

E. MATHIAS

Sur la densité critique et le théorème des états correspondants

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 1^{re} série, tome 6, n° 4 (1892), p. M1-M33

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1892_1_6_4_M1_0

© Université Paul Sabatier, 1892, 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/>

SUR

LA DENSITÉ CRITIQUE

ET LE THÉOREME DES ÉTATS CORRESPONDANTS,

PAR M. E. MATHIAS,

Chargé d'un Cours complémentaire à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Si l'on porte en ordonnées les deux sortes de densités d'un corps (liquide et vapeur saturée) et en abscisses les températures, les deux courbes obtenues se raccordent à la température critique; l'ensemble forme une courbe unique, telle que le lieu des milieux des cordes parallèles à l'axe des coordonnées est une *droite*. Ce résultat, annoncé par MM. Cailletet et Mathias ⁽¹⁾, vérifié sur l'acide sulfureux dans un intervalle de 156°, a été confirmé récemment par M. Amagat ⁽²⁾. Mais, sauf pour l'acide sulfureux, la vérification n'a porté que sur des intervalles de température peu étendus (30° à 60°), et l'on peut craindre que le diamètre rectiligne ne soit qu'une *approximation*.

D'autre part, si l'on pose avec M. Van der Waals

$$p = \varepsilon \pi, \quad v = n \varphi, \quad T = 273 + t = m \Theta,$$

l'*isotherme réduite* (1), que l'on déduit de son équation des fluides,

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

montre que, à la limite de l'état liquide (m voisin de zéro), n est voisin de $\frac{1}{3}$ pour l'état liquide, et indéfiniment grand pour la vapeur saturée ⁽³⁾;

⁽¹⁾ CAILLETET et MATHIAS, *Comptes rendus*, t. CII, mai 1886, et t. CIV, juin 1887.

⁽²⁾ AMAGAT, *Comptes rendus*, t. CXIV, février 1892.

⁽³⁾ M. Van der Waals a montré qu'on tire le même résultat de l'équation des fluides de

c'est ce que Ziloff paraît avoir remarqué le premier ⁽¹⁾ sans y avoir, d'ailleurs, non plus que Nadejdin ⁽²⁾, attaché d'importance. Il s'ensuit que la densité d'un liquide doit tendre vers le triple de la densité critique quand on s'éloigne le plus possible de la température critique, et j'ai montré dans un Mémoire antérieur ⁽³⁾ qu'il paraît en être ainsi, *bien que l'équation des fluides de M. Van der Waals, et, par suite, l'isotherme réduite qui en est la conséquence, ne représentent pas du tout l'état liquide pour m voisin de zéro.*

1. Les récentes expériences de M. Sydney Young ⁽⁴⁾ permettent de donner de la *loi du diamètre rectiligne* une démonstration définitive, puisqu'il s'agit des corps les plus divers, au nombre de *douze*, et que les intervalles de températures atteignent 300° et même 325° (*benzine monochlorée*).

J'ai, au moyen des *volumes spécifiques moléculaires* donnés par M. Young, calculé la demi-somme des densités ⁽⁵⁾ pour chaque corps à un grand nombre de températures; puis j'ai déterminé le diamètre par deux points ⁽⁶⁾ et j'ai comparé les ordonnées observées et calculées.

Les Tableaux suivants donnent cette vérification pour les douze corps étudiés par M. Young. Les températures absolues de la première colonne sont relatives à la *benzine monofluorée*; les nombres de chaque couple de lignes horizontales, pour les autres corps, se rapportent à des températures correspondantes. Θ et Δ désignent la température absolue et la densité critiques.

Clausius, moyennant une légère modification dans le changement des variables, et j'ai montré moi-même (*Ann. de Toulouse*, 1891) qu'il en était de même avec une équation plus générale que celle de Clausius.

(1) ZILOFF, *Jour. de la Soc. phys. chim. russe*, t. XIV, p. 169.

(2) NADEJDIN, *Exner's Repertorium*, t. XXIII, p. 713; 1887.

(3) E. MATHIAS, *Ann. de Toulouse*, 1891.

