

E. MATHIAS

## Remarques sur le théorème des états correspondants

*Annales de la faculté des sciences de Toulouse 1<sup>re</sup> série*, tome 5, n° 3 (1891), p. F1-F24

[http://www.numdam.org/item?id=AFST\\_1891\\_1\\_5\\_3\\_F1\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1891_1_5_3_F1_0)

© Université Paul Sabatier, 1891, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

---

## REMARQUES

SUR LE

# THÉORÈME DES ÉTATS CORRESPONDANTS,

PAR M. E. MATHIAS,

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Toulouse.

---

*Introduction.* — Ce travail a pour objet de vérifier, par des résultats expérimentaux, la loi théorique des *états correspondants* due à M. van der Waals, et suivant laquelle toute relation physique entre le volume  $v$ , la pression  $p$  et la température absolue  $T$  d'un corps ne dépend que des rapports de ces variables aux valeurs  $\pi, \varphi, \Theta$  qu'elles ont respectivement au point critique.

Ainsi, par exemple, la relation entre la densité de vapeur saturée  $\delta$  et la température absolue  $T$  est de la forme

$$\frac{\delta}{\Delta} = f\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

la fonction  $f$  étant la même pour tous les corps, et  $\Delta$  étant la densité critique. Il en serait de même pour la densité du liquide et la pression de la vapeur saturée.

M. van der Waals est arrivé à ce théorème en faisant, dans l'équation caractéristique des fluides

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

qu'il a proposée, le changement de variables suivant :

$$p = \varepsilon \pi, \quad v = n \varphi, \quad T = m \Theta;$$

si, en même temps, on remplace dans l'équation (1)  $\pi, \varphi$  et  $\Theta$  en fonction

de  $a$ ,  $b$  et  $R$ , on obtient la relation

$$(2) \quad \left( \varepsilon + \frac{3}{n^2} \right) (3n - 1) = 8m$$

qui est purement numérique, commune à tous les corps, et d'où M. van der Waals a déduit son théorème (1).

1. Les nouvelles variables  $\varepsilon$  et  $m$  sont évidemment comprises entre 0 et 1; quant à  $n$ , il varie entre  $\frac{1}{3}$  et  $+\infty$ . En effet, l'équation (2) donne l'inégalité de condition

$$(4) \quad 3n - 1 \geq 0, \quad \text{ou} \quad n \geq \frac{1}{3}.$$

Entre 1 et  $+\infty$ ,  $n$  se rapporte à la vapeur saturée; entre  $\frac{1}{3}$  et 1, il représente l'état liquide. Il s'ensuit cette conséquence :

*La densité critique d'un corps est toujours supérieure au tiers de la plus grande valeur observée de la densité du liquide (2).*

(1) On arrive au même résultat en partant de la formule de Clausius

$$\left[ p + \frac{a}{T(v + \beta)^2} \right] (v - \alpha) = RT,$$

comme M. van der Waals l'a montré lui-même (voir *Continuität*, etc., trad. Roth, p. 129). Il suffit, à une très petite modification près, de faire le changement de variables précédent, en posant

$$(3) \quad p = \varepsilon\pi, \quad v + \beta = n(\varphi + \beta), \quad T = m\theta,$$

et l'on retrouve l'équation caractéristique réduite (1).

On peut, comme M. Sarrau, généraliser encore plus (*Revue scientifique* du 25 juillet 1891, p. 102) et trouver, pour l'équation générale des fluides

$$\left[ p + \frac{f(T)}{(v + \beta)^2} \right] (v - \alpha) = RT,$$

l'équation réduite applicable à tous les corps; mais le changement de variables qu'il faut faire n'a plus sa simplicité primitive.

La forme la plus générale de l'équation des fluides qui donne l'équation réduite (1) avec le changement de variables (3), c'est-à-dire qui obéit au théorème des états correspondants sous sa forme simple, est

$$\left[ p + \frac{aT^{\mu}}{(v + \beta)^2} \right] (v - \alpha) = RT.$$

(2) Lorsque l'isotherme réduite est obtenue par le changement de variables (3), cet énoncé ne doit pas être modifié. On a, en effet, dans ce cas

$$\Delta > \frac{\delta'}{3 + 2\beta\delta'} \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta' = \text{densité du liquide,} \\ \Delta = \text{densité critique.} \end{array} \right.$$

Cet énoncé permet de trouver immédiatement une valeur approchée *par défaut* de la densité critique. Voici quelques vérifications :

Corps.	$\delta'$ = la plus grande densité observée du liquide.	$\frac{\delta'}{3}$	$\Delta$ = densité critique.
Acide carbonique.....	1,057	0,352	0,450
Éthylène.....	0,414	0,138	0,210
Protoxyde d'azote.....	1,003	0,334	0,410
Acide sulfureux.....	1,513	0,504	0,520
Éther.....	0,736	0,245	(0,260)
Acide chlorhydrique....	1,27	0,423	(0,462)
Oxygène.....	1,24	0,413	(0,405)
Azote.....	0,866	0,289	(0,296)
Formène.....	0,415	0,138	(0,143)
Ammoniaque.....	0,650	0,217	(0,2387)

Pour que l'inégalité considérée approche le plus possible de l'égalité, il faut que la densité du liquide soit prise à la température la plus éloignée possible de la température critique; c'est précisément ce qui a lieu pour l'acide sulfureux, l'éther, l'oxygène, l'azote et le formène.

La vérification de ce fait ne peut pas se faire au même degré sur tous les corps. En effet, abstraction faite de la surfusion, la plus grande valeur de la densité du liquide correspond à la température de solidification. Or ce phénomène se produit pour des valeurs très différentes de la pression, ou mieux de  $\varepsilon$ ; ainsi l'acide carbonique solide, à sa température de solidification ( $-57^\circ$ ), a une pression de 5<sup>atm</sup>, 3 d'après Faraday ( $\varepsilon = \frac{1}{14,5}$  environ), tandis que l'eau se solidifie pour  $\varepsilon = \frac{1}{22000}$  environ. De même, l'acide sulfureux, l'éther, l'azote se solidifient pour de très petites valeurs de  $\varepsilon$ ; aussi pour ces corps l'inégalité (4) peut-elle se rapprocher presque indéfiniment de l'égalité; pour l'acide carbonique, au contraire, à  $-57^\circ$ , la densité du liquide, d'après les calculs de M. Sarrau (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1148; 1885), est voisine de 1,209, dont le tiers est 0,403, tandis que la densité critique est 0,450 (1).

Dans un Travail récent (2), M. Battelli a mesuré *directement* les volumes critiques du sulfure de carbone, de l'eau et de l'éther. Il a trouvé

(1) Les densités critiques mises entre parenthèses dans le Tableau précédent ont été calculées dans le courant de ce travail. On remarquera que le nombre relatif à l'oxygène est un peu plus faible que  $\frac{\delta'}{3}$ ; cette particularité sera expliquée plus loin.

(2) A. BATTELLI, *Journal de Physique* [2], t. X, p. 132 et 135; 1891.

respectivement  $2^{\text{cc}}, 651 - 4^{\text{cc}}, 812 - 4^{\text{cc}}, 8$ , ce qui donne pour les densités critiques les nombres

$$0,377, \quad 0,207, \quad 0,208;$$

si l'on prend le tiers de la plus grande densité à l'état liquide, on trouve

$$0,431, \quad 0,333, \quad 0,245,$$

ce qui contredit formellement l'inégalité (4). Cela s'explique simplement.

Quand on mesure la densité critique d'un corps, on part du liquide ou de la vapeur saturée et l'on élève la température jusqu'à la température critique. Or, il faudrait maintenir rigoureusement le tube-laboratoire à cette température, ce qui est impossible : 1° parce qu'on ne la connaît pas exactement; 2° parce que les régulateurs de température donnent au plus le  $\frac{1}{20}$  de degré. On sait avec quelle rapidité les deux sortes de densités varient au voisinage de la température critique et quelle est la petitesse de la chaleur de vaporisation dans ce cas; il suffira qu'un premier point du corps arrive à la température critique pour que l'état critique se produise. Par suite, la densité critique *observée* sera, dans le premier cas, une densité de *liquide*, dans le second, une densité de *vapeur saturée*; la première méthode donnera une densité critique trop forte (elle a donné à Wroblewski 0,60 pour l'oxygène et 0,44 pour l'azote) <sup>(1)</sup>, la seconde donnera une densité critique trop faible (c'est le cas de M. Battelli) <sup>(2)</sup>.

