



Sur la dilatation thermique des liquides à diverses pressions

G.-P. Grimaldi

► To cite this version:

G.-P. Grimaldi. Sur la dilatation thermique des liquides à diverses pressions. J. Phys. Theor. Appl., 1888, 7 (1), pp.72-79. 10.1051/jphystap:01888007007201 . jpa-00238919

HAL Id: jpa-00238919

<https://hal.science/jpa-00238919>

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.

SUR LA DILATATION THERMIQUE DES LIQUIDES A DIVERSES PRESSIONS;

PAR M. G.-P. GRIMALDI.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Avec l'appareil que j'ai déjà décrit, j'ai étudié la dilatation thermique du chloroforme et de l'hydruure d'amyle, à diverses pressions.

Le premier de ces liquides fut convenablement purifié, le second fut obtenu par distillation fractionnée de l'essence de pétrole. Il passait presque entièrement à la distillation entre 30° et 35° et avait pour densité, à 0°, $d_0 = 0,644$.

Résultats. — Dans les Tableaux qui suivent, sont enregistrés les résultats de mes expériences :

<i>Chloroforme.</i>					
Température.	Δ .		δ .		μ .
	1 ^m .	15 ^m , 50.	1 ^m .	15 ^m , 50.	
0	0,00000	0,00000	0,001217	0,001190	0,000101
20	0,02510	0,02465	0,001296	0,001277	0,000128
40	0,05200	0,05115	0,001405	0,001376	0,000162
60	0,08150	0,07980	0,001544	0,001485	0,000204
80	»	0,11065	»	0,001605	»

(1) Résumé par l'auteur. Voir *Journal de Physique*, 2^e série, t. V, p. 29.

Hydruure d'amyte.

Tempé- rature.	Δ .			δ .		μ .
	1 ^m .	12 ^m .	22 ^m .	12 ^m .	22 ^m .	
0.....	0,00000	0,00000	0,00000	0,001538	0,001468	0,000229
20.....	0,03238	0,03152	0,03075	0,001659	0,001615	0,000318
40.....	»	0,06687	0,06487	0,001881	0,001833	0,000416
60.....	»	0,10762	0,10487	0,002180	0,002121	0,000486
80.....	»	0,15450	0,15012	0,002554	0,002479	0,000610
100.....	»	0,21000	0,20417	0,003005	0,002908	0,000714

Les dilatations Δ ont pu être représentées par des équations de la forme $\Delta = at + bt^2 + ct^3$, dont les coefficients a , b , c , calculés par la méthode de M. Degen, varient, pour chaque liquide, avec la pression. On a tiré de ces équations les coefficients vrais de dilatation δ aux diverses températures et pressions. Dans les calculs des coefficients de compressibilité μ on a choisi pour unité de pressions la pression de 1^m de mercure à 0°. Entre les limites de mes expériences, ces coefficients semblent indépendants de la pression.

Équation de Dupré. — Ainsi qu'on l'a vu dans la première partie de ces recherches, en substituant, dans l'équation

$$(1) \quad k = \frac{T\alpha V^2}{\beta},$$

les valeurs de α , β et V déterminées expérimentalement pour l'éther, on a des valeurs de k qui, au lieu de rester constantes, croissent avec la température. On obtient un résultat semblable en calculant les valeurs de k pour l'hydruure d'amyte et, dans ce cas, l'accroissement de ces valeurs avec la température est beaucoup plus rapide.

D'après ces résultats, j'ai voulu étudier les calculs que M. Dupré a employés pour établir son équation, et j'ai trouvé qu'il néglige un terme qui, ainsi que je vais le montrer, n'est pas sans influence dans le cas des liquides très dilatables.

En partant du théorème de Carnot, Dupré établit l'équation

$$(2) \quad A = T \frac{dp}{dt}.$$

T est la température absolue, p la pression, v le volume spécifique et t la température. A désigne ce que Dupré appelle *attraction au contact*, c'est-à-dire « l'attraction qu'exercent entre elles les parties du corps situées d'un côté et de l'autre de la même section plane ». En nous bornant à l'étude des liquides, nous l'appellerons plus proprement *pression intérieure, résultante des actions moléculaires*.

Lorsque l'on établit (2), on admet que le travail extérieur est négligeable relativement au travail intérieur, ce qui est entièrement justifié dans le cas des solides et des liquides.

