



HAL
open science

Densités, volumes moléculaires, compressibilité et dilatation des gaz aux diverses températures et aux pressions moyennes

A. Leduc

► **To cite this version:**

A. Leduc. Densités, volumes moléculaires, compressibilité et dilatation des gaz aux diverses températures et aux pressions moyennes. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1898, 7 (1), pp.5-17. 10.1051/jphystap:0189800700500 . jpa-00240266

HAL Id: jpa-00240266

<https://hal.science/jpa-00240266>

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.

JOURNAL DE PHYSIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE.

DENSITÉS, VOLUMES MOLÉCULAIRES, COMPRESSIBILITÉ ET DILATATION DES GAZ
AUX DIVERSES TEMPÉRATURES ET AUX PRESSIONS MOYENNES;

Par M. A. LEDUC.

I. — INTRODUCTION.

Mes diverses expériences sur les gaz, poursuivies depuis sept années, ont eu pour origine une observation relative à la composition de l'air atmosphérique ⁽¹⁾ qui m'a amené à déterminer à nouveau les densités de l'oxygène et de l'azote et la composition de l'air atmosphérique. On trouvera dans le *Journal de Physique* ⁽²⁾ le résumé de ces expériences et l'indication des principaux perfectionnements apportés à la méthode de Regnault pour la détermination des densités.

La densité de l'hydrogène et la composition de l'eau ont fait l'objet d'une autre série d'expériences, d'où j'ai déduit le rapport des poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène (1 : 13,88, ou mieux 1,0076 : 16) ⁽³⁾. Ce résultat obtenu par deux méthodes différentes diffère notablement de celui de Dumas, qui était classique au début de mes recherches (1 : 16, ou 13,96 d'après Stas).

Je ne reviendrai pas ici sur ces expériences que je me propose de décrire prochainement dans les *Annales de chimie et de physique*, ni sur les déterminations de densités ⁽⁴⁾ dont le principal intérêt réside

⁽¹⁾ *Journal de phys.*, 2^e série, t. X, p. 37; 1891. — *C. R.*, t. CXI, p. 262; 1890.

⁽²⁾ *Id.*, 3^e série, t. I, p. 231; 1892.

⁽³⁾ *C. R.*, t. CXV, p. 41 et p. 311 (1892); et t. CXVI, p. 1248 (1893).

⁽⁴⁾ *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CXV, p. 1072 (1892); t. CXVI, p. 968; t. CXVII, p. 219 (1893); t. CXXIII, p. 805 (1896); et t. CXXV, p. 371 (1897).

dans la préparation des gaz à l'état de pureté et dans les applications que nous en ferons.

Première remarque. — Les densités de l'oxygène et de l'azote atmosphérique sont respectivement 1,10523 et 0,97203. D'autre part, l'air dépouillé de vapeur d'eau, d'acide carbonique, etc., contient en moyenne 0,2321 de son poids d'oxygène. Ces nombres sont en contradiction, ainsi que je le montrerai prochainement, avec la loi du mélange des gaz telle qu'on l'énonce habituellement : « La pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions qu'aurait chacun des gaz mélangés s'il occupait seul le récipient. »

Il faut dire au contraire : « Le volume occupé par un mélange de gaz sous une pression donnée est égal à la somme des volumes qu'occuperait chacun des gaz mélangés sous cette même pression. »

Deuxième remarque. — Il m'a paru convenable de supprimer, dans mes calculs ultérieurs, la cinquième décimale, tout à fait incertaine, des densités ci-dessus. J'en rapprocherai ici la densité de l'azote pur (ou chimique) : 0,9671, qui m'a conduit à adopter pour poids atomique de ce corps 14,005, au lieu de 14,044 d'après Stas⁽¹⁾.

II. — VOLUMES MOLÉCULAIRES.

La connaissance exacte des densités de l'oxygène et de l'hydrogène, d'une part, et de la composition en poids de l'eau, d'autre part, permet d'examiner de plus près la composition en volumes de celle-ci.