En résumé, la détermination directe et précise de la densité critique paraît difficile, sinon impossible, *et il faut considérer cette quantité comme la limite de la moyenne arithmétique des deux sortes de densités lorsque la température tend vers sa valeur critique.*

2. M. van der Waals a vérifié le théorème des états correspondants sur les données expérimentales qui existaient en 1881, principalement sur les tensions de vapeurs et les coefficients de dilatation. Je me propose de faire la même vérification sur les deux sortes de densités.

*Densité des vapeurs saturées.* — Les seules qui aient été mesurées au

<sup>(1)</sup> On remarquera que ces deux nombres sont proportionnels aux densités critiques 0,405-0,296 que donne le théorème des états correspondants.

<sup>(2)</sup> M. Ph.-A. Guye avait déjà remarqué, sans l'expliquer, que les volumes critiques de M. Battelli sont trop grands (*Thèse de doctorat*, p. 138; 1891).

Voir, au paragraphe VI de la deuxième thèse, les formules qui permettent de calculer la *densité critique ramenée à 0° et à 1<sup>atm</sup>*, dans laquelle intervient la densité critique.

voisinage de la température critique sont celles de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, de l'éthylène, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et de l'éther.

Les formules empiriques, que M. Cailletet et moi avons données <sup>(1)</sup> pour représenter, dans un intervalle de 60° environ à partir de la température critique, la densité des deux premiers corps, s'écrivent avec la notation de M. van der Waals :

$$\begin{aligned} \text{CO}^2 \dots\dots\dots \delta &= 1,295 (1 - m - 1,130 \sqrt{1 - m} - \overline{0,5794^2}) \\ \text{AzO} \dots\dots\dots \delta &= 1,169 (1 - m - 1,124 \sqrt{1 - m} + \overline{0,580^2}) \end{aligned}$$

Il est évident que les parenthèses sont des fonctions identiques de  $m$ ; c'est l'expression même du théorème des états correspondants. On peut donc *prévoir* que la densité de vapeur saturée de l'acide sulfureux, de l'éthylène et des autres corps étudiés sera représentée par une équation de même forme. Celle de l'acide sulfureux est, en effet, représentée très exactement entre + 75° et + 156° par la formule <sup>(2)</sup>

$$\text{SO}^2 \dots\dots\dots \delta = 1,4328 (1 - m - 1,140 \sqrt{1 - m} + \overline{0,579^2}),$$

comme le montre le Tableau suivant :

$t.$	Observé.	Calculé.	Différence.
78,7 <sup>0</sup>	0,0464	0,0457	-0,0007
91,0	0,0626	0,0622	- 4
100,6	0,0787	0,0789	+ 2
123,0	0,1340	0,1380	+ 40
125,0	0,1422	0,1453	+ 31
130,0	0,1607	0,1655	+ 48
135,0	0,1888	0,1896	+ 8
137,0	0,2040	0,2006	- 34
139,5	0,2154	0,2156	+ 2
141,5	0,2274	0,2290	+ 16
142,0	0,2336	0,2326	+ 10
144,0	0,2496	0,2478	- 18
147,5	0,2842	0,2794	- 48
149,0	0,2972	0,2956	- 16
152,5	0,3426	0,3450	+ 24
154,9	0,4017	0,4019	+ 2

<sup>(1)</sup> *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. V; décembre 1886.

<sup>(2)</sup> Qui devient, avec la notation habituelle,

$$\delta = 1,0019 - 0,00334 t - 0,07887 \sqrt{156^\circ - t}.$$

La vapeur saturée de l'éthylène est représentée entre  $-30^{\circ}$  et  $+9^{\circ}, 2$ , par la formule (1)

$$\text{C}^2\text{H}^4 \dots \dots \delta = 0,54645 (1 - m - 1,108 \sqrt{1 - m} + \overline{0,576}^2)$$

comme le prouve le Tableau suivant :

$t.$	Observé.	Calculé.	Différence.
$-30,0$	0,0329	0,0312	$-0,0017$
$-25,0$	0,0357	0,0364	$+ 7$
$-23,0$	0,0389	0,0387	$- 2$
$-16,0$	0,0501	0,0488	$- 13$
$-11,5$	0,0528	0,0576	$+ 48$
$- 9,5$	0,0632	0,0612	$- 20$
$- 5,0$	0,0727	0,0727	$0$
$- 2,0$	0,0831	0,0820	$- 11$
$- 0,5$	0,0860	0,0876	$+ 16$
$+ 3,3$	0,1004	0,1047	$+ 43$
$+ 3,6$	0,1033	0,1066	$+ 33$
$+ 4,5$	0,1127	0,1122	$- 5$
$+ 6,1$	0,1233	0,1235	$+ 2$
$+ 8,0$	0,1400	0,1438	$+ 38$
$+ 8,9$	0,1500	0,1617	$+ 117$

Les expériences d'Avenarius (2) sur la vapeur saturée de l'éther se représentent de la même façon, entre  $+140^{\circ}$  et  $+189^{\circ}, 5$ , par la formule (3)

$$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2 \dots \dots \delta = 0,690 (1 - m - 1,124 \sqrt{1 - m} + \overline{0,579}^2)$$

$t.$	Observé.	Calculé.	Différence.
$140,9$	0,0524	0,0524	$0$
$143,2$	0,0543	0,0551	$+0,0008$
$147,2$	0,0602	0,0599	$- 3$
$149,5$	0,0625	0,0629	$+ 4$
$152,0$	0,0668	0,0664	$- 4$
$153,9$	0,0679	0,0693	$+ 14$
$156,5$	0,0728	0,0734	$+ 6$
$159,2$	0,0783	0,0780	$- 3$
$160,2$	0,0800	0,0798	$- 2$
$162,3$	0,0834	0,0838	$+ 4$

(1) Qui devient, avec la notation habituelle,

$$\delta = 0,1987 - 0,0019364 t - 0,03604 \sqrt{9^{\circ}, 2 - t}.$$

(2) AVENARIUS, *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. XXII; 1877.

(3) Qui devient, avec la notation habituelle,

$$\delta = 0,514 - 0,001492 t - 0,03606 \sqrt{189^{\circ}, 5 - t}.$$

<i>t.</i>	Observé.	Calculé.	Différence.	
163,0	0,0855	0,0852	—	3
164,8	0,0884	0,0889	+	5
165,0	0,0895	0,0894	—	1
166,9	0,0938	0,0936	—	2
171,0	0,1024	0,1038	+	14
174,4	0,1121	0,1137	+	6
176,8	0,1215	0,1217	+	2
178,6	0,1284	0,1285	+	1
179,0	0,1299	0,1301	+	2
179,7	0,1344	0,1330	—	14
181,8	0,1437	0,1427	—	10
182,4	0,1454	0,1458	+	4
183,6	0,1504	0,1525	+	21
184,4	0,1563	0,1575	+	12
184,8	0,1579	0,1601	+	21
185,2	0,1616	0,1629	+	13
186,7	0,1773	0,1751	—	22
188,1	0,1905	0,1907	+	2
188,6	0,1949	0,1984	+	35
189,0	0,2096	0,2066	—	30

Les expériences de M. G. Ansdell (1) sur la vapeur saturée de l'acide chlorhydrique sont représentées par la formule (2)

$$\text{HCl} \dots \dots \delta = 1,2131 (1 - m - 1,126\sqrt{1 - m} + 0,579^2).$$

Voici la vérification :

<i>t.</i>	Observé.	Calculé.	Différence.	
4,0	0,0624	0,0619	—	0,0005
9,25	0,0721	0,0723	+	2
13,8	0,0828	0,0826	—	2
18,1	0,0934	0,0939	+	5
22,0	0,1056	0,1059	+	3
26,75	0,1230	0,1229	—	1
33,4	0,1537	0,1530	—	7
39,4	0,1911	0,1899	—	12
44,8	0,2359	0,2381	+	22
48,0	0,2736	0,2821	+	85
49,4	0,3101	0,3104	+	3
50,56	0,3335	0,3463	+	128
51,00	0,3577	0,3697	+	120

(1) G. ANSDELL, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXX, p. 117; 1879.