(4) SYDNEY YOUNG, *Phil. Mag.* [5], t. XXXIII, février 1892.

(5) Rapportées à l'eau à 4° ou mieux au gramme. Pour la plupart des corps étudiés par M. S. Young, aux températures correspondantes inférieures à 367°, 3 (*benzine monofluorée*), le volume spécifique moléculaire de la vapeur saturée n'a pas été déterminé. Dans ces conditions, j'ai calculé, d'une façon approchée, la très faible densité de la vapeur saturée par extrapolation.

(6) Il serait préférable de déterminer le diamètre rectiligne par la méthode des moindres carrés et en faisant usage de toutes les expériences : c'eût été trop pénible dans le cas présent.

I.

T.		C ⁶ H ⁶ .	C ⁶ H ⁵ Fl.	C ⁶ H ⁵ Cl.	C ⁶ H ⁵ Br.	C ⁶ H ⁵ I.	CH ³ .COOH.
272,25	{ obs....	0,4500	0,5237	0,5435	0,7255	0,87144	0,5265
	{ calc...	Admis.	0,5218	0,5462	0,7266	Admis.	0,5295
320,25	{ obs....	0,4253	0,4948	0,51616	0,68649	0,82357	0,4992
	{ calc...	0,4256	0,4939	Admis.	Admis.	0,82350	0,4998
367,30	{ obs....	0,4008	0,4677	0,4868	0,6478	0,7768	0,4706
	{ calc...	0,4017	0,4668	0,4868	0,6472	0,7766	0,4708
410,4	{ obs....	0,3785	0,44157	0,4601	0,6119	0,73362	0,44413
	{ calc...	0,3799	Admis.	0,4599	0,6112	Admis.	Admis.
460,4	{ obs....	0,3534	0,4119	0,4286	0,56934	»	0,4142
	{ calc...	0,3545	0,4125	Admis.	Admis.	»	0,4132
519,7	{ obs....	0,32405	0,3776	»	»	»	0,3761
	{ calc...	Admis.	Admis.	»	»	»	Admis.
550,0	{ obs....	0,3092	0,3598	»	»	»	0,3563
	{ calc...	0,3088	0,3601	»	»	»	0,3576
θ = 559,55	{ Δ.....	0,3037	0,3543	0,3661	0,4857	0,5838	0,3514

II.

T.		Sn Cl ⁴ .	C Cl ⁴ .	(C ² H ⁵) ² O.	CH ³ .OH.	C ² H ⁵ .OH.	C ³ H ⁷ .OH.
272,25	{ obs....	1,1199	»	»	»	»	»
	{ calc...	Admis.	»	»	»	»	»
289,3	{ obs....	1,0967	0,80251	»	»	»	0,408
	{ calc...	1,0974	Admis.	»	»	»	0,421
320,25	{ obs....	1,0549	0,7734	»	0,3956	0,3937	0,3960
	{ calc...	1,0566	0,7743	»	0,4046	0,4019	0,4051
410,4	{ obs....	0,93515	0,6895	0,33087	0,3573	0,3559	0,3574
	{ calc...	0,9378	0,6923	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.
460,4	{ obs....	0,8707	0,6457	0,3079	0,3330	0,3309	0,3322
	{ calc...	0,8719	0,6468	0,3083	0,3310	0,3304	0,3309
519,7	{ obs....	0,7938	0,5922	0,2812	0,2994	0,2997	0,29905
	{ calc...	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.
550,0	{ obs....	»	0,5660	0,2659	0,2789	0,2811	0,2817
	{ calc...	»	0,5649	0,2676	0,2836	0,2844	0,2831
θ = 559,55	{ Δ.....	0,7413	0,5558	0,2631	0,2784	0,2793	0,2778

La vérification de la loi du diamètre est pour ainsi dire absolue pour tous les corps étudiés; cependant, les trois alcools méthylique, éthylique et propylique donnent, à la température la plus basse des expériences (voir les Tableaux VII et IX du Mémoire de M. Young), une différence moyenne d'un peu plus de 2 pour 100 entre les nombres observés et cal-

culés ⁽¹⁾; la vérification est parfaite dans un intervalle d'environ 180° à partir de la température critique.