Si x et y désignent les volumes d'hydrogène et d'oxygène qui s'unissent pour former de l'eau, on a :

$$\frac{x \times 0,06948}{y \times 1,10523} = \frac{2 \times 1,0076}{16},$$

d'où

$$\frac{x}{y} = 2,0036.$$

D'après cela la loi de Gay-Lussac semblerait n'être qu'une loi approchée.

On peut exprimer ce résultat en disant que les volumes moléculaires de l'hydrogène et de l'oxygène sont entre eux dans le rapport 1,0018.

(1) *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CXXV. p. 299; 1897.

On est amené à se demander si les différences qui existent entre les volumes occupés par la molécule-gramme des divers gaz à 0° et 76 centimètres par exemple ont ou non quelque chose de systématique. Or, d'après les nombres (densités et masses moléculaires) qui étaient classiques au début de mes recherches, ces volumes moléculaires varieraient dans le rapport de 1 à 1,013 environ (et même 1,022 pour HCl) sans que l'on pût soupçonner aucun lien entre cette variation et les données critiques ni aucune autre constante physique des gaz.

Mais on remarque d'abord que l'écart trouvé tout à l'heure est dans le sens que font prévoir les résultats de Regnault sur la compressibilité de l'hydrogène et de l'oxygène, ces deux gaz s'écartant en sens contraire de la loi de Mariotte dans ces conditions. A mesure que je poursuivis la recherche des densités, je vis disparaître ou s'atténuer les écarts que je considérais comme anormaux : les volumes moléculaires à 0° et 76 centimètres diminuaient à peu près régulièrement à mesure que leur point critique était plus élevé.

M'appuyant sur la notion si féconde d'*états correspondants*, j'énonçai, dès 1893⁽¹⁾, comme très probable, la loi suivante : *A des températures et sous des pressions correspondantes, les volumes moléculaires des divers gaz rapportés à l'un d'eux supposé parfait sont égaux.*

Le principe d'Avogadro-Ampère devient ainsi une loi limite.

Mes expériences ultérieures ont justifié mes prévisions en général. Mais j'ai reconnu que certains corps font exception à cette loi, et qu'il y a lieu de former parmi les gaz étudiés trois groupes au moins dont le plus nombreux a reçu le nom de *groupe normal*.

Soient : M et M', les masses moléculaires de deux gaz ; D et D', leurs densités, dans des conditions identiques, par rapport à un troisième gaz, l'air par exemple. Par analogie avec la densité relative, $d = \frac{D}{D'}$; j'appelle poids moléculaire relatif le rapport $n = \frac{M'}{M}$.

Je conviens de rapporter la densité à un gaz fictif qui suivrait la loi de Mariotte dans les limites de mes expériences et de mes applications, et posséderait en conséquence un coefficient de dilatation unique et constant ω ⁽²⁾. D'ailleurs, pour fixer les idées, je lui attribue le poids moléculaire 32.

(1) Conférence faite au laboratoire de M. Friedel. — Carré, édit.

(2) Il semble en effet ressortir des travaux de Regnault que tout gaz, pris à une température et à une pression telles qu'il suive la loi de Mariotte, possède à peu près le même coefficient que l'air.

J'appelle enfin, par abréviation, *volume moléculaire* le rapport $\varphi = \frac{m}{d}$.

La loi fondamentale qui a fait l'objet de cette longue étude et qui a déjà reçu de nombreuses applications peut alors s'énoncer ainsi : « *Dans des conditions correspondantes, les gaz d'un même groupe ont le même volume moléculaire.* »

Pour établir expérimentalement cette loi, il fallait connaître :

1° Les densités d'un grand nombre de gaz à 0° et 76 centimètres par exemple ;

2° Leur température critique Θ et leur pression critique Π ;

3° Leur compressibilité à 0° (273), entre 76 centimètres et $\epsilon\Pi$, la fraction ϵ étant la même pour tous les gaz ; •

4° Leur dilatation sous la pression constante $\epsilon\Pi$, entre 273 et $n\Theta$, n étant aussi une même fraction pour tous les gaz.

