s'est donc simplement déplacée. *La méthode suivie ici évite cette difficulté.*

Comme nous l'avons vu, l'énergie totale est de la forme

$$E = kT + \varphi(v, T),$$

kT = l'énergie cinétique.

Donc, si l'on peut considérer toute l'énergie comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, $\varphi(v, T)$ représente l'énergie potentielle W .

Nous avons donc :

$$E = kT + 2\pi\psi(D) \rho^2 v;$$

v étant le volume spécifique, on a :

$$\rho v = 1; \quad \text{et il vient:} \quad E = kT + 2\pi\psi(D) \rho;$$

k se rapporte aussi à l'unité de masse. En appliquant cette expression à la vaporisation, nous aurons immédiatement pour la chaleur interne de vaporisation :

$$\lambda = E_2 - E_1 = 2\pi\psi(D) (d_2 - d_1),$$

si d_2 et d_1 sont les densités de la vapeur saturée et du liquide saturé.

Si la force attractive entre 2 molécules ne change pas sensiblement avec la température, $\psi(D)$ est invariable, et on doit avoir :

$$\frac{\lambda}{d_2 - d_1} = \text{Cte.}$$

J'ai trouvé, à l'aide des tableaux de Zeuner :

Pour l'eau :

	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$
100°	0,517
120°	0,505
140°	0,501
160°	0,496
180°	0,491
200° (1).	0,488

Pour l'éther :

t	λ	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$
0°	86,48	0,117
50	79,45	0,116
100	68,65	0,115
120	63,61	0,114

Pour le chloroforme :

t	λ	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$
0°	62,47	0,040
50	56,75	0,038
100	51,03	0,039
150	45,12	0,039

Pour l'acétone :

t	λ (Regnault)	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$	λ (Avenarius)	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$
0°	131,85	0,161	128,14	0,157
50	119,91	0,158	120,18	0,159
100	105,22	0,153	104,21	0,149

Au-dessus de 100° les valeurs de λ diffèrent trop. Par exemple, selon Regnault, à 140°, $\lambda = 90,62$; selon Avenarius, $\lambda = 78,15$.

Les belles recherches de MM. Cailletet et Mathias donnent, pour le

(1) Selon Fairbairn et Tate, les valeurs pour le volume de la vapeur donnent, à 120°, 0,494 et, à 140°, 0,485.

protoxyde d'azote :

t	d_1	d_2	$d_1 - d_2$	λ	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$
35	480	340	140	8,3	0,059
30	610	228	382	23,26	0,060
25	689	182	507	31,24	0,061
20	747	152	595	36,19	0,060
15	795	127	668	40,78	0,061
10	834	108	726	44,24	0,060
5	869	93,5	775,5	47,28	0,060
0	903	80	823	49,49	0,060
— 5	927	69	858	51,63	0,060
— 10	950	60	890	53,24	0,060
— 15	968	53	915	53,80	0,059
— 20	987	46	941	55,22	0,059

Pour l'acide carbonique :

t	d_1	d_2	$d_1 - d_2$	λ	$\frac{\lambda}{d_1 - d_2}$
30°	530	348	182	9,64	0,063
25	684	254	430	22,91	0,053
20	751	204	547	30,21	0,055
15	800	167	633	35,37	0,056
10	843	138	705	41,96	0,059
5	880	114	766	46,72	0,060
0	912	99	813	49,94	0,061
— 5	937	85	852	52,90	0,062
— 10	961	73	888	54,36	0,061
— 15	980	62,8	917,2	55,49	0,060
— 20	1000	53	947	58,01	0,061
— 25	1016	43,3	972,7	63,01	0,064