Les physiciens qui se sont occupés récemment de la détermination expérimentale des deux sortes de densités, MM. Battelli, Amagat et Young, ont conclu à l'existence d'une limite commune pour les deux densités à la température critique; d'après la loi du diamètre, il s'ensuit nécessairement que la densité critique est égale à l'ordonnée du diamètre qui correspond à la température critique, comme l'ont indiqué MM. Cailletet et Mathias (mai 1886). Les nombres Δ de la dernière ligne horizontale des deux Tableaux précédents sont donc les *densités critiques* des corps étudiés.

2. Si les équations de Van der Waals ou de Clausius, qui relient l'état liquide à l'état gazeux, étaient rigoureuses, il n'y aurait aucune différence à comparer les deux sortes de densités des corps à des *températures correspondantes* ou à des *pressions correspondantes*; il n'y aurait, en effet, dans $f(p, v, t) = 0$, qu'un simple changement de variables. Mais il n'en est pas ainsi, et, d'après M. S. Young ⁽²⁾, il est nécessaire de comparer les substances différentes, non seulement à des *températures correspondantes*, mais aussi à des *pressions correspondantes*. Il ressort même du travail de ce physicien que, dans cette seconde manière de voir, la comparabilité des corps est plus grande, particulièrement en ce qui concerne la densité de la vapeur saturée.

Je me suis donc proposé de chercher si le diamètre des densités, comparées à des pressions correspondantes, est rectiligne. La *benzine monofluorée* étant toujours le terme de comparaison, j'ai calculé ⁽³⁾ les densités des corps sous des pressions qui correspondent à celles de la vapeur saturée de C^6H^5FI aux températures marquées dans les Tableaux I et II de ce Mémoire. Comme précédemment, j'ai déterminé les diamètres par deux points ⁽⁴⁾. J'ai constaté que ces nouveaux diamètres sont rectilignes dans toute leur longueur, sauf pour les alcools, et qu'ils sont nettement différents des précédents quoique souvent très voisins d'eux. D'après la manière

⁽¹⁾ L'eau présente également le cas d'un diamètre curviligne.

⁽²⁾ S. YOUNG, *loco citato*, p. 155.

⁽³⁾ D'après les Tableaux VI et VIII du Mémoire de M. Young.

⁽⁴⁾ Ces deux points correspondent à deux pressions de la *benzine monofluorée*, et le Tableau IV du Mémoire de M. S. Young me donnait les points d'ébullition des corps sous les pressions correspondantes; le diamètre était ainsi déterminé en fonction de la température.

même dont le calcul du diamètre relatif aux pressions correspondantes est fait, il est évident que, pour la *benzine monofluorée*, les deux sortes de diamètres coïncident. L'ordonnée du diamètre de seconde espèce correspondant à la pression critique fournit une nouvelle valeur de la densité critique Δ . Si cette quantité physique est bien déterminée, les deux valeurs de Δ doivent coïncider; c'est ce qui se vérifie de la façon la plus remarquable. La moyenne de ces deux valeurs fournit donc, à un très haut degré d'approximation, la valeur de la densité critique.

Dans les Tableaux suivants, π et Δ désignent la pression et la densité critiques.

III.

P.		C ⁶ H ⁶ .	C ⁶ H ⁵ Cl.	C ⁶ H ⁵ Br.	C ⁶ H ⁵ I.	CH ³ . CO OH.	Sn Cl ⁴ .
20 ^{mm}	obs. . . .	0,4502	0,5453	0,72515	0,87091	0,5174	1,1162
	calc . . .	Admis.	0,5462	0,7267	Admis.	Admis.	Admis.
200	obs. . . .	0,4270	0,51642	0,68702	0,8242	0,4886	1,0526
	calc . . .	0,4263	Admis.	Admis.	0,8238	0,4874	1,0536
3000	obs. . . .	0,3799	0,4599	0,6115	0,73344	0,4344	0,9335
	calc . . .	0,3803	0,4597	0,6108	Admis.	0,4332	0,9362
8000	obs. . . .	0,3544	0,42860	0,65959	»	0,4067	0,8702
	calc . . .	0,3549	Admis.	Admis.	»	0,4051	0,8714
20000	obs. . . .	0,3245	»	»	»	0,3735	0,7940
	calc . . .	Admis.	»	»	»	Admis.	Admis.
30000	obs. . . .	0,3092	»	»	»	0,35605	»
	calc . . .	0,3090	»	»	»	0,3572	»
$\pi = 33912$	Δ	0,3040	0,3670	0,4863	0,5849	0,3519	0,7415

IV.

