



**HAL**  
open science

# Densités, volumes moléculaires, compressibilité et dilatation des gaz aux diverses températures et aux pressions moyennes (suite)

A. Leduc

► **To cite this version:**

A. Leduc. Densités, volumes moléculaires, compressibilité et dilatation des gaz aux diverses températures et aux pressions moyennes (suite). *J. Phys. Theor. Appl.*, 1898, 7 (1), pp.189-209. 10.1051/jphystap:018980070018900 . jpa-00240171

**HAL Id: jpa-00240171**

**<https://hal.science/jpa-00240171>**

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.

**DENSITÉS, VOLUMES MOLÉCULAIRES, COMPRESSIBILITÉ ET DILATATION DES GAZ  
AUX DIVERSES TEMPÉRATURES ET AUX PRESSIONS MOYENNES** (suite) <sup>(1)</sup> ;

Par M. A. LEDUC.

IV. — COMPRESSIBILITÉ (*expériences*).

La compressibilité des gaz a fait l'objet de deux séries d'expériences. Dans la première je me proposais seulement de déterminer la correction à apporter à la densité des divers gaz à 0° pour passer soit de la pression atmosphérique de chaque jour à la pression normale, soit de celle-ci à la pression de  $\pi$  centimètres. Les densités n'étant connues, en général, qu'à  $\frac{1}{40000}$  près tout au plus, il suffisait pour cela de connaître le coefficient moyen A à  $\frac{40^{-4}}{76 - \pi}$  près, c'est-à-dire à 2 ou 3 unités près du sixième ordre pour les gaz dont la pression critique est très différente de 76 atmosphères, et à 10 unités près pour ceux, très nombreux, dont la pression critique est comprise entre 66 et 86 atmosphères.

Cette première série d'expériences a cessé d'être intéressante par suite des connaissances acquises ultérieurement. La précision, bien que suffisante, en était d'ailleurs limitée par la difficulté de connaître exactement la température, voisine de 0°, du bain où plongeait le tube laboratoire <sup>(2)</sup>.

La deuxième série, exécutée avec le concours de M. P. Sacerdote, avait pour but de vérifier la loi énoncée plus haut (formule 41). Il fallait, à cet effet, atteindre une précision bien plus grande, et cela devient relativement facile en opérant à une température voisine de la température ambiante.

L'appareil se compose à peu près comme le manomètre dont Regnault s'est servi pour déterminer les coefficients de dilatation des gaz à pression constante (*fig. 4*). La petite branche est remplacée par un tube AE portant trois ampoules dont les volumes sont à peu près à partir d'en bas : 200, 100 et 300 centimètres cubes. Trois

(1) Voir *Journ. de Phys.* (numéro de janvier 1898), p. 5.

(2) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CXXIII, p. 743.

*J. de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. VII. (Avril 1898.)

traits de repère, A, B, C, sont tracés sur des parties cylindriques ayant un peu plus de 14 millimètres de diamètre intérieur. La partie capillaire E est fermée par un robinet de verre *r*. Ce tube et le manométrique FG sont mastiqués dans une monture en fonte avec

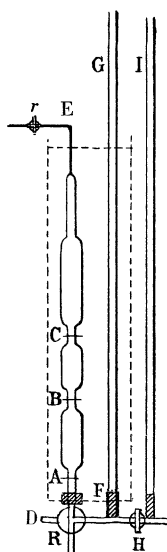


FIG. 1.

robinet à trois voies R, et plongés dans une cuve prismatique fermée en avant par une glace à faces parallèles. Un troisième tube IH placé extérieurement, et que l'on peut isoler par un robinet H, permet d'introduire lentement le mercure dans le manomètre, ce qui rend peu probable l'introduction simultanée de bulles d'air dans le tube AE. Pour l'éviter plus complètement, nous avons eu le soin, au commencement de chaque opération, de faire le vide (par G) dans la partie FRH.

La lecture des niveaux du mercure était faite au moyen d'un cathétomètre de Perreaux ; pour la rendre plus précise, nous avons disposé un système de curseurs permettant d'amener à la hauteur exacte des ménisques des plaquettes de porcelaine portant des bandes horizontales noires et blanches, à séparation très nette.

Un tube recourbé amenait au fond de la cuve, dans l'angle voisin de A, le courant d'air d'une trompe convenablement réglé.

Un thermomètre de Baudin divisé en 50<sup>èmes</sup> donnait la température de la cuve à 0°,01 près (on lisait les  $\frac{1}{200^{\text{es}}}$ ).

*Calibrage.* — Il s'agit de déterminer, d'une part, les volumes compris entre le robinet *r* et chacun des traits A, B, C, puis la section des tubes au voisinage de ces traits.

Nous avons d'abord suivi de tout point les indications de Regnault, remplissant complètement le tube de mercure jusqu'en *r*, et le laissant s'écouler par le robinet R, successivement jusqu'au voisinage de chacun des traits. Le niveau moyen<sup>(1)</sup> du ménisque était repéré au cathétomètre par rapport au trait correspondant, et la température de la cuve soigneusement notée. Le mercure recueilli était pesé au moyen d'une balance de Deleuil sensible au milligramme, et de poids étalonnés.

Malgré ces précautions, nous avons trouvé, en répétant plusieurs fois la même opération, des différences dépassant 0<sup>cmc</sup>,3. Des moyennes prises dans ces conditions ne pouvaient conduire qu'à des résultats erronés. Nous avons pensé qu'une quantité plus ou moins importante de mercure restait, d'une part, dans les canaux du robinet et dans un cul-de-sac latéral D constitué par un canal ménagé pour le nettoyage et partiellement rempli par une vis formant bouchon, et que, d'autre part, les interstices inévitables du masticage (entre la douille en fonte et le bas du tube de verre) se remplissaient plus ou moins de mercure suivant les circonstances.

Cette manière de voir paraît justifiée, puisqu'en obviant à ces deux causes d'erreur les divergences ont disparu. A cet effet nous avons :

1° Inséré un tube *ab* en acier mince dans l'orifice *a* du manchon en fonte *mn* (*fig.* 2);

2° Coulé de la cire de Golaz dans l'espace annulaire et inséré le

(1) A. LEDUC, *C. R.*, t. CXXIII, p. 743. — La flèche peut varier de 0<sup>mm</sup>,8 à 1<sup>mm</sup>,7 environ, et il est difficile de la rendre constante, au moyen de secousses, à moins de 0<sup>mm</sup>,2 ou 0<sup>mm</sup>,3. J'ai fait une longue étude préliminaire de la déformation du ménisque. J'ai trouvé, avec un tube d'un diamètre à peine supérieur, que, si l'on fait varier la flèche entre 0<sup>mm</sup>,90 et 1<sup>mm</sup>,65 en laissant constante la quantité de mercure contenue dans le tube, les déplacements du sommet et de la base sont proportionnels aux nombres 25 et 73. J'ai adopté, en conséquence, pour déterminer le *niveau moyen*, aussi bien pour les opérations du calibrage que pour les mesures des volumes de gaz, la règle suivante : On retranche de la lecture du sommet : 0<sup>mm</sup>,17 +  $\frac{1}{4}$  de la flèche.

tube de verre  $vv$  dans le manchon pendant que cette cire était fondue (il ne peut rester ainsi aucun espace nuisible) ;

3° Inséré dans l'orifice auxiliaire  $c$  un tube en acier coudé  $cd$  ;

4° Bouché à la cire l'une des voies  $f$  du robinet R, de manière à la transformer en un robinet à deux voies coudées  $gh$ .