Heureusement, j'ai pu simplifier ce programme assez imposant en limitant tout d'abord mes recherches aux gaz dont les données critiques étaient connues ou supposées telles. Je fus cependant amené à déterminer, en outre, celle de l'hydrogène phosphoré et à redéterminer celles des acides chlorhydrique et sulfhydrique.

D'autre part, le nombre des gaz que l'on peut préparer à l'état de pureté est assez restreint. Il est utile de connaître les densités à $\frac{1}{5000}$ près de leur valeur, et malgré tous mes soins je n'ai pu m'assurer de cette précision qu'avec dix gaz ; je ne suis pas sûr de l'avoir atteinte pour deux autres (H^2S et Cl) qui figurent dans mon tableau.

J'avais compté d'abord utiliser les résultats de Regnault relatifs à la compressibilité ; mais je fus vite désabusé. Non seulement les résultats relatifs à un même gaz présentent quelquefois des discordances énormes, mais d'autres me semblèrent *a priori* tout à fait invraisemblables (l'oxyde de carbone par exemple serait presque aussi compressible que le protoxyde d'azote !). Je me suis donc vu obligé de reprendre cette étude sur les gaz dont j'avais déterminé la densité ; je l'ai étendue ensuite, avec le concours de M. Sacerdote, à tous les gaz dont on connaissait les données critiques.

Quant aux coefficients de dilatation dont j'avais besoin, ils faisaient à peu près complètement défaut. Leur détermination aurait été fort longue et aurait d'ailleurs présenté les plus grandes difficultés, eu égard aux limites de température et aux pressions. Nous verrons comment j'ai pu m'en dispenser, et calculer au contraire les coeffi-

cients de dilatation des gaz dans des conditions variées, en m'appuyant sur les résultats obtenus d'autre part et sur la loi précédemment énoncée considérée comme un *principe*.

III. — COMPRESSIBILITÉ (partie théorique).

Notation. — Soit une masse de gaz, occupant à T° le volume V₀ sous la pression P₀, puis le volume V sous la pression P. Nous représenterons l'écart C de sa compressibilité par rapport à la loi de Mariotte, dans les limites de nos applications, par la formule :

$$(1) \quad \mathcal{C} = \frac{P_0 V_0}{PV} - 1 = a (P - P_0) + b (P - P_0)^2.$$

Il est souvent commode de représenter l'écart entre deux pressions P₁ et P₂ par la formule plus simple :

$$(2) \quad \mathcal{C} = A_{P_1}^{P_2} (P_2 - P_1).$$

A_{P₁}^{P₂} est le coefficient moyen d'écart entre ces limites. Je désignerai par a_P le coefficient vrai d'écart pour la pression P, c'est-à-dire la valeur limite de A_{P₁}^{P₂}, lorsque P₁ et P₂ tendent vers P. — On a :

$$(3) \quad a_P = - \frac{1}{PV} \cdot \frac{\partial (PV)}{\partial P}.$$

Le coefficient de compressibilité sous la pression P et le coefficient d'élasticité isotherme ont respectivement pour valeur :

$$(4) \quad \mu = \frac{1}{P} + a_P;$$

$$(4 \text{ bis}) \quad E = \frac{P}{1 + P \cdot a_P}.$$

J'ai été amené à calculer tout d'abord le coefficient vrai pour la pression π^{cm}, π étant le nombre qui exprime la pression critique en atmosphères (c'est-à-dire que ε = 1/76.)

On trouve aisément que, si les pressions sont comptées en centimètres de mercure, on a :

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_{\pi} = a + 2b (\pi - P_0) \\ a_P = a_{\pi} + 2b (P - \pi) \end{array} \right. \quad \left| \quad \begin{array}{l} A_{\pi}^P = a_{\pi} + b (P - \pi) \\ A_{P_1}^{P_2} = a_{\pi} + 2b \left(\frac{P_1 + P_2}{2} - \pi \right). \end{array} \right.$$