P.		C Cl ⁴ .	(C ² H ⁵) ² O.	CH ³ . OH.	C ² H ⁵ . OH.	C ² H ⁵ . OH.
20 ^{mm}	obs. . . .	»	»	»	0,3978	0,3993
	calc . . .	»	»	»	0,4106	0,4109
50	obs. . . .	0,80865	»	0,3965	0,3913	9,3930
	calc . . .	Admis.	»	0,4097	0,4017	0,4025
200	obs. . . .	0,77985	»	0,3845	0,3795	0,3814
	calc . . .	0,7808	»	0,3929	0,3860	0,3872
400	obs. . . .	0,7622	0,36188	0,3768	0,3725	0,3745
	calc . . .	0,7632	0,36228	0,3830	0,3770	0,3785
3000	obs. . . .	0,6938	0,32994	0,3465	0,3435	0,34595
	calc . . .	0,6963	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.
8000	obs. . . .	0,6406	0,3074	0,3245	0,3218	0,3237
	calc . . .	0,6395	0,3077	0,3225	0,3212	0,3230
20000	obs. . . .	0,59356	0,28152	0,2957	0,2954	0,2963
	calc . . .	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.	Admis.
30000	obs. . . .	0,5662	0,26605	0,2779	0,2795	0,28025
	calc . . .	0,5648	0,2676	0,2811	0,2822	0,2820
$\pi = 33912$	Δ	0,5557	0,26315	0,2767	0,2780	0,2777

3. *Propriétés de la densité critique.* — I. Les expériences de M. Young fournissent une très belle vérification de la règle du *tiers de la densité*, comme le montre ce Tableau, dans lequel les densités critiques Δ sont les moyennes des nombres obtenus par les deux sortes de diamètres :

Corps.	Δ .	Tiers de la densité à t° .	t° .
C^6H^6	0,3038	0,3000	0°
C^6H^5Fl	0,3543	0,3491	— 0,75
C^6H^5Cl	0,3665	0,3635	+ 35
C^6H^5Br	0,4860	0,4836	+ 53
C^6H^5I	0,5843	0,5808	+ 77,8
$CH^3.OH$	0,2775	0,274	0
$C^2H^5.OH$	0,2786	0,269	0
$C^3H^7.OH$	0,2777	0,2733	0
$(C^2H^5)^2O$	0,2631	0,2453	0
$CH^3.CO.OH$	0,3516	0,3510	+ 16,3
CCl^4	0,5557	0,5440	0
$SnCl^4$	0,7414	0,7465	+ 14,9

Pour les trois alcools et l'éther, la densité du liquide n'est pas prise assez loin de la température critique pour que la vérification précise de la règle du *tiers de la densité* soit possible. Nous verrons, dans la suite de ce travail, une formule très simple qui s'applique à ce cas et permet le calcul très approché de la densité critique.

Le tiers de la densité du chlorure d'étain liquide, à basse température, est nettement plus grand que sa densité critique, contrairement à ce qui arrive pour les autres corps du Tableau précédent. Nous utiliserons cette remarque.

II. La méthode des deux diamètres, appliquée aux trois premiers alcools, donne pour leurs densités critiques *six* valeurs qui ne diffèrent de leur moyenne générale 0,2780 que de quantités très inférieures aux erreurs d'observation. Par suite, il est permis de conclure que les trois alcools ont *même densité critique*. Ce résultat se généralise de la façon la plus remarquable, et l'on peut dire que : *tous les alcools saturés, homologues de l'alcool méthylique, ont même densité critique, qu'ils soient normaux, primaires, secondaires ou tertiaires*.