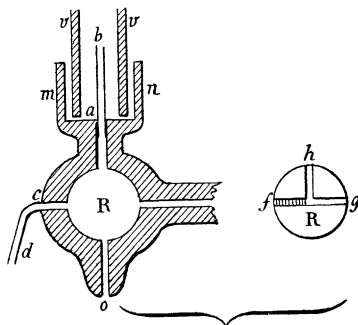


FIG. 2.

*Opération.* — Après avoir rempli complètement de mercure le tube laboratoire jusqu'au robinet  $r$ , on tourne le robinet R dans la position (1) (*fig. 3*), et l'on souffle, au moyen d'un soufflet, par le

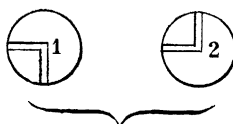


FIG. 3.

tube  $dc$ , de manière à faire disparaître tout le mercure retenu dans les voies. On amène ensuite le robinet dans la position (2), de manière à laisser écouler le mercure par le tube  $d$ , que l'on introduit au fond d'un flacon pour éviter les projections. Enfin on ramène le robinet à la position (1), après avoir introduit l'orifice O dans un tube à essai, et l'on souffle de nouveau par le tube  $dc$  ; la petite quantité de mercure recueillie est ajoutée à la précédente.

Après avoir déterminé par le même procédé les sections du tube au voisinage des traits (164, 161 et 162 millimètres carrés), nous avons obtenu ainsi, toutes corrections faites, pour les volumes à 16°, des intervalles Ar, Br, Cr :

	306 <sup>cmc</sup> ,564	398 <sup>cmc</sup> ,186	595 <sup>cmc</sup> ,094
	306 ,567	398 ,492	595 ,099
	<u>306 ,567</u>	<u>398 ,186</u>	<u>595 ,097</u>
Moyennes :	306 <sup>cmc</sup> ,566	398 <sup>cmc</sup> ,188	595 <sup>cmc</sup> ,096

La concordance de ces nombres dispense de tout commentaire.

Il est probable que les écarts considérables des nombres obtenus par Regnault au moyen de son *petit appareil* sont dus, en grande partie, à la difficulté que nous venons de résoudre, et, pour le reste, à la détermination imparfaite du niveau moyen du mercure, ainsi que de la température moyenne du gaz. Les nombres trouvés au moyen de son grand appareil classique sont beaucoup meilleurs (H, Az, CO<sup>2</sup> et air); ils présentent toutefois une erreur systématique de + 3 unités sur A10<sup>6</sup>, qui paraît due à la première cause: la détermination du rapport des volumes (1 : 2) du tube laboratoire comportait une erreur voisine de 1/3000.

*Étude d'un gaz.* — Après avoir refermé le canal *c* et rendu sa troisième voie au robinet R, on tourne celui-ci à 45°; on fait le vide dans le tube laboratoire et on le remplit du gaz à étudier pur et sec, jusqu'au trait A à une pression voisine de la pression atmosphérique. La température de la cuve est amenée un peu au-dessus de la température ambiante, si celle-ci tend à s'élever, et inversement. A partir du commencement des lectures, il convient d'ajouter par très petites quantités de l'eau froide ou tiède, suivant les cas, afin de maintenir bien constante la température du bain.

Pour exécuter une série de lectures, on fait en sorte (en ouvrant le robinet H) que le ménisque dans le tube laboratoire soit coupé par le trait choisi A, B ou C. On dispose les mires de porcelaine et l'on prépare la visée supérieure du baromètre; puis on fait cesser l'agitation, et l'on tourne à 45° le robinet R, afin de n'avoir pas à se préoccuper des variations de la température de la cuve et de la pression atmosphérique.

Les lectures se font dans l'ordre suivant: baromètre (niveau supérieur), thermomètre de la cuve<sup>(1)</sup>, thermomètre du baromètre,

---

(1) En principe, il serait **préférable** de faire simultanément ces deux lectures; mais nous avons constaté **que** l'indication du thermomètre reste fixe et stable pendant plus de temps qu'il **n'en faut** pour repérer le sommet de l'arc du barométrique.

baromètre (niveau inférieur), tube manométrique et tube laboratoire. Enfin l'on repère le niveau moyen dans ce dernier par rapport au trait.

On possède ainsi tous les renseignements pour calculer la pression P du gaz et son volume V à la température de la cuve. Pour ramener ce gaz à une température uniforme, intermédiaire entre les extrêmes d'une même série, nous avons adopté pour coefficients de dilatation, des nombres variant entre 0,00367 et 0,00390, d'après des indications suffisantes, bien que peu précises, d'expériences antérieures. La correction ne portait, en effet, que sur quelques dixièmes de degré, tout au plus.

Pour donner une idée de la précision et de la concordance des déterminations, je citerai une expérience relative à l'oxyde de carbone. Les produits VP sont ramenés à la température moyenne de l'expérience : 17°,5.

	P	Moyennes	VP	Moyennes
Trait supérieur	150 <sup>cm</sup> ,904	150 <sup>cm</sup> ,930	46049,0	46048,7
	150 ,957		46048,4	
Trait inférieur	77 ,835	77 ,846	46060,8	46060,8
	77 ,846		46060,3	
	77 ,858		46061,3	

On en tire :

$$10^6 \cdot A = \frac{12,1 \times 10^6}{46061 \times 73,1} = \frac{1210}{337} = 3,6,$$

qu'il faut augmenter de 0,1 pour le ramener à 16°. En s'appuyant sur les résultats de Regnault relatifs à l'azote, on voit qu'il faut encore ajouter 0,1 pour passer de  $A_{78}^{151}$  à  $\mathcal{A}_{35}$  ou  $\mathcal{A}_\pi$ . On a donc à 16° :  $\mathcal{A}_\pi = 3,8$ , que l'on peut considérer comme approché à  $\pm 0,5$  près. On en déduit :  $z = 1,4$ .

La concordance des produits VP est moins bonne, en général, pour les gaz faciles à liquéfier. Mais l'écart des nombres relatifs à un même trait dépasse rarement 3 unités, ce qui correspond à une erreur possible d'une unité sur  $\mathcal{A} \cdot 10^6$ .

A part le cas particulièrement défavorable du chlorure d'éthyle, cette erreur ne semble point pouvoir dépasser deux unités.