(2) Qui devient, avec la notation habituelle,

$$\delta = 0,5984 - 0,00374t - 0,07585\sqrt{51,25 - t}.$$

Les coefficients 1,295 — 1,169 — 1,4328 — 0,5464 — 0,690 — 1,2131 des formules précédentes sont bien proportionnels aux densités critiques comme le veut le théorème des états correspondants, car on a

$$\begin{aligned} \frac{1,295}{0,45} = 2,87, & \quad \frac{1,169}{0,41} = 2,85, & \quad \frac{1,4328}{0,52} = 2,755. \\ \frac{0,5464}{0,21} = 2,60, & \quad \frac{0,690}{0,26} = 2,65, & \quad \frac{1,2131}{0,462} = 2,62. \end{aligned}$$

D'une manière générale, on voit que la densité de vapeur saturée est donnée, au voisinage de la température critique, par la formule à *une* constante

$$\delta = A(1 - m - 1,124\sqrt{1-m} + 0,579^2),$$

abstraction faite de la très faible variation des constantes numériques (1). Pour déterminer A, il suffit *théoriquement* de connaître la densité critique  $\Delta$ ; mais quand on reprend la notation ordinaire des températures il faut, en outre, connaître la température critique.

3. *Densité du liquide.* — Il existe très peu de données certaines sur la variation de cette quantité au voisinage de la température critique.

Les expériences de MM. Cailletet et Mathias sur l'acide carbonique entre  $-34^\circ$  et  $+21^\circ$ , et celles de M. Ad. Blümcke (2) sur le même corps entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ , sont très bien représentées par la formule

$$\delta' = 1,064(m - 0,569 + 1,655\sqrt{1-m})$$

qui est la traduction, avec la notation des états correspondants, de la formule empirique que M. Cailletet et moi avons donnée antérieurement.

On représente, de même, avec une grande approximation, la densité de l'acide sulfureux liquide entre  $+90^\circ$  et  $+156^\circ$  (température critique) par

(1) Cette formule peut s'écrire

$$\delta = A(0,579 - \sqrt{1-m})^2 + 0,034A\sqrt{1-m}.$$

Les divergences des formules ne portent guère que sur le second terme qui n'a d'importance que si l'on s'éloigne trop de la température critique; ces divergences peuvent être attribuées en partie aux impuretés des corps étudiés. Le carré s'annule pour  $m = 0,665$ ; pour  $m < 0,665$  la formule empirique est absurde; pratiquement, elle ne convient que si  $m \geq 0,80$ .

(2) AD. BLÜMCKE, *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VII, p. 570; 1888.

la formule (1)

$$\delta' = 1,2312 (m - 0,569 + 1,665 \sqrt{1-m}),$$

comme le montre le Tableau suivant :

$t.$	Observé.	Calculé.	Différence.
90 <sup>0</sup>	1,155	1,147	-0,008
95	1,135	1,130	- 5
100	1,113	1,112	- 1
105	1,092	1,092	0
110	1,0695	1,0705	+ 1
115	1,046	1,047	+ 1
120	1,019	1,021	+ 2
125	0,990	0,993	+ 3
130	0,9575	0,960	+ 2,5
135	0,919	0,923	+ 4
140	0,876	0,880	+ 4
145	0,824	0,826	+ 2
150	0,759	0,754	- 5
152	0,726	0,715	- 11
153	0,706	0,691	- 15
154	0,679	0,663	- 16
155	0,637	0,624	- 13
155,5	0,600	0,597	- 3
156	0,520	0,527	+ 7

On peut considérer la formule de l'acide sulfureux comme identique à celle de l'acide carbonique à un facteur constant près, ce qui justifie le théorème des états correspondants. De plus, les coefficients de ces formules sont bien proportionnels aux densités critiques, car on a

$$\frac{1,064}{0,45} = 2,364, \quad \frac{1,2312}{0,52} = 2,367.$$

J'ai voulu mettre hors de doute la loi de M. van der Waals en ce qui concerne l'acide sulfureux et l'acide carbonique liquides, et utiliser directement les nombres expérimentaux sans introduire les densités critiques qui ne sont qu'approchées.

La première colonne du Tableau suivant contient les températures relatives aux densités expérimentales de l'acide carbonique liquide.

La seconde donne les valeurs de  $m$ , c'est-à-dire  $\frac{273+t}{273+31}$ .

(1) Qui devient, avec la notation habituelle.

$$\delta' = 0,080 + 0,00287 + 0,0995 \sqrt{156^0 - t}.$$

Connaissant  $m$ , je calcule la température correspondante de l'acide sulfureux, et de la Table des densités de ce corps je déduis, par interpolation, les densités correspondant à celles de l'acide carbonique liquide; les densités de l'acide sulfureux liquide se trouvent dans la 9<sup>e</sup> colonne; celles de l'acide carbonique dans la 3<sup>e</sup> (nombres de Blümcke) (1), la 5<sup>e</sup> (nombres de Cailletet et Mathias) et la 7<sup>e</sup> (nombres donnés par la formule empirique).

J'ai rapporté toutes les densités de l'acide carbonique à celles de 20° qui sont concordantes; les colonnes 4, 6, 8 donnent les valeurs du quotient  $\frac{\delta_t}{\delta_{20}}$ . De même, la colonne 10 donne les densités de l'acide sulfureux liquide divisées par la densité correspondante 0,8715. Si le théorème des états correspondants est vrai, les nombres des colonnes 4, 6, 8 et 10 placés sur une même ligne horizontale doivent être égaux :

CO <sub>2</sub> .		CO <sub>2</sub> .						SO <sub>2</sub> .	
$t.$	$m.$	$\delta.$	$\frac{\delta}{\delta_{20}}$	$\delta'.$	$\frac{\delta'}{\delta_{20}}$	$\delta''.$	$\frac{\delta''}{\delta_{40}}$	$\delta'''.$	$\frac{\delta'''}{\delta_{20}}$
- 35°	0,7829	»	»	»	»	1,048	<b>1,390</b>	1,2497	<b>1,434</b>
- 30	0,800	»	»	1,032	<b>1,374</b>	1,033	<b>1,370</b>	1,2261	<b>1,407</b>
- 20	0,8322	»	»	0,999	<b>1,330</b>	0,997	<b>1,322</b>	1,1784	<b>1,352</b>
- 10	0,8651	»	»	0,960	<b>1,278</b>	0,961	<b>1,274</b>	1,1213	<b>1,286</b>
0	0,898	0,923	<b>1,222</b>	0,912	<b>1,214</b>	0,911	<b>1,208</b>	1,0588	<b>1,215</b>
+ 10	0,9309	0,852	<b>1,128</b>	0,842	<b>1,121</b>	0,847	<b>1,123</b>	0,9811	<b>1,125</b>
+ 20	0,9638	0,755	<b>1</b>	0,751	<b>1</b>	0,754	<b>1</b>	0,8715	<b>1</b>
+ 30	0,9967	0,549	<b>0,727</b>	0,530	<b>0,706</b>	0,556	<b>0,737</b>	0,6542	<b>0,750</b>

On voit par ce Tableau que l'écart entre la théorie et l'expérience suit une marche régulière et croît à mesure qu'on s'éloigne de la température critique. La comparaison des tensions de vapeur saturée de l'acide sulfureux et de l'éther, faite par M. van der Waals, donne le même résultat (voir *Continuität*, p. 131).

Qu'arrive-t-il pour des températures très éloignées de la température critique?

Le Tableau suivant, où l'on compare les densités de l'acide sulfureux à celles de l'oxygène liquide, montre que la loi des états correspondants est

(1) Les nombres de M. Ad. Blümcke sont les moyennes de ceux qu'il a donnés à la même température.

encore très approchée. Le mode de comparaison est celui du Tableau précédent; les densités de l'acide sulfureux aux températures inférieures à 0° sont tirées des nombres d'Is. Pierre ou d'Andrèeff (1); celles de l'oxygène liquide sont calculées par la formule

$$d = 1,212 + 0,00428T - 0,0000529T^2$$

proposée par Wroblewski (2) et valable, selon lui, entre  $-118^{\circ}$  (température critique) et  $-200^{\circ}$ , T désignant la température absolue.