Le Tableau suivant démontre cette proposition de la manière la plus nette pour *vingt et un* homologues supérieurs de l'alcool éthylique (¹).

(¹) La densité des liquides, telle qu'elle s'introduit dans les équations de la Thermodynamique, est *la densité* du liquide sous la pression de la vapeur saturée. Dans ces conditions,

Alcools en C ⁿ .	n.	Ordre de l'alcool.	Densité à t°.	t°.	Δ.
Alcool isopropylique*.....	3	Secondaire.	0,791	+ 15°	0,276
Alcool butylique normal*.....	4	Primaire.	0,8135	+ 22	0,276
Alcool isobutylique*.....	4	Primaire.	0,802	+ 19	0,275
Alcool butylique secondaire.....	4	Secondaire.	0,827	0	0,276
Triméthylcarbinol*.....	4	Tertiaire.	0,7788	+ 30	0,277
Alcool amylique normal.....	5	Primaire.	0,830	»	0,277
Alcool amylique de fermentation.	5	Id.	0,826	0	0,275
Méthylpropylcarbinol.....	5	Id.	0,824	0	0,275
Méthylisopropylcarbinol.....	5	Id.	0,827	+ 17	0,276
Alcool hexylique normal.....	6	Id.	0,833	0	0,278
Méthylbutylcarbinol.....	6	Id.	0,8227	0	0,274
Éthylpropylcarbinol.....	6	Id.	0,8343	0	0,278
Alcool pinacolique.....	6	Secondaire.	0,8347	0	0,278
Alcool heptylique normal.....	7	Primaire.	0,830	+ 16	0,277
Isoamylméthylcarbinol.....	7	Secondaire.	0,8185	+ 17,5	0,273
Dipropylcarbinol.....	7	Id.	0,814	+ 25	0,271
Diisopropylcarbinol.....	7	Id.	0,8323	+ 17	0,277
Alcool octylique de l'Héracleum.	8	Primaire.	0,830	+ 16	0,277
Alcool octylique de Bouis.....	8	Secondaire.	0,823	+ 17	0,274
Hydrate d'octylène.....	8	Id.	0,811	0	0,270
Alcool undécylique.....	11	Id.	0,826	+ 19	0,275

Pour les alcools qui ne sont pas marqués d'un astérisque, la densité critique Δ a été calculée en prenant le tiers de la densité à la température la plus basse possible. Pour les autres, dont la température critique est connue, Δ a été calculée à l'aide de la formule (2)

$$(2) \quad \Delta = \frac{\delta}{2(2-m)},$$

L'état liquide est parfaitement défini par la température *seule*, abstraction faite du cas où le liquide est dans un tube capillaire.

Au contraire, la densité des liquides ordinaires, qui se trouve dans tous les Traités de Physique et de Chimie, et dont je me suis servi pour calculer d'une manière approchée la densité critique, est la densité du liquide *pris sous la pression de l'atmosphère*. Or, en général, la pression de vapeur saturée des liquides ordinaires est beaucoup plus faible que la pression atmosphérique; il s'ensuit que la plupart des liquides étudiés en Physique sont des *liquides comprimés*. Cette remarque s'applique d'ailleurs à l'eau, dont le maximum de densité *réel* est plus élevé de quelques millièmes de degré que le maximum *apparent* fixé en général à + 4°. Aujourd'hui que le gramme est *défini* par le kilogramme des Archives, ou plutôt par la copie qui en a été faite par le Bureau international des Poids et Mesures, la remarque précédente n'a pas d'application. Si, comme autrefois, l'unité de poids était définie par le poids de 1^{cc} d'eau à son maximum de densité, il serait *rationnel* de compléter la définition et d'ajouter que l'eau est prise *sous la pression de sa vapeur saturée*. L'unité de poids serait ainsi abaissée d'environ $\frac{1}{20000}$, et les densités des liquides ordinaires, *ramenées à la pression de la vapeur saturée*, devraient subir une double correction du même ordre de grandeur.

dans laquelle δ est la densité du liquide à t^0 , définie par $273 + t = m\Theta$. La formule (2) sera démontrée plus loin.

