



**HAL**  
open science

## Archives néerlandaises ; Série III, t. I;1911

E. Mathias

► **To cite this version:**

E. Mathias. Archives néerlandaises ; Série III, t. I;1911. J. Phys. Theor. Appl., 1911, 1 (1), pp.1056-1060. 10.1051/jphystap:019110010120105600 . jpa-00241633

**HAL Id: jpa-00241633**

**<https://hal.science/jpa-00241633>**

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.

## ARCHIVES NÉERLANDAISES ;

Série III, t. I : 1911.

J.-D. VAN DER WAALS. — Association apparente ou agrégation moléculaire.  
P. 90.

On sait depuis longtemps que les phénomènes, présentés en particulier par l'état liquide, conduisent à la conclusion que l'équation d'état de l'auteur n'est pas d'accord avec l'expérience, même si l'on admet la variabilité de  $b$  avec le volume. Comme l'équation d'état a été déduite en supposant que les molécules sont uniformément distribuées dans l'espace occupé par la matière, il y a lieu de supposer une distribution hétérogène des molécules dans l'espace et une production d'amas moléculaires dont le nombre dépendrait de la température et de la densité.

Dans une série de paragraphes, l'illustre physicien traite toute une série de questions qui se rattachent à l'ordre d'idées considéré.

En utilisant les nombres de Sydney Young, il démontre d'abord que l'équation

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

ne suffit pas pour représenter l'état liquide, si l'on se contente d'admettre que  $a$  et  $b$  sont indépendants de  $T$  et que  $b$  est uniquement fonction du volume. Il ne suffit même pas d'admettre que  $a$  et  $b$  sont des fonctions continues de la température  $T$ .

L'auteur suppose que, dans l'unité de masse de la substance, une fraction  $x$  est à l'état de molécules complexes formées par la réunion de  $n$  molécules simples en une molécule composée, tandis que la masse  $1 - x$  existe à l'état de molécules simples. En admettant que  $b$  soit une fonction inconnue de  $v$  et de  $x$ , il est conduit provisoirement à donner à l'équation d'état la forme :

$$p = \frac{RT}{v - b} \left( 1 - \frac{n-1}{n} x \right) - \frac{a}{v^2} \left\{ 1 - (k-1) x \right\}^2,$$

le facteur  $k$  étant très probablement égal à 0,5.

J.-D. VAN DER WAALS. — Remarques sur les valeurs des constantes critiques.  
P. 136.

Quand on désigne par  $b_g$  la valeur de  $b$  relative à l'état gazeux, c'est-à-dire à un volume infiniment grand, et qu'on adopte l'équation d'état ordinaire de Van der Waals, on a pour les constantes critiques les expressions connues :

$$v_c = 3b_g, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_g^2} \quad \text{et} \quad RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_g}.$$

Dans le travail précédent, l'auteur a posé les relations suivantes :

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{1}{s}, \quad \frac{RT_c}{p_c} = r s b_g, \quad \left( \frac{T}{p} \frac{dT}{dp} \right)_c = f, \quad \frac{a}{v_c RT_c} = \frac{f-1}{s}$$

et

$$\left( \frac{v}{v-b} \right)_c = \frac{f}{s},$$

ce qui donne pour les grandeurs critiques :

$$v_c = r b_g, \quad p_c = \frac{a}{b_g^2} \frac{1}{(f-1)r^2} \quad \text{et} \quad RT_c = \frac{a}{b_g} \frac{sr}{(f-1)r^2},$$

ou trois relations dépendant de huit grandeurs qui, toutefois, ne sont pas indépendantes les unes des autres. Du moment que  $a$  et  $b_g$  sont déterminés par le choix de la substance, la connaissance de trois grandeurs  $r$ ,  $s$  et  $f$  permet de tout calculer. Même quand on dispose d'expériences aussi excellentes que celles de Sidney Young, le difficile est d'en tirer avec exactitude des formules simples permettant de connaître les grandeurs dont on a besoin dans le calcul des constantes critiques.

J.-J. VAN LAAR. — Sur l'état solide. — P. 51.

C'est la continuation d'un mémoire analysé antérieurement et dans lequel l'auteur avait établi l'équation de la courbe de coexistence liquide-solide. Il commence par donner à cette équation une forme un peu plus simple.