Il est bon de dire que pour certains gaz, qui n'ont pas été obtenus à l'état de pureté, nous avons dû apporter une correction aux nombres trouvés. Nous avons appliqué, à cet effet, la loi des mélanges,

qui semble assez bien justifiée par quelques expériences de Regnault. En tous cas, la correction étant très faible, il n'en peut résulter aucune erreur appréciable.

Je prendrai comme exemple le gaz sulfureux. Le coefficient moyen à  $16^{\circ},7$  entre  $76^{\text{cm}},5$  et  $113^{\text{cm}},2$  a été trouvé égal à  $254,9$  (au facteur  $10^6$  près). Mais ce gaz, traité par la potasse, laissait un résidu de  $0,004$  environ, qui était de l'air.

On aurait donc trouvé avec le gaz pur :  $255,9$ .

La formule (14) donne :

$$b \doteq 23.10^{-8}.$$

On a donc :

$$\mathfrak{A}_\pi = 248,6 \quad \text{à} \quad 16^{\circ},7.$$

Enfin,  $\mathfrak{A}$  variant de  $3,5$  par degré au voisinage de  $16^{\circ}$ , on arrive pour cette température à  $251,1$ , et comme l'erreur peut s'élever pour ce gaz à 2 unités, nous écrirons qu'à  $16^{\circ}$  :

$$10^6 \cdot \mathfrak{A}_\pi = 251 \pm 2,$$

et :

$$\pi \mathfrak{A}_\pi \cdot 10^4 = 108,5 \text{ (1)}.$$

*Application.* — *Température à laquelle chaque gaz suit la loi de Mariotte* (2). — Les formules établies plus haut permettent de calculer la température à laquelle un certain gaz, dont on connaît les constantes critiques, présente une certaine compressibilité sous une pression donnée. Il est particulièrement facile de dire à quelle température  $\tau^{\circ}$  ce gaz suit la loi de Mariotte à la pression  $\pi$  centimètres, c'est-à-dire au voisinage de la pression atmosphérique.

C'est en effet celle qui correspond à la température critique comme  $0^{\circ}$  correspond à  $-180^{\circ}$  C.

$$\frac{273 + \tau}{\Theta} = \frac{273}{93}.$$

(1) C'est ainsi qu'ont été calculées les valeurs inscrites dans le tableau de la page 14. J'ai repris depuis lors les calculs en tenant compte de certaines quantités précédemment négligées [j'ai remplacé, par exemple,  $26$  par  $26 - a^2$  dans les formules (5)] et en tirant  $b$  de la formule  $u = 13 (\chi - 0,8) (\chi - 0,2)$ , qui paraît s'accorder mieux que l'ancienne avec les expériences récentes. Bien que les différences trouvées soient sans importance pratique, j'ai modifié d'après cela les densités et les coefficients moyens de dilatation des tableaux suivants.

(2) Conformément à un usage assez répandu, j'ai désigné par de petites lettres les températures centigrades comptées à partir de la glace fondante, et par de grandes les températures absolues.



J'ai inscrit les valeurs de  $\tau$  dans le tableau de la page 204. On verra que l'azote et l'oxyde de carbone suivent la loi de Mariotte vers  $100^\circ$ , ainsi que l'a observé autrefois M. Amagat sur le premier de ces gaz. L'acide carbonique ne la suit que vers  $600^\circ$ . Ce résultat peut paraître au premier abord en opposition avec les observations de M. Amagat, d'après lesquelles ce gaz ne présenterait à  $300^\circ$  qu'un écart insignifiant. En réalité, cet écart est à peu près celui de l'air à la température ordinaire; mais il faudrait, pour le mettre en évidence d'une manière certaine, repérer la température (voisine de  $300^\circ$ ) à moins de  $0^\circ,02$  près, ce qui me paraît bien difficile.

Il est facile de se rendre compte, d'après ce qui précède, de ce qui arrive si, après avoir dessiné la courbe  $z = f(\Theta)$  pour une certaine température  $T$  et un certain système de pressions correspondantes (c'est-à-dire pour une certaine valeur de  $\varepsilon$ ), on fait varier  $T$  ou  $\varepsilon$ .

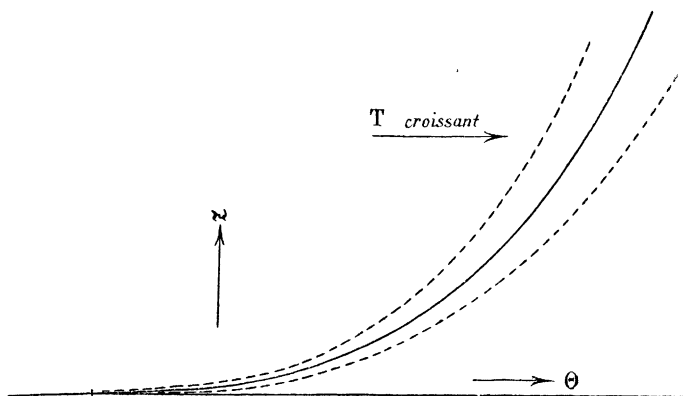


FIG. 4.

Dans le premier cas, à mesure que  $T$  augmente, la courbe s'abaisse vers l'axe des  $\Theta$ , et son point de contact avec celui-ci se déplace dans le sens des  $\Theta$  croissants (*fig. 4*).

Dans le deuxième cas la courbe pivote en se déformant autour du point d'abscisse  $\Theta_1 = 0,8T$  environ, la déformation étant de beaucoup la plus grande du côté des  $\Theta$  élevés. Si  $\varepsilon$  croît, la courbe se relève de ce côté, mais elle s'abaisse légèrement de l'autre, de sorte que le point de contact avec l'axe s'avance encore dans la direction positive. C'est ce que montre la *fig. 5*.

Parmi les conséquences qui s'en dégagent, je ne veux noter que celle-ci : pour les gaz qui se compriment plus que ne le voudrait la

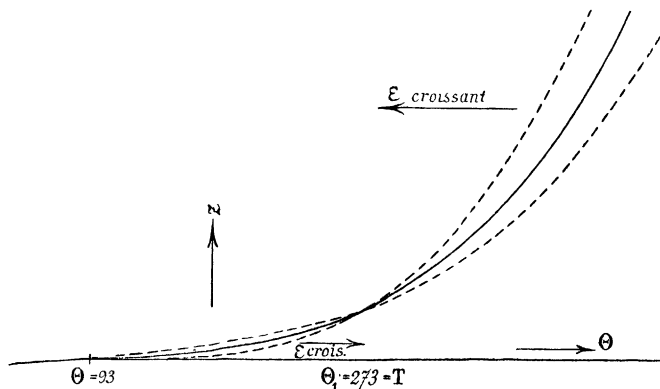


FIG. 5.

loi de Mariotte, la température  $\tau$  est d'autant plus basse que la pression est plus forte.