États correspondants. — Soient deux gaz G_1 , G_2 qui, dans des états correspondants, ont, ainsi que nous le disions plus haut, le même volume moléculaire. Faisons passer G_1 de la pression $\varepsilon\Pi_1$ à la pression $\varepsilon'\Pi_1$, et G_2 de $\varepsilon\Pi_2$ à $\varepsilon'\Pi_2$. Les volumes moléculaires doivent demeurer égaux. Or ils deviennent :

$$(6) \quad v_1 = \frac{v_1}{1 + \mathcal{C}_1}, \quad v_2 = \frac{v_2}{1 + \mathcal{C}_2},$$

\mathcal{C}_1 et \mathcal{C}_2 étant les écarts respectifs de ces gaz entre les pressions considérées. — On doit donc avoir $\mathcal{C}_1 = \mathcal{C}_2$, c'est-à-dire

$$(7) \quad A_1 (\varepsilon' - \varepsilon) \Pi_1 = A_2 (\varepsilon' - \varepsilon) \Pi_2,$$

A_1 et A_2 correspondant respectivement aux limites $\varepsilon\Pi_1$ et $\varepsilon'\Pi_1$, $\varepsilon\Pi_2$ et $\varepsilon'\Pi_2$. On a donc en général : $A\pi = C^{te}$; ou, en vertu de la troisième relation (5) :

$$(7 \text{ bis}) \quad \pi \left[a_\pi + b \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} - 1 \right) \pi \right] = C^{te};$$

et, comme ε' est arbitraire, on a séparément :

$$(8) \quad \pi a_\pi = C^{te}; \quad \text{et} \quad (9) \quad b \cdot \pi^2 = C^{te}.$$

Ces dernières relations ne peuvent certainement pas être établies ou vérifiées par l'expérience ; car il est impossible de déterminer les coefficients de la formule (1) avec une précision suffisante, à des températures les unes très élevées, les autres très basses, formant un système de températures correspondantes pour les divers gaz.

Il semble donc que ces nouvelles ressources soient aussi peu utilisables pour notre objet que la détermination directe des densités. Mais voici par quel artifice j'ai pu tourner la difficulté.

Première conséquence. — Déterminons les volumes moléculaires des divers gaz à 0° et à des pressions correspondantes. Il est clair que φ doit être d'autant plus petit que la température critique est plus élevée. On prévoit, d'après les résultats obtenus par Regnault, que la courbe

$$(10) \quad y = (1 - \varphi\pi) 10^4 = f(\Theta),$$

tournera sa concavité vers l'axe des y .

En vertu des relations (6) il suffit, pour connaître le volume moléculaire de chaque gaz sous la pression de π^{cm} , de connaître approximativement A_{76}^{π} à 0°. Mes premières expériences sur la compressibilité, exécutées à des températures voisines de 0°, donnaient ce coefficient avec une exactitude suffisante pour cet objet. Mieux vaut cependant le calculer au moyen des formules que nous obtiendrons plus loin (page 15). Quoi qu'il en soit, on a très sensiblement :

$$\varphi\pi = \varphi_{76} - A_{76}^{\pi} (\pi - 76).$$

Or, en portant sur un papier quadrillé mes données expérimentales, je vis qu'en effet la plupart des points se plaçaient assez nettement sur une courbe unique; mais il y avait exception pour HCl et AzH³ dont les points figuratifs se plaçaient notablement trop haut. Je trouvai plus tard que celui de H²S était au contraire trop bas.

L'exception présentée par l'acide chlorhydrique n'était qu'apparente, et tenait à ce que sa pression critique était mal connue (1); les deux autres sont confirmées par l'étude de la compressibilité. Je reviendrai sur cette question dans la deuxième partie de mon article.

Deuxième et troisième conséquences. — On sait que la compressibilité des gaz en général, représentée ici par le coefficient A, diminue à mesure que la température T s'élève. Si donc les relations (8) et (9) sont exactes, c'est-à-dire si les expressions qu'elles renferment ne dépendent que du rapport $\chi = \frac{\Theta}{T}$ ou $\chi = \Theta$, elles doivent augmenter avec Θ , pour une même température T. Dans cette condition les expressions :

$$(11) \quad z = \pi \cdot \nu_{\pi} \cdot 10^4 = f_1(\Theta),$$

$$(12) \quad u = b \cdot \pi^2 \cdot 10^4 = f_2(\Theta),$$

sont des fonctions croissantes de Θ .