D'autre part, de l'équation de la Thermodynamique $f(p, v, t) = 0$ on tire

$$(3) \quad \frac{dp}{dt} = \frac{V_0}{V} \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{\beta + \Delta\beta},$$

en appelant Δ la dilatation de l'unité de volume de 0° à t . Dupré néglige le terme $\Delta\beta$ et substitue dans (2) la valeur approchée (1)

$$(4) \quad \frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Cette simplification n'est pas justifiée pour les liquides avec lesquels nous avons affaire. Si, au contraire, on substitue, dans l'équation (2), la valeur de $\frac{dp}{dt}$ donnée par (3), on a

$$(5) \quad A = \frac{T\alpha V_0}{\beta V}.$$

Je vais rechercher maintenant la loi de variation de A avec le volume. Considérons une couche de molécules attirée par la couche inférieure selon une fonction quelconque de la distance entre les deux couches. Si la densité du corps croît, une telle augmentation de la densité, ou du nombre de molécules, a lieu également dans les deux couches. La pression intérieure, qui est la

(1) De même que Dupré, pour abrégé, nous avons employé l'équation (4) dans le calcul des coefficients de tension $\frac{dp}{dt}$ qui sont enregistrés dans la première partie de ces recherches. L'emploi de la formule approchée était alors justifié, parce que l'on n'avait d'autre but que de déterminer le sens de la variation de ces coefficients avec la température et la pression.

résultante des attractions que les molécules des diverses couches exercent entre elles, doit donc être proportionnelle au carré de la densité et, par conséquent, inversement proportionnelle au carré du volume. On aura donc

$$(6) \quad A = \frac{m}{V^2},$$

où m est une constante.

En désignant par k la valeur de A lorsque $t = 0$ et $V = V_0 = 1$, on tirera des équations (5) et (6)

$$(7) \quad k = \frac{T \alpha V}{\beta},$$

qui est une équation plus approchée que celle de Dupré.

La vérification expérimentale de l'équation (7) donne des résultats satisfaisants pour l'éther et l'hydrure d'amyle; pour ces liquides, si l'on tient compte de la limite des erreurs, k est sensiblement constant aux diverses températures. Au contraire, dans le chloroforme, les valeurs de k vont nettement en diminuant à mesure que la température croît. L'équation (7) n'est donc pas applicable au chloroforme et, en général, il y a des liquides qui satisfont à l'équation (7) et des liquides qui n'y satisfont pas.

Pour expliquer cette différence, je ferai observer que, en établissant l'équation (7), on a admis implicitement que la pression intérieure est indépendante de la température et dépend seulement du volume; (7) est l'expression dont M. Van der Waals fait usage lorsqu'il établit son équation générale de l'isotherme. M. Clausius a remarqué que l'équation de M. Van der Waals donne des résultats approchés, mais non entièrement exacts, particulièrement aux basses températures, lorsque les gaz s'approchent de l'état liquide. Pour expliquer ces différences, M. Clausius a admis que la pression intérieure doit être fonction non seulement du volume, mais encore de la température. Selon M. Clausius, à cause du groupement temporaire de deux ou plusieurs molécules entre elles, la pression intérieure, à volume constant, doit augmenter lorsque la température s'abaisse. Il est probable que quelque chose d'analogue arrive dans mes expériences. En chauffant le liquide, un nombre plus ou moins grand de molécules peuvent se dissocier en d'autres moins compliquées. Dans ce cas,

V demeurant invariable, A doit diminuer à mesure que la température croît, et l'on doit avoir, en général,

$$(8) \quad A = \frac{C}{V^2(1 + \mu)},$$

où C est une constante et μ une fonction de t , qui croît avec la variable.

Dans ce cas, en désignant par μ_0 et k' les valeurs de μ et de A, lorsque $t = 0$, on aura

$$(9) \quad k' = \frac{T \alpha V(1 + \mu)}{\beta V_0(1 + \mu_0)},$$

k' devant rester constante. Cette équation nous démontre que k dans (7) doit aller en décroissant à mesure que la température croît. C'est précisément ce qui arrive pour le chloroforme, et évidemment pour tous les liquides qui, selon M. Pagliani, satisfont à l'équation (1).

Équations de M. de Heen. — Dans son essai de théorie des liquides, M. de Heen admet les deux hypothèses qui suivent :

I. Lorsque, par l'effet de la chaleur, un liquide se dilate, à des accroissements égaux de température correspondent des travaux égaux de dilatation;

II. Les molécules des liquides s'attirent en raison inverse d'une puissance déterminée et constante n de la distance.

En comparant les résultats de ses déductions théoriques avec les expériences, M. de Heen a trouvé que n est égal à 7. De ces deux hypothèses, il a déduit, par l'analyse, les deux équations qui suivent :

$$(10) \quad \frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{T_t}{T_0} V^{2m-1} = \frac{T_t}{T_0} V^{3,666},$$

$$(11) \quad \frac{dV}{dt} = \alpha_0 V^m = \alpha_0 V^{2,333},$$

où β_t et β_0 sont les coefficients de compressibilité T_t et T_0 les températures absolues à t et à 0° , V le volume à t , lorsque $V_0 = 1$, et α_0 le coefficient vrai de dilatation à 0° .

L'équation (10) a été soumise par M. de Heen à des vérifica-

tions expérimentales. Quoiqu'on ait, en général, des résultats satisfaisants pour plusieurs liquides, elle donne des valeurs moins approchées que l'équation de Dupré.

J'ai vérifié (10) d'après mes expériences. Dans le Tableau qui suit sont reportées les valeurs de β_t observées et calculées d'après (10).