V. — VOLUMES MOLÉCULAIRES EN GÉNÉRAL ET DENSITÉ DES GAZ (1)

*Volumes moléculaires à 0° et  $\pi$  centimètres.* — Le volume moléculaire d'un gaz par rapport à l'oxygène normal est par définition :

$$\varphi_1 = \frac{M}{32} \times \frac{1,1052}{D},$$

M étant son poids moléculaire dans notre système usuel ( $O = 16$ ), et D sa densité par rapport à l'air.

Pour obtenir le volume moléculaire à la pression  $\pi$  centimètres non plus par rapport à l'oxygène réel, mais par rapport à un gaz parfait ayant même masse moléculaire et aussi même densité normale, il faut diviser  $\varphi_1$  par

$$1 + A\frac{\pi}{76}(\pi - 76).$$

Cela revient sensiblement à ajouter le terme correctif :

$$\gamma = A\frac{\pi}{76}(76 - \pi).$$

---

(1) Pour abrégier, j'appellerai pression *normale* celle qu'exerce à Paris une colonne de mercure de 76 centimètres de mercure à 0°. J'appellerai gaz normal celui mesuré sous cette pression et à 0°.

On a ainsi :

$$\varphi_2 = \varphi_1 \times \gamma.$$

J'ai dessiné la courbe  $y_2 = f(\Theta)$  ayant pour ordonnées :

$$y_2 = (1 - \varphi_2) 10^4.$$

A la température absolue  $93^\circ$  (qui serait, d'après ce qui précède, le point critique d'un gaz réel suivant la loi de Mariotte à  $0^\circ$ , au voisinage de la pression  $\pi$  centimètres) correspond l'ordonnée  $-7$ . Nous devons donc attribuer au gaz parfait fictif une masse spécifique inférieure de  $\frac{7}{10.000}$  à celle de l'oxygène, et augmenter de 7 unités les ordonnées de la courbe provisoire.

J'ai inscrit dans la sixième colonne du tableau suivant les valeurs de :

$$y = (1 - \varphi) 10^4 = 10.007 - \varphi_2.$$

On verra qu'elles sont suffisamment bien représentées, pour tous les gaz de la série normale, par la formule

$$(21) \quad y = 122.10^{-5}(\Theta - 93)^2 - 153.10^{-8}(\Theta - 93)^3 + 13.10^{-9}(\Theta - 93)^4.$$

J'ai ensuite calculé, au moyen de cette formule, les  $y$  des gaz dont je n'ai pas déterminé la densité.

Parmi les gaz plus compressibles, l'ammoniac seul a été examiné. Son  $y$  est supérieur de 16 0/0 à celui d'un gaz normal qui aurait même point critique. J'ai admis, faute de mieux, qu'il en était de même pour les trois autres.

Parmi les moins compressibles, les  $y$  de  $H^2S$  et de  $Cl$  (en adoptant les données critiques de M. Knietsch) sont les 0,93 de ceux que donne la formule (21). J'ai admis le même rapport pour  $PH^3$ .

*Volumes moléculaires en général.* — Traitons l'équation (21) comme nous avons traité l'équation (13), et nous obtenons, pour représenter  $y$  à toute température, toujours sous la pression  $\pi$  centimètres (gaz normaux seulement) :

$$(22) \quad y = 72.\chi^4 - 130.\chi^3 + 173.\chi^2 - 83.\chi + 12,3.$$

On passe aisément de là à l'expression générale du volume moléculaire à  $T^\circ$  sous la pression  $p$  centimètres (voir formules 5, 11, 12 et 16) :

$$(23) \quad \varphi = \frac{1 - y.10^{-4}}{1 + A\frac{p}{\pi}(p - \pi)} = \frac{10^4 - y}{10^4 + (e - 1)z + (e - 1)^2u}.$$

Il est clair que les résultats obtenus mériteront moins de confiance si la pression  $p$  est très en dehors des limites (1 et 2 atmosphères) entre lesquelles ont été faites les expériences relatives à la compressibilité. Il importe surtout que le terme en  $u$  ne soit pas trop grand, à cause de l'incertitude qu'il présente. Toutefois j'ai obtenu plusieurs vérifications remarquables à des pressions les unes très faibles, les autres très élevées.

*Volumes et masses spécifiques, et densités en général.* — D'après la définition de  $\varphi$ , le volume spécifique  $v$  d'un gaz est donné par la formule

$$(24) \quad Mpv = RT\varphi,$$

dans laquelle  $R$  est une constante absolue, commune à tous les gaz. D'après mes expériences, et en attribuant à l'oxygène la masse moléculaire 32, on a :

$$R = 8319.10^4. \text{ C. G. S.},$$

ou, si l'on préfère compter les pressions en centimètres de mercure :

$$R' = 6237,2.$$

On a donc :

$$(25) \quad v = \frac{RT}{Mp} \cdot \frac{10^4 - y}{10^4 + (e - 1)z + (e - 1)^2 u}.$$

L'inverse est la masse spécifique à  $T^0$  sous la pression  $p$ .

On en déduit la densité  $D$  par rapport à un gaz de masse moléculaire  $M'$  :

$$(26) \quad D = \frac{M}{M'} \frac{10^4 - y'}{10^4 - y} \cdot \frac{10^4 + (e - 1)z + (e - 1)^2 u}{10^4 + (e' - 1)z' + (e' - 1)^2 u'}.$$

Mais il est d'usage de considérer le gaz de référence comme suivant la loi de Mariotte à partir des conditions normales, ce qui revient à lui attribuer un volume moléculaire  $\varphi'_0$  constamment égal à celui qu'il a dans les conditions normales.

On a donc simplement :

$$(26 \text{ bis}) \quad D = \frac{M}{M'} \cdot \varphi'_0 \cdot \frac{10^4 + (e - 1)z + (e - 1)^2 u}{10^4 - y}.$$

En particulier, les densités par rapport à l'air moyen de Paris s'obtiendront en attribuant à  $\frac{M'}{\varphi_0}$  la valeur 28,973.

J'ai calculé suivant cette convention les densités normales par rap-

port à l'air du tableau ci-dessous ( $D_{\text{calc}}$ ). J'en ai rapproché les densités ( $D_{\text{anc}}$ ), qui étaient classiques au début de mon travail.

Il est bien entendu que l'air de comparaison contient 232 millièmes de son poids d'oxygène, et que le poids du litre sous la pression d'une barye est 1<sup>er</sup>,2737. Mais, pour éviter la difficulté créée par la variabilité de composition de l'air, soit en un même lieu, soit en des lieux différents, j'ai proposé de rapporter les densités à l'oxygène, qui paraît être, parmi les anciens gaz permanents, le plus facile à préparer à l'état de pureté et à peser avec précision. J'ai donc inscrit ces densités dans la colonne  $d$  de mon tableau. Il me suffit d'ajouter que la masse du litre d'oxygène à 0° sous la pression d'une barye est 1<sup>er</sup>,4100.