Pour le sulfure de carbone (1896) :

t	d_1	d_2	$\frac{\mu\lambda}{d_1 - d_2}$	$\mu = \text{poids moléculaires}$
153°,6	0,6910	0,3580	38,2	
143 ,45	0,8410	0,2530	45,5	
132 ,3	0,9414	0,1710	50,3	
116 ,35	1,0390	0,1124	49,4	
118 ,25	1,0290	0,1180	47,6	
115 ,1	1,0456	0,1093	46,5	
110 ,1	1,0694	0,0970	49,3	
104 ,6	1,0938	0,0850	47,8	
99 ,1	1,1176	0,0750	47,3	
86 ,7	1,1688	0,0564	48,3	
80	1,1929	0,0481	46,2	
63 ,4	1,2485	0,0334	49,0	

Retournons à l'équation :

$$p = T f(v) - T \int_T^{\infty} \frac{1}{T^2} \left(\frac{dE}{dv} \right)_T dT.$$

Pour l'unité de masse nous avons :

$$\rho = \frac{1}{v}.$$

L'expression de l'énergie devient donc :

$$E = kT + 2\pi\psi(D) \times \frac{1}{v},$$

ou en représentant $2\pi\psi(D)$ par $-A$ [$\psi(D)$ a une valeur négative] :

$$E = kT - \frac{A}{v}.$$

Cela nous donne :

$$\left(\frac{dE}{dv} \right)_T = \frac{A}{v^2} \quad \text{et} \quad T \int_T^{\infty} \frac{1}{T^2} \left(\frac{dE}{dv} \right)_T dT = \frac{1}{v} T \int_T^{\infty} \frac{A}{T^2} dT \quad (1).$$

Nous posons :

$$T \int_T^{\infty} \frac{A}{T^2} dT = a;$$

donc :

$$p = T f(v) - \frac{a}{v^2}.$$

Par des considérations basées sur l'équation du viriel de Clausius, Van der Waals a trouvé, comme on le sait, pour un gaz de faible densité,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

(b représentant quatre fois le volume des molécules).

Pour les liquides et les gaz comprimés, b n'est pas encore déterminé par la théorie cinétique. Si les chaleurs spécifiques c_p et c_v deviennent des fonctions de la température seule, pour les hautes

(1) A ne varie pas beaucoup au-dessous de la température critique, comme nous l'avons vu pour la vaporisation.

températures (comme le montre l'expérience), on aura :

$$\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = 0 ;$$

et en ce cas j'ai trouvé, pour l'équation d'état $(p + c_1)(v - c_2) = RT$, où c_1 et c_2 sont des constantes.

Nous avons trouvé (par la voie thermodynamique) :

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2}.$$

Si nous élevons la température en maintenant la densité constante, $f(v)$ ne varie pas, et les deux équations

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2} \quad \text{et} \quad p = \frac{RT}{v - c_2} - c_1,$$

qui sont identiques, donnent :

$$f(v) = \frac{R}{v - c_2} \quad \text{et} \quad \frac{a}{v^2} = c_1,$$

c'est-à-dire

$$c_1 = 0.$$

L'équation d'état devient donc :

$$p = \frac{RT}{v - c_2} - \frac{a}{v^2}.$$

Si l'on ne veut pas admettre l'hypothèse que, pour toute densité, c_v et c_p deviennent des fonctions de la température seule pour les hautes températures, nous avons, plus généralement, la proposition suivante :

Si l'on considère l'énergie comme la somme de deux termes, l'un représentant l'énergie cinétique totale dépendant seulement de la température, et l'autre représentant l'énergie potentielle, conséquence de l'attraction des molécules, tandis que, pour les températures très élevées, c_v et c_p deviennent des fonctions de la température pour certaines densités, nous avons pour ces mêmes densités :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}; \quad b = C^{\text{te}}.$$

Remarque. — Puisque les recherches de Mallard et Le Chatelier ont appris que, même pour des pressions de 6000 à 7000 atmos-

phères, les chaleurs spécifiques de plusieurs gaz sont indépendantes de la densité (CO^2 , H^2O , Az^2 , H^2 , O^2 , etc.), il me semble évident que le désaccord entre les valeurs que donne l'équation de Van der Waals ($b = C^{te}$) pour la densité du liquide et les valeurs de l'expérience est une conséquence de la condensation de la molécule à l'état liquide.
