



HAL
open science

Relations entre le volume et le covolume

Honoré Moulin

► **To cite this version:**

Honoré Moulin. Relations entre le volume et le covolume. J. Phys. Theor. Appl., 1907, 6 (1), pp.111-114. 10.1051/jphystap:019070060011100 . jpa-00241192

HAL Id: jpa-00241192

<https://hal.science/jpa-00241192>

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.

RELATIONS ENTRE LE VOLUME ET LE COVOLUME;

Par M. HONORÉ MOULIN (1).

Si l'on considère l'ensemble des molécules d'un corps dans la position moyenne de leurs mouvements stationnaires, on les imagine naturellement disposées par colonnes verticales et par couches horizontales.

Les conclusions de M. Van der Waals se résument alors, — en dehors de toute hypothèse newtonienne ou cinétique — à la constatation algébrique suivante :

La pression extérieure est équilibrée :

1° Par une action opposée, proportionnelle à la température et inversement proportionnelle au volume réellement occupé ($v - b$);

2° Par une action de même sens, attraction entre les molécules proportionnelle au carré de la densité.

De sorte qu'on obtient l'égalité :

$$(1) \quad p = \frac{R(1 + \alpha t)}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Cette formule est reconnue insuffisante; et j'ai pensé que — comme semblent l'indiquer les progrès faits en chimie — les molécules n'étaient pas la dernière limite de la division de la matière, qu'elles étaient, au contraire, formées d'atomes agissant entre eux, comme les molécules le font entre elles. Il en résulterait une nouvelle série d'actions qui de la couche supérieure réagirait aussi à l'extérieur. Des deux forces nouvelles, l'une, l'attraction, serait insensible à nos mesures, l'autre serait une répulsion — le sens contraire à la pression extérieure — proportionnelle à la température et inversement proportionnelle au volume attribué en propre à la molécule $\frac{C^0(1 + \alpha t)}{l^3}$.

Du reste, l étant le chemin moyen parcouru entre deux chocs des molécules est proportionnel à l'espace total ($v - b$) réellement occupé par le gaz. Le nouveau terme à ajouter en opposition à p serait par suite (C^0 étant un coefficient numérique): $\frac{C^0(1 + \alpha t)}{(v - b)^3}$; et nous au-

(1) Communication faite à la Société française de Physique, séance du 1^{er} juin 1906.

riens définitivement l'équation :

$$(2) \quad p = \frac{R(1 + \alpha t)}{v - b} - \frac{a}{v^2} + \frac{C^0(1 + \alpha t)}{(v - b)^3}.$$

En remplaçant, dans l'équation (2), p , v , t par leurs valeurs fournies par l'expérience, et attribuant à α et à C^0 des valeurs convenablement déduites des conditions particulières auxquelles doit satisfaire l'équation, j'ai eu une fonction de b .

Par tâtonnement, car je ne pouvais résoudre cette équation, j'ai déduit les valeurs du covolume b . J'ai constaté que si, à une température donnée, on pouvait, en choisissant convenablement les constantes α et C^0 , arriver à avoir b constant, quelle que soit la pression, il était indispensable que b changeât quand on modifiait la température.

Mais, d'après mon hypothèse, la molécule n'étant qu'un corps composé, le covolume devait s'accroître ou diminuer dans le même sens que le volume, et j'ai alors comparé la dilatation ou la compression du covolume à celle du volume.

Les résultats de cette recherche sont les deux règles suivantes :

I. Sous pression p constante, les coefficients de dilatation vraie du covolume et du volume sont proportionnels.

II. A température constante, les coefficients de compressibilité vraie du covolume et du volume sont proportionnels.

En appelant q_p le premier rapport, q^t le second, on a :

$$(3) \quad \frac{\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}}{\frac{1}{b} \frac{db}{dt}} = q_p, \quad \frac{\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}}{\frac{1}{b} \frac{db}{dp}} = q^t.$$

En remontant aux intégrales :

$$(4) \quad \frac{b q_p}{v} = C^{te}, \quad \frac{b q^t}{v} = C^{te}.$$

Les tableaux suivants donnent les résultats obtenus avec l'acide carbonique d'abord à différentes températures pour les pressions fixes de 100 atmosphères, 500 atmosphères, 900 atmosphères, puis aux températures de 0°, 50°, 100°, quelle que soit la pression.