Si  $p_0$  est la pression de coexistence pour  $T = 0$ , on a,  $\alpha$  et  $\omega$  étant

des constantes :

$$p - p_0 = \alpha T - \omega T \log T.$$

Il s'ensuit que  $p$  passe par un maximum relatif pour une température absolue  $T_m$  égale à  $10^{\circ},8$  dans l'exemple considéré par l'auteur ; la température à laquelle  $p = p_0$  pour la seconde fois est  $T' = 29^{\circ},4$  dans le même exemple numérique. La discussion montre l'existence d'un *point critique* solide-liquide  $T_c$ , au delà duquel il n'y a plus de possibilité de coexistence liquide-solide. La courbe de coexistence solide-liquide n'est réalisable, c'est-à-dire n'atteint des valeurs positives au-dessus d'un triple point, que si une certaine constante  $\Delta b$ , positive ou négative, mais voisine du zéro, a un module suffisamment grand (0,5). Pour  $\Delta b$  positif, le triple point correspond à une température absolue voisine de  $0,5 T_c$ , conformément à ce que l'on a trouvé pour un grand nombre de corps. L'auteur montrera, par la suite, les modifications que ces résultats doivent subir dans le cas où ce ne sont pas *deux* molécules qui s'associent pour former une molécule complexe, mais plusieurs molécules.

L.-S. ORNSTEIN. — Quelques remarques sur les bases mécaniques de la thermodynamique. — P. 159.

On se sert souvent, dans l'établissement de la seconde loi de la thermodynamique, de la théorie des ensembles de systèmes, théorie qui est exposée d'une façon très développée par J.-W. Gibbs dans son mémoire bien connu : *Elementary Principles of Statistical Mechanics*. Dans ce travail, deux ensembles surtout sont mis en évidence. A leur propos, le D<sup>r</sup> P. Hertz a développé récemment certaines considérations, sur lesquelles l'auteur fait des remarques qui peuvent être mises sous une forme géométrique en faisant usage de la terminologie de la géométrie à plusieurs dimensions.

W.-P. JORISSEN et N.-H. SIEWERTSZ VAN REESEMA. — Sur l'extinction des flammes. — P. 15.

Clowes a examiné, pour diverses flammes, quelle est l'atmosphère dans laquelle elles s'éteignent. Il opéra à cet effet par deux méthodes. Dans la première, il laissa la flamme s'éteindre dans une masse d'air déterminée, dont la pression restait constante ; dans la seconde, il plongeait la flamme dans des mélanges d'oxygène et

d'azote ou d'air et d'anhydride carbonique, et il cherchait par tâtonnement l'atmosphère extinctrice.

En fait, la seconde méthode donne des teneurs en oxygène plus faibles que la première. En essayant d'expliquer ce fait par l'influence de la chaleur spécifique, de la conductibilité calorifique et de l'absorption calorifique du gaz mélangé à l'air ou à l'oxygène, les auteurs ont été conduits à faire de nouvelles expériences qui expliquent le « pouvoir extincteur » de l'anhydride carbonique par sa grande chaleur spécifique moléculaire et sa grande conductibilité calorifique.

Leur attention a été appelée sur le fait qu'une flamme d'oxyde de carbone s'éteint, à pression constante, dans un mélange beaucoup plus riche en oxygène qu'une flamme d'hydrogène. Cela est d'autant plus singulier que l'hydrogène et l'oxyde de carbone ont la même chaleur spécifique moléculaire et que chaque molécule de ces deux gaz se combine avec un atome d'oxygène. L'oxyde de carbone occupe donc une place à part parmi les gaz combustibles, ainsi que Le Châtelier et Boudouard l'avaient déjà remarqué. Un examen plus approfondi de l'extinction d'une flamme d'oxyde de carbone dans des mélanges gazeux contenant de l'oxygène s'impose, et elle promet de faire connaître bien des faits intéressants.

W.-P. JORISSEN et H.-W. WOUDESTRA. — Sur l'action des rayons du radium sur les colloïdes. — P. 43.

Après un historique et une critique très serrée des expériences antérieures sur le sujet traité, les auteurs décrivent quelques expériences faites avec environ 15 milligrammes de bromure de radium pur.

D'un sel d'oxyde de fer, préparé par dialyse d'une solution de chlorure de fer digérée avec de l'oxyde de fer, une partie fut soumise à l'influence des préparations de radium, et une autre fut conservée à la même température à l'abri de cette action. Les expériences de Henry et Mayer furent répétées et confirmées ; alors la question se posa de savoir si une longue exposition préalable aux préparations du radium ne rendrait pas le sel d'oxyde de fer plus sensible aux électrolytes. L'expérience donna le résultat suivant : la concentration limite d'un électrolyte donné qui coagule encore le colloïde est en général plus faible pour le colloïde exposé aux rayons du radium

que pour celui qui ne l'est pas. C'est l'inverse qui se passe pour le carbonate de sodium; les auteurs ne connaissent pas l'explication de ce résultat discordant.

E. MATHIAS.

---