CO <sub>2</sub> .		OXYGÈNE.			SO <sub>2</sub> .		
t.	m.	Température correspondante.	Densité correspondante.	$\frac{\sigma}{\sigma_{20}}$ .	Température correspondante.	Densité correspondante.	$\frac{\sigma}{\sigma_{20}}$ .
-100°	0,569	-184,8	1,1780	<b>1,756</b>	-28,9	1,5108	<b>1,734</b>
-90	0,602	-179,4	1,1491	<b>1,713</b>	-14,8	1,4771	<b>1,695</b>
-80	0,6349	-174,6	1,1209	<b>1,671</b>	0,6	1,4357	<b>1,647</b>
-70	0,6677	-169,5	1,0883	<b>1,622</b>	+13,6	1,3965	<b>1,602</b>
-60	0,7007	-164,4	1,053	<b>1,570</b>	+27,6	1,3577	<b>1,558</b>
-50	0,7335	-159,3	1,0147	<b>1,513</b>	+41,6	1,3171	<b>1,511</b>
-40	0,7664	-154,2	0,9739	<b>1,452</b>	+55,8	1,2734	<b>1,461</b>
-35	0,7829	-151,65	0,9524	<b>1,420</b>	+62,9	1,2497	<b>1,434</b>
-30	0,800	-149,0	0,9293	<b>1,385</b>	+70,2	1,2261	<b>1,407</b>
-25	0,8158	-146,6	0,9080	<b>1,354</b>	+77,0	1,2032	<b>1,380</b>
-20	0,8322	-144,0	0,884	<b>1,318</b>	+84,0	1,1784	<b>1,352</b>
0	0,898	-133,8	0,7828	<b>1,17...</b>	+112,2	1,0588	<b>1,21...</b>
+20	0,9638	-123,6	0,6707	<b>1</b>	+140,5	0,8715	<b>1</b>

Les nombres écrits en caractères gras, et placés sur une même ligne horizontale, sont égaux à 1 ou 2 pour 100 près pour  $m < 0,82$ . Étant données les difficultés expérimentales que l'on rencontre dans la mesure de la densité de l'oxygène liquide, on peut dire que ce corps obéit à la loi des états correspondants pour les températures inférieures à  $-144^{\circ}$ .

Entre cette température et  $-123^{\circ},6$  la formule de Wroblewski donne des nombres nettement trop faibles; au delà elle donne des nombres trop forts.

La densité de l'oxygène liquide à  $-123^{\circ},6$  est en effet *exacte*, car elle

(1) *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VI, p. 421; 1887.

(2) WROBLEWSKI, *Comptes rendus*, t. CII; 1886.

satisfait au théorème des états correspondants comme les densités aux températures inférieures à  $-144^{\circ}$ . Servons-nous-en pour trouver une valeur très approchée de la densité critique de l'oxygène, le nombre 0,60 donné par Wroblewski étant trop fort, comme nous l'avons vu précédemment.

Soient  $x$  cette densité critique et 0,52 celle de l'acide sulfureux ; on peut écrire, d'après le Tableau précédent :

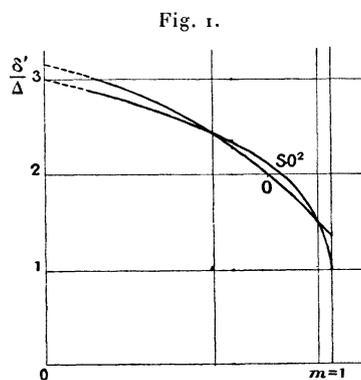
$$\frac{1,178}{x} = \frac{1,5108}{0,52}, \quad \frac{1,053}{x} = \frac{1,3577}{0,52}, \quad \frac{0,9739}{x} = \frac{1,2734}{0,52}, \quad \frac{0,6707}{x} = \frac{0,8715}{0,52}.$$

On tire respectivement de ces équations les valeurs de  $x$  suivantes :

$$0,405, \quad 0,403, \quad 0,400, \quad 0,400,$$

qui sont concordantes, autant qu'on peut l'espérer. La valeur admise 0,405 est inférieure au tiers de la plus grande densité du liquide, parce que la loi de variation de la densité donnée par la formule de Wroblewski est inexacte (1).

Considérons, en effet, l'acide sulfureux liquide ; portons en abscisses les valeurs de  $m$ , et en ordonnées celles de  $\frac{\delta'}{\Delta}$  ; la courbe obtenue, d'après M. van der Waals, *devra être commune à tous les corps*. Faisons de même pour l'oxygène, les ordonnées étant les densités fournies par la formule de Wroblewski divisées par la densité critique 0,405. La nouvelle courbe ne coïncidera pas avec la première, mais la coupera en deux points, comme le montre la figure ci-jointe :



L'un des points d'intersection correspond, d'après le Tableau précédent,

(1) Des expériences plus récentes d'Olzewski donnent pour densité de l'oxygène liquide

à  $m = 0,964$ ; l'autre à  $m = 0,733$  environ. Entre  $m = 0,569$  et  $m = 0,82$ , les deux courbes sont très voisines, et l'on s'en est servi pour trouver la densité critique de l'oxygène; pour  $m < 0,569$ , la courbe de l'oxygène est nettement au-dessus de la courbe normale, et pour  $m = 0$  donne  $\frac{\delta'}{\Delta}$  un peu supérieur à 3.

Wroblewski a mesuré quelques densités de l'azote liquide, malheureusement sous des pressions plus grandes que la tension de vapeur saturée. Les deux seules densités prises sous la pression de la vapeur saturée correspondent à  $1^{\text{atm}}$  et à  $0^{\text{atm}}$ , 105; elles obéissent aussi au théorème des états correspondants, d'après le Tableau suivant :

Azote.			Acide sulfuroux.		Rapport des densités corres- pondantes.
$t^{\circ}$ .	$m$ .	Densité du liquide.	Température corres- pondante.	Densité corres- pondante.	
$-193^{\circ}$	0,630	0,830	$-2,7^{\circ}$	1,4417	1,737
$-202$	0,559	0,866	$-33,2$	1,5195	1,755

La différence des deux rapports est de  $\frac{1}{100}$ , ce qui est de l'ordre de grandeurs des erreurs d'expérience. Soit  $y$  la densité critique de l'azote; si le théorème de M. van der Waals est vrai, on doit avoir

$$\frac{0,830}{y} = \frac{1,4415}{0,52}, \quad \frac{0,866}{y} = \frac{1,5195}{0,52},$$

d'où l'on tire les valeurs

$$y = 0,299, \quad y = 0,296,$$

qui justifient la loi du tiers de la plus grande densité à l'état liquide (1).

M. Olzewski a donné du méthane liquide une valeur de la densité (0,415 à  $-164^{\circ}$ ), qui, en admettant le théorème des états correspondants, fournit la plus petite densité critique connue : 0,143.

à  $-181^{\circ},4$  le nombre 1,124; la formule de Wroblewski donne, à la même température, 1,160 qui est de 3,1 pour 100 plus fort. Si l'on diminue dans le même rapport la densité maxima observée 1,24 donnée par Wroblewski, on trouve 1,20 dont le tiers 0,400 est bien inférieur à la densité critique 0,405.

(1) M. Olzewski a donné pour densité de l'azote liquide sous la pression atmosphérique, 0,85, ce qui conduit à une densité critique plus forte de 6,5 pour 100 environ.

Enfin, Andréeff (1) a étudié avec soin et loin de la température critique, malheureusement dans un petit intervalle de température, la densité de l'ammoniaque liquéfiée. Dans le Tableau suivant j'ai, comme précédemment, comparé les densités de ce corps à celles de l'acide sulfureux liquide :

Ammoniaque.			Acide sulfureux.		Rapport des densités corres- pondantes.
<i>t.</i>	<i>m.</i>	Densité du liquide.	Température corres- pondante.	Densité corres- pondante.	
-10,70	0,6509	0,6497	+ 6,2	1,4170	2,181
+ 1,11	0,6802	0,6348	+18,8	1,3824	2,178
+10,40	0,7032	0,6224	+28,7	1,3544	2,176
+16,54	0,7184	0,6138	+35,2	1,3359	2,176

Le rapport des densités correspondantes est absolument constant : donc le théorème de M. van der Waals s'applique ; si  $u$  est la densité critique de l'ammoniaque, on doit avoir

$$\frac{0,6497}{u} = \frac{1,4170}{0,52}, \quad \frac{0,6348}{u} = \frac{1,3824}{0,52}, \quad \frac{0,6224}{u} = \frac{1,3544}{0,52}, \quad \frac{0,6138}{u} = \frac{1,3359}{0,52},$$

d'où l'on tire les valeurs de  $u$

$$0,2384, \quad 0,2387, \quad 0,2389, \quad 0,2387,$$

dont la moyenne est 0,2387.