On trouvera aisément, au moyen de ces renseignements, que le volume occupé par une molécule-gramme d'oxygène normal est 22<sup>lit</sup>,389; celui de l'hydrogène est 22<sup>lit</sup>,432; celui du gaz parfait fictif, 22<sup>lit</sup>,405.

*Remarque.* — Les masses moléculaires adoptées résultent partiellement de mes propres déterminations. Les nombres classiques donneraient lieu à des écarts importants entre les densités calculées et expérimentales. Il en serait de même si l'on prenait pour les poids atomiques les nombres entiers les plus voisins (35,5 pour le chlore).

Gaz	M	D <sub>exp</sub>	10 <sup>4</sup> φ <sub>1</sub>	10 <sup>4</sup> γ	10007 — φ <sub>2</sub>	γ	D <sub>calc</sub>	D <sub>anc</sub>	$d = \frac{D}{D_{\text{Ox}}}$	$m = \frac{M}{32}$
H	2,0152	0,06948	10017	— 3	— 7	(?)	0,06948	0,06926	0,06287	0,06297
Az	28,040	0,9671	10004	+ 2	+ 1	1,3	0,9671	(0,9714)	0,8750	0,8753
CO	28,004	0,9670	10003	+ 2,5	+ 1,5	1,8	0,9670	0,9678	0,8749	0,8751
O	<b>32</b>	1,1052	<b>10000</b>	+ 2,5	+ 4,5	4,4	1,1052	1,1056	1	1
AzO	30,005	»	»	+ 1	»	9	1,0366	1,039	0,9379	0,9377
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	28,039	»	»	+ 26	»	50	0,975	0,985	0,882	0,8762
CO <sup>2</sup>	44,004	1,5287	9942	— 1	66	66	1,5288	1,5291	1,3832	1,3751
Az <sup>2</sup> O	44,010	1,5301	9934	+ 3	70	70	1,5302	1,527	1,3845	1,3753
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	26,024	[0,9056]	»	+ 11	»	70	0,9055	0,92	0,8293	0,8132
HCl	36,478	1,2692	9927	— 7	87	84	1,2688	1,256	1,1480	1,1400
Cy	52,018	»	»	+ 43	»	180	1,8362	1,8064	1,6613	1,6256
(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> O	46,055	»	»	+ 56	»	191	1,631	»	1,476	1,4392
CH <sup>3</sup> AzH <sup>2</sup>	31,048	»	»	+ 14	»	242	1,400	1,08	0,995	0,9702
SO <sup>2</sup>	64,056	2,2639	9773	— 9	243	243	2,2639	2,234	2,0483	2,0017
(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> Az	59,087	»	»	+ 234	»	255	2,142	»	1,938	1,8465
(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> AzH	45,066	»	»	+ 98	»	260	1,613	»	1,459	1,4083
CH <sup>4</sup>	16,035	»	»	+ 6	»	13	0,5545	0,5576	0,5017	0,5011
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	30,054	»	»	+ 56	»	80	1,052	1,075	0,952	0,9392
AzH <sup>3</sup>	17,028	0,5971	9850	— 73	227	225	0,5969	0,5967	0,5401	0,5321
CH <sup>3</sup> Cl	50,497	»	»	+ 10	»	248	1,789	1,73	1,619	1,5781
PH <sup>3</sup>	33,998	»	»	+ 14	»	80	1,1845	1,214	1,0717	1,0624
H <sup>2</sup> S	34,071	1,1895	9892	— 19	134	134	1,1895	1,1912	1,0762	1,0647
Cl	70,940	2,491	9836	— 36	207	209	2,4918	2,44	2,254	2,217

*Vérifications.* — J'ai profité de la préparation de l'acétylène, faite en vue d'étudier sa compressibilité pour en déterminer la densité. Traité par le chlorure cuivreux, ce gaz laissait un résidu d'environ 3 millièmes. Or sa densité était 0,9059. Si l'on admet que le résidu était de l'air, et qu'aucune impureté n'a été absorbée par le chlorure cuivreux, on arrive pour le gaz pur à 0,9056, qui coïncide mieux qu'on ne pouvait l'espérer avec la densité calculée.

L'hydrogène phosphoré fournit une autre vérification remarquable. Mon nombre calculé est la moyenne de ceux que l'on trouve dans les éditions récentes de nos classiques (1,184 et 1,185) <sup>(1)</sup>. Il est, au contraire, passablement éloigné de celui de Dumas (1,214) qui figure encore dans les divers recueils de données numériques.

## VI. — COEFFICIENTS DE DILATATION

En appliquant à nouveau le principe des états correspondants aux gaz pour lesquels il a été justifié, c'est-à-dire aux gaz d'une même série, nous pouvons maintenant calculer les coefficients de dilatation de ces gaz en général dans toutes les conditions que l'on voudra.

Toutefois, pour éviter tout mécompte, il ne faudra pas trop s'écarter des limites de pression entre lesquelles les formules empiriques ont été établies. Il est clair, d'ailleurs, que l'exactitude des résultats est subordonnée à celle des données critiques.

Il suffit de calculer, pour chaque gaz, les coefficients moyens ( $\alpha$  sous pression constante,  $\beta$  à volume constant) entre  $0^\circ$  et  $t^\circ$ ; on en déduit aisément les formules de dilatation, et de celles-ci, tous les nombres dont on peut avoir besoin. Toutefois il m'a paru intéressant de calculer directement les coefficients vrais à  $0^\circ$ , afin de ne pas les faire dépendre du nombre de termes adoptés pour les formules, ni du choix des températures  $t$ .

En outre, pour plus de généralité, et en vue d'une application ultérieure, je vais établir les formules qui donnent :

$$(27) \quad \delta_m = \frac{v' - v}{v(t' - t)} \quad \text{et (27 bis)} \quad \delta = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t}.$$

On passerait aisément de là aux coefficients usuels :

$$(28) \quad \alpha_m = \frac{v' - v}{v_0(t' - t)} \quad \text{et (28 bis)} \quad \alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial v}{\partial t}.$$

---

(1) Je n'ai pu savoir à qui l'on doit ces déterminations.

D'ailleurs ces deux systèmes se confondent pour  $t = 0$ .