La 1^{re} ligne donne, suivant le cas, soit la température, soit la pression; la 2^e ligne donne les volumes correspondants, d'après les

expériences de M. Amagat; la 3^e ligne donne la valeur de q correspondant au covolume b de la 4^e ligne; et enfin la 5^e ligne donne le résultat du calcul de p d'après la formule (2) et fournit le degré d'approximation obtenu par comparaison avec la pression à obtenir. Dans le cas actuel (c'est-à-dire avec $p_0 = 1$, $v_0 = 1$, le volume étant exprimé en parties proportionnelles du volume 1 à 0° sous la pression de 1 atmosphère), la formule, en ce qui concerne l'acide carbonique, est la suivante :

$$(5) \quad p + \frac{0,0075}{v^2} = (1 + \alpha t) \left(\frac{1}{v - b} + \frac{0,00000642}{(v - b)^3} \right).$$

I. — Pression constante.

		0°	30°	50°	100°	137°	198°	258°
100 atm.	v	0,002020	0,002550	0,004910	0,010300	0,012590	0,013820	0,018470
	q	1,100	1,100	1,125	1,114	1,100	1,090	1,090
	b	0,000336	0,000420	0,000890	0,001600	0,001778	0,002080	0,002310
	p calc.	100	105	100	100	99,33	100	101,53
500 atm.	v	0,001781	0,001926	0,002042	0,002401	0,002724	0,003355	
	q	1,114	1,103	1,110	1,100	1,100	1,111	
	b	0,000346	0,000350	0,000360	0,000417	0,000470	0,000610	
	p calc.	507	505,4	501,6	505,4	499,5	499,6	
900 atm.	v	0,001676	0,001778	0,001850	0,002008	0,002215	0,002511	
	q	1,123	1,114	1,110	1,097	1,100	1,101	
	b	0,000362	0,000359	0,000360	0,000332	0,000393	0,000445	
	p calc.	894	910	900	898	898,2	902,8	

II. — Température constante.

		34 atm.	35 atm.	100 atm.	300 atm.	500 atm.	700 atm.	1000 atm.
0°	v	0,002560	0,002140	0,002020	0,001865	0,001781	0,001722	0,001656
	q	2,00	2,00	2,00	2,02	2,03	2,05	
	b	0,001075	0,000347	0,000337	0,000336	0,000346	0,000352	0,000355
	p calc.	34,34	35,0	100	293	507	698	1000
50°	v			0,004910	0,002255	0,002042	0,001928	0,001814
	q			1,200	1,200	1,198	1,202	1,185
	b			0,000886	0,000464	0,000360	0,000360	0,000360
	p calc.			100	306,2	501,6	707,8	1007
100°	v			0,010300	0,002967	0,002401	0,002183	0,001999
	q			1,100	1,100	1,103	1,100	1,100
	b			0,001600	0,000517	0,000415	0,000390	0,000360
	p calc.			100	302,5	507,4	710	993

De l'examen des tableaux ci-dessus résulte que :

1° p étant constant et quel que soit p , l'on a (l'indice p s'appliquant

à tous les éléments de l'équation):

$$\left[\frac{b^t}{(v^t)^{1,11}} = \frac{b^0}{(v^0)^{1,11}} \right]_p;$$

2° t étant constant, on a (l'indice t s'appliquant à tous les éléments de l'équation):

$$\left[\frac{b^p}{(v^p)^q} = \frac{b^{1^a}}{(v^{1^a})^q} \right]^t.$$

Mais ici q varie avec t , étant égal à 2,0 pour $t = 0^\circ$, 1,20 pour $t = 50^\circ$ et 1,10 pour $t = 100^\circ$.

Ces résultats sont d'ailleurs appelés à être améliorés par la suite, quand les constantes seront déterminées avec plus d'exactitude. On peut compter pour y arriver sur l'application de la loi des états correspondants.

La relation entre b et v , en s'appuyant sur cette loi, permet d'admettre de suite que la formule (2) puisse être généralisée et s'applique à tous les corps.

Les essais de calculs que j'ai faits sur l'éthylène et l'azote ont confirmé cette opinion.