Tempé- rature.	Éther sulfurique.		Chloroforme.		Hydruie d'amyle.	
	β_t obs.	β_t cal. (9 ^m).	β_t obs.	β_t cal. (1 ^m).	β_t obs.	β_t cal. (22 ^m).
0 ^o . .	0,000207	»	0,000101	»	0,000229	»
40. . .	0,000316	0,000299	0,000157	0,000139	0,000416	0,000331
80. . .	0,000517	0,000447	»	»	0,000610	0,000495
100. . .	0,000632	0,000556	»	»	0,000714	0,000618

Les différences entre les valeurs observées et calculées sont considérables, toujours dans le même sens et croissent avec la température.

Pour l'équation (11), M. de Heen a trouvé qu'elle donne des résultats satisfaisants avec les liquides peu dilatables, mais qu'avec les coefficients de dilatation de Drion on a des différences très grandes. Avec mes coefficients on a aussi des différences considérables, qui vont dans le même sens que celles du Tableau précédent.

M. de Heen explique la divergence entre ses déterminations théoriques et les déterminations expérimentales de Drion par la dissociation dont nous avons parlé à propos de l'équation de Dupré. Il me semble qu'une telle explication ne peut pas être acceptée dans le cas de mes expériences, à cause de la contradiction que l'on aurait, pour l'éther et l'hydruie d'amyle, avec les résultats de la vérification expérimentale de l'équation (7). Je pense au contraire que l'un des deux principes sur lesquels M. de Heen a fondé sa théorie, ou tous les deux, ne sont pas applicables à tous les liquides et, en particulier, qu'ils sont en défaut dans le cas des liquides très dilatables.

Note additionnelle. — Tout récemment, en acceptant implicitement mes observations sur sa théorie, M. de Heen a admis que n (voir l'hypothèse II) peut varier d'un liquide à un autre, et dans

un même liquide, avec la pression. Cette restriction faite, les valeurs calculées d'après ses équations se rapprochent des données expérimentales; mais, pour un liquide à une même pression, il y a des différences notables entre les valeurs de n qui satisfont à l'équation (10) et celles qui satisfont à (11). Ces différences sont entièrement contraires à la signification théorique de n . M. de Heen les explique en attribuant moins de confiance à mes coefficients de compressibilité qu'à mes coefficients de dilatation. Il justifie cette observation par la comparaison de mes coefficients de compressibilité de l'éther avec ceux déterminés par M. Avenarius. Cette comparaison donnerait, selon M. de Heen, des différences considérables. Cela tient à ce que M. de Heen a comparé mes coefficients, qui sont calculés pour la pression de 1^m de mercure, avec ceux de M. Avenarius, qui sont calculés pour la pression d'une atmosphère. Lorsque l'on fait la réduction nécessaire, on observe un accord très satisfaisant entre les mesures du savant physicien russe et les miennes.

Par ces considérations, et par d'autres que je ne puis détailler ici, j'ai été conduit à admettre que, au moins pour les liquides que j'ai étudiés, le travail correspondant à un même accroissement de température n'est pas constant, mais fonction de la température. J'ai supposé qu'il croît proportionnellement à la température.

Dans ce cas, en employant l'équation (6) pour représenter la pression intérieure, on obtient la relation

$$(12) \quad v = \frac{1}{1 - k_1 t - k_2 t^2},$$

où k_1 et k_2 sont deux coefficients constants.

Dans le Tableau qui suit sont enregistrés les volumes observés et calculés d'après (12) pour l'éther, le chloroforme et l'hydrure d'amyle aux diverses températures.

Tempé- rature.	Éther: press. 9 ^m . $k_1 = 0,001440,$ $k_2 = 0,00000243.$		Chloroforme: press. 15 ^m ,50. $k_1 = 0,001188.$ $k_2 = 0,00000071.$		Hydrure d'amyle: press. 12 ^m . $k_1 = 0,0014765,$ $k_2 = 0,00000254.$	
	Volume		Volume		Volume	
	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.
0...	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
20...	1,03113	1,03068	1,02465	1,02463	1,03152	1,03150
40...	1,06505	1,06551	1,05115	1,05114	1,06687	1,06737
60...	1,10475	1,10515	1,07980	1,07973	1,10762	1,10832
80...	1,15035	1,15041	1,11065	1,11061	1,15450	1,15521
100...	1,20250	1,20236	»	»	1,21000	1,20926

L'accord entre les valeurs calculées et observées est très satisfaisant; les différences sont seulement dans le quatrième chiffre décimal et, en moyenne, $\frac{1}{200}$ environ des dilatations. Ces différences sont plus petites que celles que l'on obtient dans la vérification expérimentale de l'équation de M. Avenarius, qui, entre les diverses équations théoriques de la dilatation, donne les résultats les plus exacts. Les trois liquides examinés étant de constitution chimique très différente, nous pouvons conclure que l'équation (12) représente d'une manière satisfaisante la loi qui régit la dilatation des liquides très dilatables.