1° *Coefficient moyen entre T et T' sous la pression constante p et coefficient vrai à T°.* — Le volume moléculaire d'un premier gaz de température critique  $\Theta$ , étant  $\varphi$  à T°, devient  $\varphi'$  à T°. D'après le principe admis,  $\varphi$  doit être en même temps le volume moléculaire à T° d'un deuxième gaz dont le point critique est  $\Theta$ , tel que :

$$\frac{\Theta'}{T} = \frac{\Theta}{T'}$$

On a donc, d'après la définition (27), en tenant compte de ce que le coefficient  $\delta_m$  pour le gaz parfait est constamment égal à  $\frac{1}{T}$  :

$$\varphi' = \varphi \frac{1 + \delta_m (T' - T)}{1 + \frac{1}{T} (T' - T)}$$

on en tire les deux coefficients :

$$(29) \quad \delta_m = \frac{1}{T} \left[ 1 + \frac{\varphi' - \varphi}{\varphi} \cdot \frac{T'}{T' - T} \right] = \frac{1}{T} \left[ 1 - \frac{\Theta}{\varphi} \cdot \frac{\varphi' - \varphi}{\Theta' - \Theta} \right] = \frac{1}{T} \left[ 1 - \frac{\chi}{\varphi} \frac{\varphi' - \varphi}{\chi' - \chi} \right]$$

$$(30) \quad \delta = \frac{1}{T} + \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{1}{T} \left[ 1 - \frac{\Theta}{\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \Theta} \right] = \frac{1}{T} \left[ 1 - \frac{\chi}{\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \chi} \right]$$

2° *Coefficient moyen de 0° à t°, et coefficient vrai à 0°, sous la pression p.* — Pour revenir au cas particulier usuel, il suffit de faire dans ces formules  $T = 273$  (1), et de calculer  $\varphi$  et  $\varphi'$  qui correspondent respectivement à  $\chi = \frac{\Theta}{273}$  et  $\chi' = \frac{\Theta}{273 + t}$ .

Il est d'ailleurs permis, en général, d'employer pour  $\varphi$  l'expression approchée :

$$\varphi = 1 - [y + (e - 1)z + (e - 1)^2 u] \cdot 10^{-4}$$

Ce qui donne, en remarquant que  $\frac{\chi}{\chi - \chi'} = \frac{T}{t}$ ,

$$(31) \quad \alpha_0^t = \frac{1}{273} \left[ 1 + \frac{T}{t} \cdot \frac{y - y' + (e - 1)(z - z') + (e - 1)^2 (u - u')}{10^4 - y - (e - 1)z - (e - 1)^2 u} \right]$$

$$(32) \quad \alpha_0 = \frac{1}{273} \left[ 1 + \chi \cdot \frac{\frac{\partial y}{\partial \chi} + (e - 1) \frac{\partial z}{\partial \chi} + (e - 1)^2 \frac{\partial u}{\partial \chi}}{10^4 - y - (e - 1)z - (e - 1)^2 u} \right]$$

(1) L'emploi du nombre 273 comme température thermodynamique de la glace fondante donne, comme on le verra, des résultats très satisfaisants. On sait que l'inverse, que nous prenons comme coefficient de dilatation unique du gaz parfait, est  $\omega = 3663 \cdot 10^{-6}$ . Toutefois il eût peut-être été préférable d'adopter  $\omega = 366 \cdot 10^{-5}$ .

Cette dernière formule devient particulièrement simple et sûre dans le cas de  $e = 1$ , c'est-à-dire si la pression  $p$  est égale à  $\pi$  centimètres. On a alors :

$$(32 \text{ bis}) \quad \alpha'_0 = \frac{1}{273} \left[ 1 + \frac{y}{10^4 - y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \gamma} \right].$$

C'est pour cette raison que j'ai inscrit, dans le tableau ci-après, les valeurs de  $\alpha'_0$ , en même temps que celles du coefficient vrai  $\alpha_0$  et du coefficient moyen  $\alpha'_0$  sous la pression de 76 centimètres, calculés au moyen des formules (29) et (32).

3° *Coefficient moyen de pression entre 0° et t° (volume constant).* — Soit  $V_0$  le volume occupé par une certaine masse gazeuse à 0° sous la pression  $P_0$ . Suivant qu'on la portera à  $t^\circ$  sous pression constante, ou à volume constant, elle prendra le volume  $V = V_0(1 + \alpha t)$ , ou la pression  $P = P_0(1 + \beta t)$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant les coefficients moyens correspondants.

La compressibilité de ce gaz à  $t^\circ$  entre les pressions  $P_0$  et  $P$  est représentée, conformément aux formules (1) et (2), par :

$$\frac{VP_0}{V_0P} - 1 = A(P - P_0),$$

$A$  étant le coefficient moyen d'écart à  $t^\circ$  entre  $P_0$  et  $P$ .

Après substitution et simplifications on obtient :

$$(33) \quad \alpha - \beta = AP_0\beta(1 + \beta t),$$

$$(33 \text{ bis}) \quad \alpha - \beta = e\beta \cdot 10^{-4} (1 + \beta t) \{ z_t + u_t [2(e - 1) + \beta t] \}.$$

Je rappelle que  $u$  peut être négligé quand il est  $< 0$ .

J'ai calculé les coefficients moyens  $\beta_0^{t_0 0}$  sous la pression initiale de 76 centimètres, au moyen de la formule (33), en remplaçant d'abord dans le deuxième membre  $\beta$  par  $(\alpha - 5. ez. 10^{-7})$ , qui est une première valeur très approchée. Il n'y a pas eu lieu, en général, de procéder à une troisième approximation.

Je ne saurais trop insister, au point de vue de la critique des déterminations expérimentales de  $\alpha$  et  $\beta$ , sur l'importance du critérium fourni par la valeur de  $(\alpha - \beta)$ , dont le calcul présente un haut degré de certitude<sup>(1)</sup>.

En particulier,  $\alpha = \beta$  si à la température  $t$  (supérieure) le gaz suit

(1) On peut voir, par exemple, que les  $(\alpha - \beta)$  de Regnault sont beaucoup trop grands.



la loi de Mariotte sous la pression considérée, ce qui arrive sensiblement pour l'azote et l'oxyde de carbone à 400° (1).

4° *Coefficient vrai de pression à 0°*. — Ce coefficient s'obtient, comme on le sait, en divisant le coefficient vrai  $\alpha_0$  par le produit  $p_0 u$  de la pression et du coefficient de compressibilité (Voir form. 17), ce qui donne :

$$(34) \quad \beta_0 = \frac{\alpha_0}{1 + c \cdot 10^{-4} [z + 2(c-1)u]}.$$

Gaz	Coefficients vrais à 0° × 10 <sup>6</sup>			Coefficients moyens entre 0° et 100° × 10 <sup>6</sup>				$\tau$
	$\alpha\pi$	$\alpha_{76}$	$\beta_{76}$	calculés		observés		
				$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	
H (2)	3666	3668	3670	3669	3673	3661	3668	— 160°
Az	3667	3672	3671	3668	3668	»	3668	+ 100°
CO	3668	3674	3672	3669	3669	3669	3667	120°
O	3671	3676	3673	3671	3670			180°
AzO	3677	3678	3674	3674	3673			255°
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	3731	3765	3735	3733	3720			560°
CO <sup>2</sup>	3752	3751	3726	3724	3713	3710	3688	620°
Az <sup>2</sup> O	3758	3762	3734	3731	3719	3719	3676	635°
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>	3759	3772	3741	3736	3724			635°
HCl	3779	3770	3741	3736	3722			680°
Cy	3924	3990	3900	3878	3839	3877	3829	890°
(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> O	3940	4030	3926	3910	3867			910°
CH <sup>3</sup> AzH <sup>2</sup>	4023	4044	3939	3914	3870			985°
SO <sup>2</sup>	4025	4010	3915	3890	3850	3903	3845	985°
(CH <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> Az	4043	4412	4197	4141	4048			1000°
(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> AzH	4052	4218	4064	4013	3955			1010°
CH <sup>4</sup>	3683	3695	3687	3683	3680			290°
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup>	3772	3852	3798	3790	3766			630°
AzH <sup>3</sup>	3991	3862	3808	3810	3786	3802		910°
CH <sup>3</sup> Cl	4028	4031	3925	3914	3870			945°
PH <sup>3</sup>	3774	3791	3758	3752	3737			685°
H <sup>2</sup> S	3885	3822	3784	3772	3756			820°
Cl	3965	3910	3870	3832	3808			950°