La signification physique de la loi démontrée par le Tableau précédent est très simple; en effet, d'après la règle du *tiers de la densité*, il s'ensuit que les alcools saturés, pour des températures de plus en plus basses, doivent avoir des densités de liquide sensiblement identiques, ce que l'expérience vérifie.

L'observation précédente ne s'étend pas à toutes les séries homologues; il semble au contraire qu'elle constitue un cas très particulier. Si l'on considère, en effet, la série des éthers simples bromés dérivés des alcools saturés, on trouve que, depuis le bromure de méthyle jusqu'au bromure d'heptyle, la densité du liquide (prise à la température la plus basse) et, par suite, la densité critique, diminuent très régulièrement et très rapidement, alors que le poids de la molécule augmente. Il en est de même dans la série homologue des acides gras saturés, bien que la loi de décroissement soit moins rapide (*vair* la fin de ce travail).

4. *Propriétés des diamètres.* — I. Dans ce qui suit, je m'occuperai exclusivement des diamètres relatifs aux températures correspondantes.

Soient :

γ l'ordonnée d'un diamètre,

α son coefficient angulaire,

$T = m\Theta$ la température absolue,

Δ la densité critique,

on a

$$\gamma = \Delta - \alpha(\Theta - T) = \Delta - \alpha\Theta(1 - m),$$

d'où

$$(3) \quad \gamma = \Delta[1 + a(1 - m)]$$

en posant

$$(4) \quad a = -\frac{\alpha\Theta}{\Delta}.$$

Or j'ai montré dans un travail précédent ⁽¹⁾, et les nombres de M. S. Young vérifient également que, dans un intervalle d'environ 60° au-dessous de la température critique, les deux sortes de densités obéissent au

⁽¹⁾ E. MATHIAS, *Ann. de Toulouse*, 1891.

théorème des états correspondants ⁽¹⁾; les diamètres rectilignes doivent donc aussi lui obéir, au moins dans les mêmes limites.

Pour qu'il en soit ainsi, il est nécessaire et suffisant que, dans l'équation (3), a soit une constante. Dans le Tableau suivant, je donne ce coefficient calculé d'après les expériences très précises de M. S. Young :

Corps.	Expérimentateurs.	a .	Corps.	Expérimentateurs.	a .
C ⁶ H ⁶	S. Young.	0,9359	(C ² H ⁵) ² O	S. Young.	0,9600
C ⁶ H ⁵ Fl	Id.	0,9165	CH ³ . CO OH	Id.	0,9647
C ⁶ H ⁵ Cl	Id.	0,9557	Sn Cl ⁴	Id.	0,9945
C ⁶ H ⁵ Br	Id.	0,9639	C Cl ⁴	Id.	0,9181
C ⁶ H ⁵ I	Id.	0,9572			

Moyenne générale : $a = 0,9518$.

Excepté la benzine monofluorée, le chlorure d'étain et le tétrachlorure de carbone, la concordance des valeurs de a est très remarquable. Par suite, le théorème de M. Van der Waals s'applique aux diamètres précédents dont l'équation est alors sensiblement

$$(3') \quad \gamma = \Delta[1 + 0,950(1 - m)].$$

La différence de 3 pour 100 par rapport à la moyenne donnée par la benzine monofluorée et le tétrachlorure de carbone n'a que peu d'influence. En effet, à 200° de la température critique, pour ces corps, $(1 - m)$ est sensiblement égal à $\frac{1}{3}$ et l'erreur sur γ n'est que de $\frac{1}{130}$.

Quant au chlorure d'étain, il établit la transition entre le *groupe* de corps précédent et le suivant.

Le calcul de a , fait pour la partie rectiligne du diamètre des trois premiers alcools et pour l'acide sulfureux, donne le résultat suivant :

Corps.	Expérimentateurs.	a .	Corps.	Expérimentateurs.	a .
CH ³ . OH	S. Young.	1,0575	C ³ H ⁷ . OH	S. Young.	1,0673
C ² H ⁵ . OH	Id.	1,0234	SO ²	Cailletet et Mathias.	1,0534

Moyenne générale : $a = 1,050$.