C'est en vue de la vérification de la formule (11) que j'ai entrepris l'étude de la compressibilité à la température constante de 16°. Voici quels en ont été les résultats :

Pour la plupart des gaz étudiés, z_{16} , tel qu'il est fourni par les expé-

(1) 86 atmosphères d'après M. Dewar, 96 atmosphères d'après MM. Vincent et Chappuis. Nous avons trouvé ultérieurement, M. Sacerdote et moi, 83 atmosphères.

riences ⁽¹⁾, est bien représenté par la formule empirique provisoire

$$(13) \quad \alpha = m (\Theta - 98)^2 - n (\Theta - 98)^3 + p (\Theta - 98)^4,$$

dans laquelle $m = 135.10^{-5}$, $n = 338.10^{-8}$, $p = 145.10^{-10}$.

Pour le gaz ammoniac et le chlorure de méthyle, le produit $\pi_{\alpha} \pi_{\beta} \pi_{\gamma} 10^4$ est supérieur d'environ 16 0/0 à la valeur α donnée par cette formule. Au contraire, pour PH_3 et H_2S , le nombre expérimental n'est que les 0,84 environ du nombre calculé. Quant à l'acide chlorhydrique, il rentre dans le cas général si l'on admet pour sa pression critique 83 atmosphères et non 86 ou 96.

Formation de trois groupes. — On voit par là que, conformément à l'opinion de plusieurs savants, le théorème des états correspondants n'est pas absolument général, mais qu'il exige la répartition des corps en groupes qui s'y conforment respectivement.

Notre étude de la compressibilité conduit à la formation de trois groupes au moins, dont l'un, de beaucoup le plus nombreux, est nettement caractérisé par l'observance des formules (10) et (11). Nous lui attribuerons l'épithète de *normal*.

Le deuxième groupe, représenté par AzH_3 et CH_3Cl , renferme des gaz plus compressibles que les premiers, et dont les volumes moléculaires sont, par suite, plus petits dans des états correspondants; le méthane m'a paru faire partie de ce groupe, et, par analogie, j'y ai ajouté l'éthane.

Le troisième groupe, représenté par PH_3 et H_2S , renferme au contraire des gaz moins compressibles que les normaux, et, par suite, de volume moléculaire plus grand. Par ce dernier caractère le chlore rentre dans ce groupe.

Quant à l'équation (12), la détermination du coefficient b est trop incertaine, surtout entre les limites de pression de nos expériences (1 et 2 atmosphères), pour que l'on puisse en tirer un argument pour ou contre notre loi. Cela serait d'ailleurs superflu. Mais, inversement, la notion qu'elle apporte permet de fixer d'une manière plus probable les valeurs de b .

(1) En réalité, les expériences ont été faites à des températures aussi voisines que possible de la température ambiante, et par suite plus ou moins différentes de 16°. Les corrections nécessaires pour les ramener à la température uniforme de 16° ont d'abord été déterminées par des essais spéciaux. Je donnerai plus loin une formule qui dispense de ces essais et conduit plus sûrement au même résultat.

En effet, d'une part, b ne doit dépendre, pour les gaz normaux, que du rapport γ . D'autre part, Regnault a observé que b est < 0 pour les gaz étudiés au-dessus de leur point critique, et > 0 dans le cas contraire. L'expression de u doit donc contenir en facteur $(\gamma - 1)$.

Guidé par ces indications, j'ai trouvé que, du moins pour $T < \Theta$, l'expression

$$(14) \quad u = 20\gamma(\gamma - 1)$$

donne pour b des valeurs qui s'éloignent peu de celles trouvées par l'expérience, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre ⁽¹⁾. Ce sont ces valeurs calculées que j'ai employées dans mes calculs ultérieurs aussi bien que pour la réduction définitive des nombres expérimentaux.