Andréeff a étudié l'acide sulfureux liquide entre  $-10^{\circ}$  et  $+40^{\circ}$  ; il a représenté avec beaucoup d'exactitude ses expériences au moyen d'une formule empirique qui, dans la notation des états correspondants, s'écrit

$$\delta' = 2,1691(1 - 0,5185m - 0,0229m^2).$$

Cette même formule, à un coefficient constant près, doit aussi représenter les expériences faites sur l'ammoniaque. En effet, la formule

$$\delta = 0,9967(1 - 0,5185m - 0,0229m^2)$$

jouit de cette propriété, comme on peut le vérifier :

(1) ANDRÉEFF (*Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI, p. 317; 1859.

$t.$	$m.$	Observé.	Calculé.	Différence.
—25,94	0,6130	»	0,6706	»
—10,70	0,6509	0,6502	0,6506	+0,0004
— 8,92	0,6553	0,6479	0,6482	+ 3
— 6,55	0,6612	0,6439	0,6450	+ 11
— 4,19	0,6670	0,6413	0,6419	+ 6
— 1,43	0,6739	0,6381	0,6381	0
+ 1,11	0,6802	0,6347	0,6346	— 1
+ 4,21	0,6878	0,6311	0,6305	— 6
5,44	0,6909	0,6288	0,6288	0
7,65	0,6964	0,6257	0,6257	0
10,40	0,7032	0,6228	0,6220	— 8
12,60	0,7087	0,6197	0,6190	— 7
14,36	0,7130	0,6171	0,6167	— 4
16,24	0,7184	0,6134	0,6137	+ 3
21,03	0,7296	»	0,6063	»

Comme la formule de l'acide sulfureux s'applique entre  $m = 0,61305$  et  $m = 0,7296$ , il doit en être de même pour l'ammoniaque, c'est pourquoi j'ai calculé les densités correspondant à ces valeurs de  $m$ .

Les coefficients des formules précédentes sont bien proportionnels aux densités critiques, car on a

$$\frac{2,1691}{0,52} = 4,171, \quad \frac{0,9967}{0,2387} = 4,175 \text{ (}^1\text{)}.$$

Réciproquement, on peut dire que *le théorème des états correspondants est un criterium certain et commode de l'exactitude des densités de liquides.*

En effet, si un liquide obéit au théorème des états correspondants comme l'acide carbonique et l'acide sulfureux, on devra représenter la variation de sa densité par une formule identique, à un coefficient constant près. Donc, les quotients des densités expérimentales, prises non loin de la température critique, par le trinôme

$$m - 0,569 + 1,66\sqrt{1-m},$$

devront être très sensiblement constants. Si la suite des valeurs du rapport montre des irrégularités fortuites, elles devront être attribuées à des erreurs d'expérience; si les irrégularités sont considérables et systématiques, ou bien le corps n'obéit pas au théorème de M. van der Waals, ou bien les expériences sont défectueuses.

(<sup>1</sup>) La seule vérification du théorème des états correspondants faite par M. van der Waals sur des densités de liquide prises *loin* de la température critique est relative à l'éther et à la diéthylamine. (Voir *Continuität*, p. 163 et 164.)

Appliquons cette méthode aux expériences de M. G. Ansdell sur l'acide chlorhydrique liquide, et à celles d'Avenarius sur l'éther liquide :

ACIDE CHLORHYDRIQUE.			ÉTHER.		
$t.$	Densité du liquide.	$\delta'$	$t.$	Densité du liquide.	$\delta'$
		$m - 0,569 + 1,66\sqrt{1-m}$			$m - 0,569 + 1,655\sqrt{1-m}$
4,0	1,135	1,235	189,2	0,3052	0,6474
9,25	1,085	1,207	189,0	0,3115	0,6435
13,8	1,0265	1,167	188,6	0,3322	0,6644
18,1	0,9807	1,141	186,7	0,3690	0,6705
22,0	0,9417	1,122	186,5	0,3731	0,6732
26,75	0,9023	1,112	185,9	0,3831	0,6776
33,4	0,8470	1,107	180,8	0,4184	0,6611
39,4	0,8026	1,127	179,5	0,4255	0,6585
44,8	0,7167	1,111	173,6	0,4484	0,6451
48,0	0,7143	1,216	172,6	0,4566	0,6501
49,4	0,6634	1,204	155,3	0,5025	0,6323
50,56	0,5994	1,185	150,4	0,5263	0,6461
			137,1	0,5524	0,6426
			133,1	0,5618	0,6448
			129,8	0,5714	0,6490

On voit que des erreurs graves entachent les densités de l'acide chlorhydrique liquide. De 4° à 22°, le rapport considéré diminue de 10 pour 100 de sa valeur; de 22° à 45°, il reste très sensiblement constant, puis il augmente brusquement d'environ 10 pour 100 et diminue ensuite rapidement. Par suite, l'acide chlorhydrique liquide n'obéit pas au théorème des états correspondants, ou bien son étude a besoin d'être reprise.

L'éther présente aussi des irrégularités; ainsi, de 189° à 185°,9, soit dans un intervalle de 3°, le rapport considéré augmente d'environ 5 pour 100 de sa valeur; de 115°,9 à 179°,5 ce rapport diminue de 3 pour 100, après quoi, sauf quelques oscillations, il reprend sa valeur initiale et la conserve pendant un intervalle de 50° environ.

Il semble donc permis de dire que, abstraction faite des irrégularités observées entre 188°,6 et 179°,5 le rapport considéré est constant et égal à 0,646 entre 189°,2 et 129°,8, c'est-à-dire dans un intervalle de 60°. La formule

$$\delta' = 0,646 (m - 0,569 + 1,655 \sqrt{1-m})$$

doit donc représenter et *rectifier* l'expérience.

L'éther, dont la formule est identique à celle de l'acide carbonique liquide, à un facteur constant près, obéit donc au théorème des états correspondants. Par suite, si  $z$  est sa densité critique, on doit avoir

$$\frac{1,064}{0,45} = \frac{0,646}{z}, \quad \text{d'où} \quad z = 0,271 \text{ (}^1\text{)}.$$

La limite de la demi-somme des densités expérimentales donne sensiblement 0,260.

*Remarque.* — En résumé, on voit que les densités de la plupart des gaz liquéfiés, oxygène, acide chlorhydrique, etc., sont mal connues, particulièrement au voisinage de la température critique. Les méthodes de mesure de ces densités ne sont donc pas suffisamment précises, et il y a lieu de les perfectionner.

La première condition à remplir est d'exercer au-dessus du liquide une pression rigoureusement égale à celle de la vapeur saturée, sous peine d'avoir un liquide comprimé, et l'on sait que la compressibilité de ces liquides est très grande. Par suite, *il faut laisser de la vapeur saturée au-dessus du liquide*, conclusion parallèle à celle de M. Perot relativement à la mesure précise des densités des vapeurs saturées, qu'il faut maintenir en présence du liquide générateur.

Laissons de côté l'oxygène, et considérons un gaz à température critique comprise entre 0° et 200°; il sera commode, pour étudier la densité du liquide, d'employer la pompe Cailletet. On pourra opérer ainsi : on enfermera des poids connus *du même gaz* dans deux tubes à densités bien calibrés que l'on installera sur le *bloc* de la pompe; le tube à réservoir le plus petit donnera la densité de vapeur saturée, l'autre servira pour la densité du liquide. Au lieu de réduire dans ce second tube tout le gaz en liquide, comme Avenarius et M. Ansdell, on laissera au-dessus du liquide une petite colonne de vapeur saturée. Soient  $v$  et  $v'$  les volumes respectifs de la vapeur saturée et du liquide,  $\delta$  et  $\delta'$  les deux densités à la température constante  $t^{\circ}$  de l'expérience, si  $a$  est le poids total du gaz, on a la relation

$$v\delta + v'\delta' = a;$$

---

(<sup>1</sup>) Si l'on fait le même calcul pour l'acide chlorhydrique liquide, en admettant la valeur constante du rapport (1,11) entre 22° et 45°, on trouve pour la densité critique : 0,469. On verra plus loin que la limite de la demi-somme des densités donne 0,462.

si  $\nu = \frac{1}{30} \nu'$ , une erreur de 3 pour 100 sur  $\delta$  ne donnera qu'une erreur de  $\frac{1}{1000}$  sur  $\delta'$ .