5° *Comparaison avec les résultats des meilleures déterminations*. —

Les divers coefficients inscrits dans le tableau ci-dessus, à part ceux

(1) En réalité, pour ces deux gaz, dont la pression critique est faible, le terme en  $u$  est  $< 0$ , en même temps que  $z$  est sensiblement nul à 100°. Il en résulte que  $\alpha > \beta$ , comme pour l'hydrogène; mais la différence est très faible.

(2) Les coefficients de l'hydrogène sont calculés au moyen d'éléments moins certains que ceux des autres gaz. Ils paraissent un peu forts; mais ils deviendraient tout à fait acceptables si l'on adoptait pour le gaz parfait  $366.10^{-5}$  au lieu de  $3663.10^{-6}$ .

de la première colonne, sont relatifs à la pression soit constante, soit initiale, de 76 centimètres. J'en ai rapproché les nombres de Regnault relatifs à sept gaz, et celui de M. P. Chappuis relatif à l'ammoniac. Les difficultés particulières présentées par ce dernier, et les hypothèses faites à son sujet, pouvaient faire présager un écart beaucoup plus considérable, et j'ai été très satisfait de la concordance.

Parmi les nombres de Regnault, les uns s'accordent avec les miens, soit parfaitement, soit d'une manière satisfaisante ; les autres présentent des écarts notables.

Je crois établir que ces écarts sont dus principalement aux erreurs expérimentales de Regnault, en comparant par exemple nos résultats relatifs à l'anhydride carbonique à ceux de M. P. Chappuis.

J'ai calculé à cet effet les coefficients moyens  $\alpha$  et  $\beta$  de ce gaz entre 0° et 100° sous la pression (soit constante, soit initiale) de 1 mètre de mercure. Il suffit pour cela de faire  $t = 100$  et de donner à  $e$  la valeur convenable dans les formules (31) et (33 bis).

Voici les nombres à comparer :

Coefficient $\times 10^6$	Calculé	P. Chappuis	Regnault
$\alpha$	3744	3701	3724
$\beta$	3728	»	3742

*Remarque.* — Tout commentaire serait superflu. Je tiens seulement à dire que je ne me fais pas d'illusion sur la valeur de mes formules en  $y$ ,  $z$  et  $u$ , qui ont servi de base à ce calcul. Outre leur caractère purement empirique, elles ont actuellement le défaut de reposer sur l'emploi d'une échelle thermométrique arbitraire, dont le rapport avec l'échelle normale est inconnu : cette échelle est définie par les valeurs assignées aux températures critiques des divers gaz d'après les expériences qui ont semblé les meilleures à ce jour. Les pressions critiques interviennent d'une manière analogue.

L'accord remarquable de mes nombres calculés avec les résultats expérimentaux de M. Chappuis me permet seulement de croire que la plupart de mes coefficients sont approchés à un millième près de leur valeur (précision déjà bien difficile à atteindre expérimentalement) et que mes formules conduiraient à des résultats aussi exacts que les meilleures expériences, si les coefficients en étaient déterminés au moyen de données critiques mieux connues et rapportées au thermomètre normal.

6° *Formules de dilatation.* — A titre d'exemple, j'ai calculé les *J. de Phys.*, 3° série, t. VII. (Avril 1898.)

formules de dilatation à partir de 0° sous la pression constante de 76 centimètres des anhydrides carbonique et sulfureux. Il suffit à cet effet de donner à  $t$  successivement plusieurs valeurs convenablement choisies dans la formule (31).

J'ai constaté qu'une formule à trois termes ne suffit pas à représenter la dilatation de — 50° pour l'un et 0° pour l'autre jusqu'à 200°, avec la précision que comporte le calcul. Les formules suivantes, à quatre termes, donnent satisfaction dans ces limites, et c'est tout ce que l'on demande en général à des formules empiriques.

$$(35) \quad \begin{array}{l} \text{CO}_2 : \quad 10^6 \alpha = 3754 - 0,477.t + 29.10^{-4}.t^2 - 83.10^{-7}.t^3 \\ \text{SO}_2 : \quad 10^6 \alpha = 4010 - 1,86.t + 78.10^{-4}.t^2 - 12.10^{-6}.t^3 \end{array}$$

Mais elles n'indiquent pas le *minimum* par lequel passe (du moins en général) le coefficient  $\alpha'_0$ , au voisinage de la température  $\tau$ , en vertu de l'observation suivante :

*Remarque.* — A 0° le gaz qui aurait pour point critique 93° suivrait la loi de Mariotte sous la pression  $\pi$  centimètres<sup>(1)</sup>. Son coefficient de dilatation  $\alpha_0$  serait donc égal dans cette condition à celui du gaz parfait. La formule (32 *bis*) donne en conséquence :

$$\frac{\partial y}{\partial \chi} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial y}{\partial \Theta} = 0.$$

La courbe (21) en  $y$  est donc bien tangente à l'axe des  $\Theta$ . D'une manière plus générale, on voit de même sur la formule (30) que, si l'on représente les volumes moléculaires à T° sous une certaine pression  $\epsilon\Pi$ , en fonction de  $\Theta$ , la courbe sera tangente à l'axe des  $\Theta$  au point dont l'abscisse est  $\Theta_1$ , point critique du gaz qui suivrait la loi de Mariotte à T° sous la pression  $\epsilon\Pi$ , car son coefficient  $\delta$  doit être égal dans ces conditions à celui du gaz parfait  $\frac{1}{T}$ .

Il en sera de même de la courbe  $y = f(\chi)$  pour la valeur  $\chi_1 = \frac{\Theta}{T}$ .

*Conséquence.* — Proposons-nous d'étudier la dilatation de 0° à  $t^\circ$  sous la pression constante P d'un gaz dont la pression critique est  $\Pi$ .