Pour les gaz de la deuxième série, j'ai majoré u , et par suite b dans le rapport 4,16 ; pour ceux de la troisième, j'ai opéré de même la réduction dans le rapport 0,84.

Compressibilité à diverses températures et à diverses pressions. — Grâce au principe des états correspondants, la série unique des expériences faites au voisinage d'une même température (16° par exemple) permet de calculer la compressibilité des gaz à une autre température T quelconque. En effet z prend à T° la valeur qui convient, à 16° (c'est-à-dire 289° absolus), à un autre gaz du même groupe dont la température critique serait :

$$\Theta' = \frac{289}{T} \times \Theta = 289 \gamma.$$

Il suffit donc de remplacer, dans la formule (13), Θ par 289γ , ce qui donne, après développement

$$(15) \quad z = 101,4\gamma^4 - 218,8\gamma^3 + 263,3\gamma^2 - 120,4\gamma + 17,5.$$

⁽¹⁾ Cette formule, dont la simplicité exclut toute prétention à l'exactitude, donne, comme il convient, des valeurs < 0 pour $\gamma < 1$. Mais les valeurs calculées pour les gaz très éloignés de leur point critique, comme l'azote, sont notablement plus grandes que celles données par l'expérience. Il est bon de dire que, dans toutes nos applications, il sera permis de négliger b pour $T > \Theta$.

Cette formule donne $b = 0$ pour $T = \infty$. Ce résultat, bien qu'acceptable, ne paraît pas devoir fixer l'attention. Enfin il est clair que cette formule, ou toute autre plus exacte, perdrait tout sens en dehors des limites où la compressibilité est bien représentée par la formule (1) à deux termes (en dehors de ces limites b serait fonction de P). Mais les applications que nous avons en vue nous laissent libre de ce souci.

Mais, en utilisant pour la réduction des expériences les valeurs de b calculées plus haut et le coefficient de température $\left(\frac{\partial a_0}{\partial T}\right)$ donné par la formule (20) et inscrit dans le tableau ci-après, j'ai été amené à modifier légèrement les coefficients :

$$(15 \text{ bis}) \quad z = 101,4\gamma^4 - 220\gamma^3 + 266\gamma^2 - 119\gamma + 16,9.$$

On jugera de la qualité de cette formule en comparant les nombres calculés (z) aux nombres expérimentaux ($\pi \cdot a_0 \cdot \pi \cdot 10^4$).

Gaz	$\pi \cdot a_0 \cdot \pi \cdot 10^4$	z	$-\left(\frac{\partial a_0}{\partial T}\right)_{16^\circ}$	Gaz	$\pi \cdot a_0 \cdot \pi \cdot 10^4$	z	$-\left(\frac{\partial a_0}{\partial T}\right)_{16^\circ}$
Az	4,1	4,0	0,10	(CH ³) ² O	154,6	154,9	3,7
CO	4,4	4,5	0,11	(CH ³)AzH ²	195	197,1	3,9
O	4,1	3,9	0,13	SO ²	198,1	198,5	3,5
AzO	7,9	8,0	0,16	C ² H ³ Cl	262	254,4	6,6
C ² H ⁴	42,1	41,9	1,0	AzH ³	184,5	180,8	2,2
CO ²	54,8	54,5	0,9	CH ³ Cl	193,6	200,4	3,8
Az ² O	57,8	57,9	1,0	PH ³	60,5	58,2	1,1
C ² H ²	60,4	58,1	1,1	H ² S	89,6	96,2	1,4
HCl	68,7	68,5	1,0				
Cy	143	146,2	3,3				

On pourrait se déclarer très satisfait de la concordance pour les quatorze premiers gaz (série normale), mais la précision des expériences permet d'être plus exigeant, sauf en ce qui concerne le chlorure d'éthyle, qui n'était pas suffisamment pur.