Supposons le tube calibré de grandes dimensions (70<sup>cm</sup> à 75<sup>cm</sup>) et la température telle que  $\frac{\delta'}{\delta}$  soit compris entre 1 et 5, par exemple. On peut donner à  $\nu$  et à  $\nu'$  toute une série de valeurs à température constante; on a alors les équations

$$\begin{aligned} \nu \delta + \nu' \delta' &= a, \\ \nu_1 \delta + \nu'_1 \delta' &= a, \\ \nu_2 \delta + \nu'_2 \delta' &= a, \\ \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Par soustraction 2 à 2, ces équations donneront le rapport  $\frac{\delta'}{\delta}$  avec une grande approximation. Comme  $\delta'$  est mieux connue que  $\delta$ , le rapport précédent donnera de  $\delta$  une valeur plus approchée que la mesure directe, et l'on procédera par approximations successives pour le calcul de  $\delta'$ .

Je me propose d'appliquer cette méthode à plusieurs gaz, notamment à l'acide carbonique, et de montrer qu'on peut atteindre dans ce genre de mesures une grande précision (1).

#### 4. *Calcul des expériences de M. Ansdell sur l'acide chlorhydrique.*

— Ce physicien a déterminé les deux volumes spécifiques jusqu'au voisinage immédiat de la température critique (51°, 25). Ses expériences sont résumées dans ce Tableau tiré de son Mémoire, *sauf la dernière colonne* :

---

(1) Pendant l'impression de ce Mémoire, M. S. Young a communiqué à la Société de Physique de Londres (6 novembre 1891) un travail de vérification du théorème des états correspondants portant sur les tensions de vapeur saturée et les deux sortes de densités. Il conclut : 1° que les généralisations de M. van der Waals sont très exactes pour les benzines chlorée, bromée, iodée comparées à la benzine fluorée; 2° que ces généralisations sont grossièrement approximatives pour la benzine, le chlorure de carbone, le chlorure d'étain et l'éther; 3° que pour les trois premiers alcools et l'acide acétique, elles ne s'appliquent pas du tout.

Enfin M. Young confirme la difficulté que l'on a à mesurer exactement le volume critique et, dans certains cas, il emploie pour le déterminer une méthode graphique. (Voir *Revue générale des Sciences*, 2<sup>e</sup> année, p. 765.)

A.	B.	C.	D.	E.	F.	$\frac{B}{C} \frac{1}{1 + 0,00367t}$
4,0	137,31	$\frac{1}{38,89}$	7,55	18,18	29,8 <sup>atm</sup>	5262,7
9,25	118,96	$\frac{1}{45,75}$	7,90	15,05	33,9	5263,7
13,8	103,50	$\frac{1}{53,19}$	8,35	12,39	37,75	5232, ... <sup>(1)</sup>
18,1	91,77	$\frac{1}{61,17}$	8,74	10,50	41,80	5263,9
22,0	81,19	$\frac{1}{70,06}$	9,10	8,92	45,75	5263,2
26,75	69,69	$\frac{1}{82,91}$	9,50	7,33	51,00	5263,4
33,4	55,75	$\frac{1}{105,98}$	10,12	5,50	58,85	5263,2
39,4	44,85	$\frac{1}{134,33}$	10,68	4,19	66,05	5263,6
44,8	36,34	$\frac{1}{168,67}$	11,96	3,03	75,20	5263,96
48,0	31,33	$\frac{1}{197,60}$	12,00	2,61	80,80	5263,5
49,4	27,64	$\frac{1}{224,96}$	12,92	2,13	84,75	5263,6
50,56	25,70	»	14,30	1,79	85,83	»
51,0	23,96	»	»	»	»	»

(1) Erreur d'expérience évidente.

D'après M. Ansdell, la colonne A donne la température du gaz, B le volume de la vapeur saturée, C le rapport du volume de la vapeur saturée au volume initial du gaz *sous la pression de 1<sup>atm</sup>*, D le volume du liquide, E le rapport du volume de la vapeur saturée à celui du liquide, F la pression de la vapeur saturée en atmosphères.

L'auteur ne dit pas quelle est l'unité de volume avec laquelle sont exprimés les nombres des colonnes B et D, de sorte qu'il est impossible d'en tirer *directement* les densités. Ce physicien a calculé la densité du liquide, mais à des températures qui ne coïncident pas avec celles de la colonne A; de plus, le calcul n'est pas fait pour la vapeur saturée dont j'avais besoin.

J'ai refait les calculs en me servant de la colonne C qui *doit* représenter le rapport du volume B de la vapeur saturée au volume initial du gaz à la pression de 1<sup>atm</sup> *et à la température t° de l'expérience*. S'il en est ainsi, la colonne C multipliée par le binôme de dilatation des gaz représente le rapport du volume B de la vapeur saturée au volume initial du gaz à 0° et sous la pression de 1<sup>atm</sup>; donc, enfin, l'expression symbolique  $\frac{B}{C(1 + \alpha t)}$  représente, *en fonction de l'unité de volume inconnue*, le volume initial du gaz à 0° et sous la pression de l'atmosphère, et doit être constante. C'est ce que montre la dernière colonne du Tableau précédent.

On voit que l'interprétation donnée à la colonne C est exacte, et que le volume initial du gaz, dans les conditions normales, est représenté, *en unités inconnues*, par le nombre 5263,5. Le poids P du gaz, en grammes, est donc, en désignant par  $x$  le rapport du centimètre cube à l'unité inconnue :

$$P = 5263,5 \times x \times 0,00162824 = 8,5702 x.$$

D'autre part, les produits symboliques  $Bx$ ,  $Dx$  représentent en centimètres cubes les volumes de l'acide chlorhydrique à l'état de vapeur saturée et de liquide. Donc

$$\frac{P}{Bx} = \frac{8,5702}{B} \quad \text{et} \quad \frac{P}{Dx} = \frac{8,5702}{D}$$

donnent respectivement les deux sortes de densités.

La densité à 0° de l'acide chlorhydrique liquide donnée par M. Ansdell est 0,908; le calcul précédent donne  $1,175 = 0,908 \times 1,293$ ; l'interprétation est facile à trouver. D'ailleurs, M. Ansdell avait lui-même remarqué l'énorme différence qui existe entre son nombre à 0° et la densité 1,27, citée par Roscoe et Schorlemmer (*Treatise on Chemistry*, t. I, p. 129) (1).

Malgré les irrégularités constatées dans la densité du liquide, on vérifierait facilement que la ligne diamétrale des deux densités est sensiblement une droite représentée par l'équation

$$\delta = 0,595 - 0,0026t,$$

ce qui donne à la température critique (51°, 25)  $\delta = 0,462$ .

5. *Complément.* — Je complète les données relatives au point critique par le Tableau suivant, qui donne les températures et les pressions critiques, ainsi que les températures d'ébullition normale pour tous les corps étudiés jusqu'ici.

(1) Voici, d'ailleurs, le passage du Mémoire de M. Ansdell auquel il est fait allusion :

« . . . . . On referring to the density of liquid hydrochloric acid given by other authors, Professors Roscoe and Schorlemmer, in their recent *Treatise on Chemistry*, describe it as a colourless liquid having a specific gravity of about 1,27. As this value is so much higher than that obtained by myself, and as I feel confident of the accuracy of my results, it seems evident that a mistake has in some way arisen, and that the value given by them refers to the density of the gaseous acid with reference to air and not to the liquefied gaz. Unfortunately Faraday does not seem to have determined its density. »