(1) En général  $\epsilon\Pi$ ; mais on se rappelle que j'ai choisi  $\epsilon = \frac{1}{76}$ . Si l'on prenait  $\epsilon \cong \frac{1}{76}$ , le nombre 93 serait remplacé par un autre plus ou moins voisin (Voir p. 197).

Prenons  $\varepsilon = \frac{P}{\Pi}$ ; l'expression du volume moléculaire de ce gaz en particulier ne contiendra pas de termes en  $x$  et  $u$  (les coefficients de l'expression de  $y$  seront d'ailleurs modifiés). L'équation (29) se réduit à :

$$(36) \quad \alpha_0^t = \frac{1}{273} \left[ 1 - \frac{\gamma_0}{\varphi_0} \frac{\varphi - \varphi_0}{\gamma - \gamma_0} \right] = \frac{1}{273} \left[ 1 + \frac{\gamma_0}{10^4 - y_0} \cdot \frac{y_0 - y}{\gamma_0 - \gamma} \right].$$

Si l'on fait augmenter  $t$ , c'est-à-dire diminuer  $\gamma$ , le coefficient angulaire  $\frac{y_0 - y}{\gamma_0 - \gamma}$  diminue. Le coefficient  $\alpha_0^t$  diminue donc bien en général à mesure que  $t$  augmente, comme on le sait depuis Regnault.

Mais, lorsque l'extrémité mobile de la corde, après être passée par le point d'inflexion de la courbe  $y=f(\gamma)$ , se dirige vers le point figu-

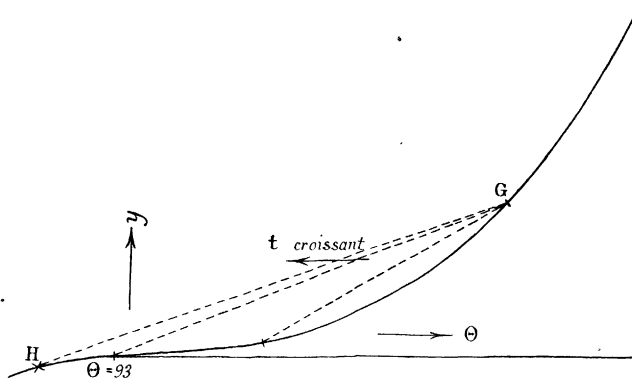


FIG. 6.

ratif H de l'hydrogène (fig. 6), le coefficient angulaire passe par un minimum <sup>(1)</sup>, et il en est de même de  $\alpha_0^t$ . La température pour laquelle a lieu ce minimum est un peu supérieure à  $\tau$ . On obtiendra donc la valeur minima de  $\alpha_0^t$ , à très peu près, quoique par excès, en faisant dans la formule (36) :  $y = 0$ , et  $\gamma = \frac{\Theta}{273 + \tau}$ , c'est-à-dire  $\gamma = \frac{93}{273} = 0,34$ .

(1) En réalité je ne connais que le point H sur cette portion de courbe dont les ordonnées sont  $< 0$ . Il se pourrait que le *minimum* n'existât que pour les gaz dont le point critique serait au-dessous d'une certaine valeur  $\Theta_1$ . Pour les autres  $\alpha_0^t$  tendrait vers une *limite* peu différente de la valeur  $\alpha_0^t$ .

On obtient ainsi :

$$(37) \quad \alpha_0^- = \omega \left[ 1 + \frac{\Theta}{\Theta - 93} \cdot \frac{y_0}{10^4 - y_0} \right],$$

$\omega$  étant le coefficient du gaz parfait, que j'ai déjà supposé égal à  $\frac{1}{273}$ .

De même, on trouve aisément, au moyen des formules (27 bis), (28 bis) et (30), que le coefficient vrai  $\alpha_t$  a pour valeur :

$$(38) \quad \alpha_t = \frac{1 + t \cdot \alpha_0^t}{1 + t\omega} \omega \left[ 1 - \frac{\gamma}{\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \gamma} \right].$$

Comme  $\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma}$  est toujours  $\leq 0$ , et que  $\alpha_0^t > \omega$ , on voit que  $\alpha_t > \omega$ , quel que soit  $t$ .

On peut mettre aussi  $\alpha_t$  sous la forme

$$(38 \text{ bis}) \quad \alpha_t = \omega \left[ 1 + \frac{y_0 - y}{10^4 - y_0} \right] \left[ 1 - \frac{\gamma}{\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \gamma} \right].$$

La première parenthèse augmente, mais de plus en plus lentement quand on s'approche de la température  $\tau$ , pour laquelle elle est stationnaire. La deuxième passe par un minimum égal à 1 pour cette même valeur. On voit donc que  $\alpha_t$  passe en même temps par un minimum dont la valeur est :

$$\alpha_t = \omega \left[ 1 + \frac{y_0}{10^4 - y_0} \right] = \frac{\omega}{\varphi_0}.$$

Ainsi, contrairement à l'opinion qui semble assez générale, les coefficients  $\alpha_t$  et  $\alpha_0^t$  définis de la manière usuelle n'ont pas pour limite  $\omega$ . Le coefficient vrai, qui s'en approche le plus, ne descend pas au-dessous de  $368.10^{-3}$  pour l'anhydride carbonique, ni de  $375.10^{-3}$  pour l'anhydride sulfureux sous la pression atmosphérique ( $\omega = 3663.10^{-6}$ ).

Le coefficient  $\delta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$  (formules 27 bis et 30) prend seul pour tous les gaz, au moment où ils suivent la loi de Mariotte, la valeur qui convient au gaz parfait :  $\left( \frac{1}{T} = \frac{1}{273 + \tau} \right)$ ; mais cette valeur n'est pas commune à tous les gaz.

Revenons maintenant à nos formules de dilatation. Si, comme il semble, le minimum de  $\alpha_0^t$  n'est pas suivi d'un maximum, la dérivée des expressions (35) doit être de degré impair, et ces formules elles-

mêmes du quatrième degré au moins. Je n'insiste pas sur l'application, qui ne présente aucune difficulté.

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail j'ai établi, sous le nom de *loi des volumes moléculaires*, une loi limite destinée à remplacer le principe très vague d'Avogadro-Ampère. Cette loi s'applique non à l'ensemble des gaz, mais à des groupes qu'il m'a été possible de distinguer par l'étude de la compressibilité.

J'ai appliqué cette loi au calcul des densités et des coefficients de dilatation d'un grand nombre de gaz.

Chaque fois qu'une détermination expérimentale précise a été exécutée, elle s'est trouvée d'accord avec mon calcul, ce qui confirme le principe des *états correspondants* sur lequel je me suis appuyé.

J'ai entrepris une série d'applications, dont quelques-unes ont déjà fait l'objet de communications à l'Académie des Sciences : étude des vapeurs saturantes, des vapeurs anormales, de la dissociation et de la polymérisation dans les gaz, des chaleurs spécifiques des gaz, de la vitesse du son, etc. Je compte donner bientôt ici même quelques développements sur plusieurs de ces questions.

---