En admettant comme exacte la température critique de l'acétylène et les données critiques des gaz voisins (CO², Az²O et HCl), on est porté à admettre pour la pression critique de ce gaz 66 atmosphères, au lieu de 68. On sait, en effet, qu'en général la présence d'impuretés élève la pression critique. — J'ai admis 67 atmosphères.

Pour le cyanogène, au contraire, on serait porté à prendre une pression critique plus élevée, si l'observation précédente ne s'y opposait. Peut-être conviendrait-il d'adopter 123°, au lieu de 124°, pour la température critique (centig. ord.), avec 62 atmosphères, au lieu de 61,7, pour la pression critique.

La pression critique de l'oxyde de méthyle n'a pas encore été déterminée directement. Nous l'avons calculée de manière à satisfaire à la formule (15 bis), c'est-à-dire en admettant que ce corps fait partie de la série normale. On trouve 59 atmosphères.

Remarque I. — Les formules (13) et (13 bis) ne sont pas applicables à l'hydrogène. La première ne convient, en effet, que pour $\Theta > 98$; et la deuxième, en conséquence, pour les températures inférieures à celle où le gaz considéré suit la loi de Mariotte.

Je suis cependant porté à croire que l'hydrogène appartient à la série normale. La courbe expérimentale est bien, comme l'indique la formule (13), tangente à l'axe des Θ ; mais elle présente une inflexion à l'origine pour aller passer par le point figuratif de l'hydrogène. Il eût fallu, pour tenir compte de ce fait, employer une formule polynome de degré supérieur, commençant par un terme en $(\Theta - 98)^3$. J'ai préféré laisser de côté l'hydrogène.

II. — D'après des recherches inédites, M. Amagat est conduit à penser que l'oxygène et l'azote ne font point partie du même groupe. La petitesse du coefficient \mathfrak{A} de ces deux gaz ne me permet pas d'avoir sur ce point une opinion ferme; mais cela n'a aucune importance à l'égard des applications que j'ai en vue.

Calcul des divers coefficients. — Les formules (5) permettent de calculer maintenant les divers coefficients dont on peut avoir besoin. Soit, par exemple, le coefficient vrai \mathfrak{A} sous la pression P centimètres à la température T°. On a, en désignant par e le rapport $\frac{P}{\pi}$:

$$(16) \quad \mathfrak{A}_{P, T} = \mathfrak{A}_{\pi, T} + 2b_T (P - \pi) = \frac{z}{\pi \cdot 10^4} + \frac{2u(P - \pi)}{\pi^2 \cdot 10^4} \\ = \frac{10^{-4}}{\pi} [z + 2(e - 1)u] \quad (1).$$

On en déduit une expression employée plus loin :

$$(17) \quad P\mu = 1 + e \cdot 10^{-4} [z + 2(e - 1)u].$$

Compressibilité des divers gaz à 0°. — Il est commode, pour certaines applications, d'avoir une formule qui représente la compressibilité des divers gaz, à 0° par exemple, en fonction de leur température critique Θ . Dans cette formule, du type (13), le nombre 98 sera

(1) z et u étant exprimés en fonction de χ , on peut sans inconvénient supprimer les indices. — Il est bien entendu que les valeurs de z et u , fournies par les formules (13) et (14), doivent être multipliées par 1,16 pour les gaz de la deuxième série et par 0,84 pour ceux de la troisième.

remplacé par 93, qui est la température correspondante :

$$\frac{98}{273 + 16} = \frac{93}{273}.$$

On aura donc

$$(18) \quad z_0 = m'(\Theta - 93)^2 - n'(\Theta - 93)^3 + p'(\Theta - 93)^4.$$

On obtient des résultats très satisfaisants en donnant aux coefficients les valeurs :

$$m' = 15.10^{-4}, \quad n' = 4.10^{-6}, \quad p' = 183.10^{-10};$$

mais il est préférable de s'en tenir à la formule (15 bis).