CORPS.	TEMPÉRATURE critique.	PRESSION critique.	TEMPÉRATURE d'ébullition normale.	EXPÉRIMENTATEURS.	BIBLIOGRAPHIE.
Hydrogène.....	0 -220?	atm "	0 "	K. Olzewski.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XXXI, p. 58; 1887.
Id.....	-240?	13,3?	"	S. Wroblewski.	<i>Wien. Monatshefte.</i>
Azote.....	-146	35,0	-194,4	Id.	<i>Comptes rendus</i> , t. XCIX, p. 133; 1884.
Id.....	-145	33,6	-193,0	S. Wroblewski.	<i>Sitz. Ber. d. k. Ak. d. W. Wien</i> , 1885.
Oxygène.....	-118	50,0	-181,5	Id.	Id.
Id.....	-113	50,0	"	J. Dewar.	<i>Phil. Mag.</i> , 5 <sup>e</sup> sér., t. XVIII, p. 210; 1885.
Id.....	"	"	-181,4	K. Olzewski.	<i>Comptes rendus</i> , t. XCIX, p. 133; 1884.
Ozone.....	"	"	-106,0	Id.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XXXVII, p. 337; 1889.
Chlore.....	+111	83,9	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	+146	93,5	"	R. Knietseh.	<i>Lieb. Ann.</i> , t. 259, p. 100.
Id.....	"	"	- 33,6	Regnault.	<i>Mach. à feu</i> , t. II, p. 658.
Brome.....	+302,2	"	+ 58,4	A. Nadejdine.	<i>Bull. de l'Ac. de St-Peters.</i> , t. XII; 1885.
Iode.....	>400	"	"	Id.	Id.
Oxyde de carbone.....	-141,0	35,0	-190,0	S. Wroblewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	-139,5	35,5	-190,0	K. Olzewski.	<i>Comptes rendus</i> , t. XCIX, p. 706; 1884.
Acide carbonique.....	+ 30,92	77,0	"	Andrews.	<i>Phil. Trans.</i> ; 1869.
Id.....	+ 31,9	77,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	"	"	- 78,2	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Oxysulfure de carbone.....	+105,0	"	"	M. Ilosway.	<i>Bull. de la S. Ch.</i> , t. XXXVII, p. 291; 1882.
Sulfure de carbone.....	+277,1	78,1	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	+271,8	74,7	"	W. Sajotchewski.	<i>Wied. Beibl.</i> , t. III, p. 741; 1879.
Id.....	+272,96	77,9	"	Hannay et Hogarth.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXX, p. 178; 1880.
Id.....	+277,68	78,4	"	J.-B. Hannay	<i>Ibid.</i> , t. XXXIII, p. 291; 1882.
Id.....	+276,1	"	"	Avenarius.	<i>Pogg. Ann.</i> , t. CLI, p. 303; 1874.
Id.....	+273,05	72,87	"	A. Battelli.	<i>Mem. d. R. Ac. d. S. d. Torino</i> ; 1890.
Id.....	+279,6	"	"	B. Galitzine.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XLI; 1890.
Id.....	"	"	+ 46,20	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Protoxyde d'azote.....	+ 35,4	75,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	+ 36,4	73,07	"	W.-J. Janssen.	<i>Wied. Beibl.</i> , t. II, p. 136; 1878.
Id.....	"	"	- 87,90	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Bioxyde d'azote.....	- 93,5	71,2	-153,6	K. Olzewski.	<i>Comptes rendus</i> , t. C, p. 942; 1885.
Id.....	"	"	-153,6	Id.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XXXI, p. 58; 1887.
Hypoazotide.....	+171,2	"	+ 22,5	A. Nadejdine.	<i>Bull. de l'Ac. de St-P.</i> , t. XII, p. 299; 1885.
Acide sulfureux.....	+155,4	78,9	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	+156,0	"	"	Cailletet et Mathias.	<i>Journal de Phys.</i> , 2 <sup>e</sup> s., t. VI; 1887.
Id.....	"	"	- 10,08	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	"	"	- 10,0	Faraday.	<i>Ann. de Ch. et P.</i> , 3 <sup>e</sup> s., t. XV., p. 270; 1845.
Acide chlorhydrique...	+ 52,3	86,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	+ 51,25	"	"	G. Ansdell.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXXIV, p. 113.
Id.....	+ 51,5	96,0	- 35,0	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.
Eau.....	+370,0	195,5	+100,0	O. Strauss.	<i>J. Soc. Phys. Ch. russe</i> , t. XIV, p. 510; 1880.
Id.....	+358,1	"	"	A. Nadejdine.	<i>Bull. de l'Ac. de St-P.</i> , t. XII, p. 299; 1885.
Id.....	+365,0	200,5	"	Cailletet et Colardeau.	<i>Comptes rendus</i> , t. CXII, p. 1170; 1891.
Id.....	+364,3	194,6	"	A. Battelli.	<i>Loc. cit.</i>
Acide sulfhydrique.....	+100,2	92,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	"	"	- 61,8	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	"	"	- 73,3	Faraday.	<i>Ann. de Ch. et de Phys.</i> , 3 <sup>e</sup> s., t. XV, p. 273.
Ammoniaque.....	+130,0	115,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id.....	+131,0	113,0	- 38,5	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.

CORPS.	TEMPÉRATURE critique.	PRESSION critique.	TEMPÉRATURE d'ébullition normale.	EXPÉRIMENTATEURS.	BIBLIOGRAPHIE.
Ammoniaque .....	0	atm	0	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Monométhylamine .....	+155,0	72,0	- 2,0	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.
Diméthylamine .....	+163,0	56,0	+ 8,0	Id.	Id.
Triméthylamine .....	+160,5	41,0	+ 9,3	Id.	Id.
Monoéthylamine .....	+177,0	66,0	+ 18,5	Id.	Id.
Diéthylamine .....	+216,0	40,0	+ 57,0	Id.	Id.
Id. ....	+220,0	38,7	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Triéthylamine .....	+259,0	30,0	+ 89,0	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.
Id. ....	+267,1	"	+ 90,1	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Monopropylamine .....	+218,0	50,0	+ 49,0	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.
Dipropylamine .....	+277,0	31,0	+ 97,4	Id.	Id.
Trichlorure de phosph.	+285,5	"	+ 75,5	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Formène .....	- 73,5	56,8	"	S. Wroblewski.	<i>Comptes rendus</i> , t. XCIX, p. 136; 1884.
Id. ....	- 99,5	50,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	- 81,8	54,9	-164,0	K. Olzewski.	<i>Comptes rendus</i> , t. C, p. 940; 1885.
Id. ....	"	"	-164,0	Id.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XXXI, p. 58; 1887.
Éthane .....	+ 35,0	45,2	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Isopentane .....	+194,8	"	+ 31,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Hexane normal .....	+250,3	"	+ 68,0	Id.	Id.
Éthylène .....	+ 10,1	51,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	+ 9,2	"	"	L. Bleeckrode.	<i>Journ. de Phys.</i> , 2 <sup>e</sup> sér., t. IV, p. 115; 1885.
Id. ....	+ 9,3	58,0	"	Van der Waals.	<i>Continuität</i> , etc., p. 100.
Id. ....	"	"	-105,0	L. Cailletet.	<i>Comptes rendus</i> , t. XCIV, p. 1224; 1882.
Id. ....	"	"	-102,0	Wroblewski et Olzewski.	<i>Ibid.</i> , t. XCVI, p. 1140; 1883.
Id. ....	"	"	-103,0		
Propylène (Beilstein) ..	+ 93,0	"	"	A. Nadejdine.	<i>J. Soc. Phys. Ch. russe</i> , t. XV; 1883.
Id. (Berthelot et de Luca) .....	+ 90,2	"	"	Id.	Id.
Isobutylène .....	+150,7	"	- 6,0	Id.	Id.
Amylène .....	+201,0	"	+ 38,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Isoamylène .....	+191,6	33,93	+ 35,0	A. Nadejdine.	<i>J. Soc. Phys. Ch. russe</i> , t. XV; 1883.
Octylène normal .....	+208,6	"	+123,6	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Acétylène .....	+ 37,0	68,0	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	+ 37,05	"	"	G. Ansdell.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXX, p. 117.
Diallyle .....	+234,4	"	+ 59,1	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Diisobutyle .....	+270,8	"	+107,5	Id.	Id.
Benzine .....	+291,7	60,5	"	W. Ramsay.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXXI, p. 194; 1880.
Id. ....	+280,6	49,5	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	+288,5	47,89	"	S. Young.	<i>Chem. Soc.</i> , t. LV, p. 517; 1890.
Id. ....	"	"	+ 80,36	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Toluène .....	+320,8	"	+111,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Thiophène .....	+317,3	47,7	"	Id.	<i>Chem. Ber.</i>
Cyanogène .....	+124,0	61,7	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	"	"	- 20,7	Bunsen.	<i>Pogg. Ann.</i> , t. XLVI, p. 97.
Chlorure de méthyle ..	+141,5	73,0	+ 23,7	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.
Chlorure de méthylène.	+245,2	"	- 41,1	A. Nadejdine.	<i>J. Soc. Phys. Ch. russe</i> , t. XIV; 1882.
Chloroforme .....	+268,0	54,9	"	J. Dewar.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	+260,0	54,9	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id. ....	"	"	+ 60,16	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>