Simplification de l'étude d'un gaz. — En possession de ces formules, qui ont l'avantage bien connu de corriger dans une certaine mesure les erreurs accidentelles des expériences, on peut se borner pour le calcul des divers coefficients relatifs à la compressibilité d'un gaz, à considérer *deux déterminations* seulement de l'expression $\frac{PV}{1 + \alpha t}$ pour des pressions aussi différentes que possible et des températures très voisines, sinon identiques ⁽¹⁾, chacune d'elles étant formée de plusieurs séries d'observations bien concordantes.

En effet, d'une part, la formule (14) dispense d'une troisième détermination ayant pour but de faire connaître b , et, d'autre part, on calcule la variation de z pour une variation de température δT (de part et d'autre d'une certaine température moyenne T) au moyen de la formule facile à trouver :

$$(19) \quad \delta z = - \frac{\delta T}{T} [405,6\gamma^4 - 660\gamma^3 + 532\gamma^2 - 119\gamma].$$

On en déduit, par exemple, la variation par degré de \mathfrak{A}_π (en millièmes) :

$$(20) \quad \delta \mathfrak{A}_\pi = - \frac{405,6\gamma^4 - 660\gamma^3 + 532\gamma^2 - 119\gamma}{\pi \cdot T \cdot 10^{-2}}.$$

⁽¹⁾Cette condition est imposée par la connaissance très imparfaite du coefficient de dilatation α . Je donnerai, dans un prochain article, un tableau comprenant plusieurs séries de ces coefficients ; mais il faudrait connaître ici α pour chaque gaz étudié, pour chaque température t et pour chaque pression P . Le calcul est facile, mais fastidieux.

Il faut remarquer d'ailleurs que, si la température t était tout à fait invariable, la connaissance de α deviendrait inutile.

On tiendra compte, bien entendu, des observations faites à propos de z et u , si l'on s'aperçoit après coup que le gaz étudié n'appartient pas à la série normale, pour laquelle nos diverses formules sont établies.

Données numériques. — Avant de passer à la description détaillée des expériences, je vais donner le tableau, pour les gaz dont les données critiques sont aujourd'hui connues, des divers coefficients que j'ai été amené à calculer.

θ est la température critique centigrade.

Les \mathfrak{A} et A sont multipliés par 10^6 , les b par 10^8 .

Gaz	Données critiques.		Compressibilité à 0°.				Compressibilité à 100°.			
	θ°	π^{crit}	z	$\mathfrak{A}_b\pi$	b	$A \frac{76}{\pi}$	$A \frac{152}{76}$	z	b	$A \frac{104}{76}$
H	-234	20	»	-6	»	-6	-6	»	»	-11
Az	-146	35	1,6	+5	»	+5	+5	0	»	0
CO	-139,5	35,5	2,2	6	»	6	6	0,03	»	0
O	-118,8	50,8	5	10	»	10	10	0,5	»	2
AzO	-93,5	71,2	10	14	»	14	14	2	»	3
C ² H ⁴	+10	51	52	101	3	102	105	17	»	33
CO ²	+31	77	67	87	5	87	91	22	»	29
Az ² O	36,4	73,1	71	98	6	98	103	23	»	32
C ² H ²	37	67	72	107	7	108	114	24	»	36
HCl	52,2	83	86	103	7	102	107	28	»	34
Cy	124	61,7	186	301	34	306	336	57	4	94
(CH ³) ² O	129,6	59	197	333	40	340	377	60	5	104
CH ³ AzH ²	155	72	252	350	34	351	378	74	7	106
SO ²	155,6	78,9	253	321	29	320	342	75	6	97
(CH ³) ³ Az	160,5	41	266	650	110	688	810	78	23	213
(CH ³) ² AzH	163	56	273	487	60	500	557	80	13	152
CH ⁴	-81,8	54,9	14	26	»	26	26	3,4	»	6
C ² H ⁶	+35	45,2	81	180	16	185	202	27	»	59
AzH ³	131	113	231	205	13	200	205	70	2	61
CH ³ Cl	141,5	73	257	352	22	353	370	77	3	106
PH ³	52,8	64	73	114	9	115	123	24	»	37
H ² S	100	90	122	136	11	135	141	38	0	42
Cl	146	93,5	195	210	17	217	217	57	3	61

(A suivre.)