CORPS.	TEMPÉRATURE critique.	PRESSION critique.	TEMPÉRATURE d'ébullition normale.	EXPÉRIMENTATEURS.	BIBLIOGRAPHIE.
Tétrachlor. de carbone.	+292,5	atm	0	Avenarius.	<i>Loc. cit.</i>
Id.	+282,51	57,57	"	J.-B. Hannay.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXXIII, p. 294; 1882.
Id.	+277,9	58,1	"	Hannay et Hogarth.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXX, p. 178; 1880.
Id.	+285,3	"	+ 75,4	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Id.	"	"	+ 76,5	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Chlorure d'éthyle.....	+182,5	54,0	- 12,5	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Comptes rendus</i> , t. CIII, p. 379; 1886.
Id.	+182,6	52,6	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Chlorure d'éthylène....	+289,3	"	+ 85,1	A. Nadejdine.	<i>J. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XIV; 1882.
Id.	+283,0	"	+ 85,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Chlorure d'éthylidène..	+254,5	"	+ 57,8	Id.	Id.
Chlorure de propyle...	+221,0	49,0	+ 46,5	C. Vincent et J. Chappuis.	<i>Loc. cit.</i>
Chlorure d'allyle.....	+240,7	"	+ 45,5	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Bromure d'éthyle.....	+236,0	"	+ 39,0	Id.	Id.
Benzine chlorée.....	+360,0	44,7	"	S. Young.	<i>Chem. Soc.</i> , t. LV, p. 517; 1890.
Benzine iodée.....	+448,0	44,7	"	Id.	Id.
Benzine fluorée.....	+287,0	44,6	"	Id.	Id.
Alcool méthylique.....	+232,76	72,85	"	J.-B. Hannay.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXXIII, p. 294; 1882.
Id.	+233,0	69,73	+ 63,3	A. Nadejdine.	<i>J. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XIV; 1882.
Alcool éthylique.....	+234,3	62,1	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id.	+235,47	67,07	"	J.-B. Hannay.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXXIII, p. 294; 1883.
Id.	+240,6	"	"	O. Strauss.	<i>J. Soc. Ph. Ch. r.</i> , t. XII, p. 207; 1880.
Id.	+243,6	63,34	"	Ramsay et Young.	<i>Phil. Trans.</i> ; 1887.
Id.	"	"	+ 78,26	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Alcool propylique norm.	+254,2	"	+ 97,3	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XV; 1883.
Id.	+258,0	53,26	+ 97,3	Id.	Id. t. XIV; 1882.
Id.	+257,7	50,16	"	Ramsay et Young.	<i>Proc. Roy. Soc.</i>
Alcool isopropylique...	+234,6	53,0	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. r.</i> , t. XIV; 1882.
Alcool butylique norm.	+287,1	"	+117,2	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Alcool isobutylique....	+205,0	48,27	+107,2	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XIV; 1882.
Triméthylcarbinol.....	+234,9	"	+ 83,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Alcool isoamylique.....	+306,6	"	+132,1	Id.	Id.
Alcool allylique.....	+271,9	"	+ 96,0	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XIV; 1882.
Oxyde de méthyle.....	+129,6	"	- 23,6	Id.	Id. t. XV; 1883.
Id.	"	"	- 23,65	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>
Oxyde de méthyléthyle.	+167,7	"	+ 11,2	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XV; 1883.
Éther ordinaire.....	+190,0	36,9	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id.	+196,2	"	"	Avenarius.	<i>Loc. cit.</i>
Id.	+195,5	40,0	"	W. Ramsay.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XXXI, p. 194; 1880.
Id.	+195,5	"	"	O. Strauss.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe</i> , t. XII, p. 207; 1880.
Id.	+194,0	35,65	"	Ramsay et Young.	<i>Proc. Roy. Soc.</i> , t. XL, p. 381; 1886.
Id.	+191,05	"	"	Avenarius (1).	<i>Bull. de l'Ac. de St-Petersb.</i> , t. XXII; 1877.
Id.	+189,5	"	"	Id.	Id.
Id.	+191,8	"	"	B. Galitzine.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XLI; 1890.
Id.	"	"	+ 34,97	Regnault.	<i>Loc. cit.</i>

(1) La température critique de 196°,2 trouvée en 1874 se rapporte, d'après l'auteur, à de l'éther du commerce qualifié « chimiquement pur ». Dans les expériences qui suivirent, ce corps fut soumis à toutes les manipulations nécessaires pour l'avoir véritablement pur; l'échantillon préparé en 1876 donna, pour la température critique, 191°,05; l'éther préparé en 1877 donna 189°,5.

F.24 E. MATHIAS. — REMARQUES SUR LE THÉORÈME DES ÉTATS CORRESPONDANTS.

CORPS.	TEMPÉRATURE critique.	PRESSION critique.	TEMPÉRATURE de'ébullition normale.	EXPÉRIMENTATEURS.	BIBLIOGRAPHIE.
Oxyde d'éthylepropyle .	+233,4 <sup>0</sup>	atm	+ 63,9 <sup>0</sup>	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Oxyde d'éthylalyle . . . .	+245,0	"	+ 67,2	Id.	Id.
Formiate d'éthyle. . . . .	+238,6	"	+ 55,7	Id.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2450; 1882.
Id. . . . .	+230,0	48,7	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id. . . . .	+233,1	49,6	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Formiate de propyle . . . .	+260,8	42,70	"	Id.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Id. . . . .	+267,4	"	+ 85,1	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Formiate d'isoamyle . . . .	+304,6	"	+121,8	Id.	Id.
Acétate de méthyle . . . . .	+229,8	57,6	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id. . . . .	+232,9	47,54	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Id. . . . .	+239,8	"	+ 57,1	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Acétate d'éthyle. . . . .	+256,5	"	+ 75,0	Id.	Id.
Id. . . . .	+239,8	42,6	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id. . . . .	+249,5	39,65	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Acétate de propyle. . . . .	+321,3	34,80	"	Id.	Id.
Id. . . . .	+282,4	"	+100,3	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Acétate de butyle norm.	+305,9	"	+123,7	Id.	Id.
Acétate d'isobutyle. . . . .	+297,8	"	+114,6	Id.	Id.
Id. . . . .	+288,3	31,40	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Propionate de méthyle.	+262,7	"	+ 80,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Id. . . . .	+255,7	39,88	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Propionate d'éthyle . . . .	+280,6	"	+ 98,5	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Propionate de propyle.	+304,8	"	+122,3	Id.	Id.
Propionate d'isobutyle.	+318,7	"	+135,8	Id.	Id.
Butyrate de méthyle . . . .	+278,0	36,02	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Butyrate d'éthyle. . . . .	+292,8	30,24	"	Id.	Id.
Id. . . . .	+304,3	"	+127,7	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Butyrate de propyle. . . .	+326,6	"	+144,3	Id.	Id.
Isobutyrate de méthyle.	+273,6	"	+ 91,7	Id.	Id.
Isobutyrate d'éthyle. . . .	+290,4	"	+108,6	Id.	Id.
Id. . . . .	+280,4	30,13	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Isobutyrate de propyle.	+316,0	"	+133,4	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XV, p. 2460; 1882.
Crotonate d'éthyle. . . . .	+326,0	"	+138,8	Id.	Id. t. XVI, p. 2633; 1883.
Valérianate d'éthyle. . . .	+293,7	31,50	"	A. Nadejdine.	<i>J. d. Soc. Ph. Ch. russe.</i>
Acétone . . . . .	+232,8	52,2	"	W. Sajotchewski.	<i>Loc. cit.</i>
Id. . . . .	+246,1	"	"	Avenarius.	<i>Loc. cit.</i>
Id. . . . .	+234,4	"	"	B. Galitzine.	<i>Wied. Ann.</i> , t. XLI; 1890.
Méthylal. . . . .	+223,6	"	+ 43,0	Br. Pawlewski.	<i>Chem. Ber.</i> , t. XVI, p. 2633; 1883.
Acétal. . . . .	+254,4	"	+104,3	Id.	Id.
Acide acétique. . . . .	+321,5	"	+118,5	Id.	Id.
Acide propionique. . . . .	+339,9	"	+138,5	Id.	Id.