Ce Tableau montre que les diamètres des trois alcools et de l'acide sul-

(1) D'après les expériences de M. S. Young, ce théorème est particulièrement exact pour les densités de liquides.

gazeux obéissent au théorème de M. Van der Waals, car a est sensiblement constant.

Dans aucun de ces *groupes* ne se rangerait l'acide carbonique, d'après les nombres de MM. Cailletet et Mathias entre -34° et $+20^{\circ}$, et d'après ceux de M. Amagat entre 0° et $+31^{\circ}35$. En particulier, le diamètre calculé d'après les nombres de M. Amagat donne $a = 0,858$, la densité critique étant $0,464$. L'acide chlorhydrique présente un cas analogue, mais avec a sensiblement plus grand que *un*. Il semble donc que la constante a puisse prendre, oscillant autour de l'unité, toute une série de valeurs différentes; mais il est commode, au point de vue des états correspondants, de ranger les corps en *groupes*, caractérisés par des valeurs de a nettement différentes, ce coefficient restant sensiblement constant pour tous les corps d'un même *groupe*.

II. Le coefficient angulaire d'un diamètre rectiligne, exprimé en fonction de la température centigrade t° est, d'après l'équation (4),

$$(5) \quad \alpha = -a \frac{\Delta}{\Theta}.$$

Il est donc négatif ⁽¹⁾ et, dans chaque groupe de corps où le théorème des états correspondants s'applique (a constant), *le coefficient angulaire du diamètre est proportionnel à la densité critique et en raison inverse de la température critique absolue*.

Les diamètres les plus inclinés sont donc ceux pour lesquels Θ est petit et Δ grand (cas de l'oxygène); les moins inclinés sont ceux des corps à température critique élevée et à densité critique faible (cas de l'éther et de la benzine).

Cela donne une indication sur la rapidité de la variation des deux sortes de densités, cette variation étant, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à l'inclinaison du diamètre sur l'axe des abscisses.

Voici, à titre de renseignement, les coefficients angulaires des diamètres pour les corps étudiés par M. S. Young :

(1) Par suite, dans le même intervalle de températures, la variation absolue de la densité du liquide est toujours plus grande que celle de la vapeur saturée.

Corps.	α .		Corps.	α .
C ⁶ H ⁶	— 0,000493		CH ³ .OH.....	— 0,000574
C ⁶ H ⁵ Fl.....	— 0,000581		C ² H ⁵ .OH.....	— 0,000554
C ⁶ H ⁵ Cl.....	— 0,000553		C ³ H ⁷ .OH.....	— 0,000552
C ⁶ H ⁵ Br.....	— 0,000699		(C ² H ⁵) ² O.....	— 0,000540
C ⁶ H ⁵ I.....	— 0,000775		CH ³ .CO.OH...	— 0,000582
CCl ⁴	— 0,000890		SnCl ⁴	— 0,001246

Dans le groupe des alcools, α et Δ sont constants; la formule (5) montre, par suite, que le coefficient angulaire des alcools doit diminuer régulièrement à mesure que la température s'élève, c'est-à-dire à mesure que la molécule devient plus lourde. C'est ce que ce Tableau permet de vérifier.

III. *Application du diamètre à l'obtention de formules précises pour la densité de liquide.* — Soient δ et δ' les densités du liquide et de la vapeur saturée, et γ l'ordonnée du diamètre à la même température. On a

$$\delta = 2\gamma - \delta'.$$

Or, comme je l'ai montré antérieurement, la densité de vapeur saturée δ' est représentée parfaitement entre $m = 0,8$ et $m = 1 - \varepsilon$ par la formule empirique

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

On connaît, d'autre part, l'équation du diamètre rectiligne. La formule précédente doit donc donner très exactement la densité du liquide, même pour $m < 0,8$. En effet, dans ces conditions, γ est exact et δ' est trop faible; mais, si l'erreur relative sur δ' est de quelques centièmes, l'erreur absolue est négligeable devant la densité δ du liquide. Appliquons, à titre d'exemple, au tétrachlorure de carbone, d'après les données des expériences de M. S. Young,

$$\gamma = 0,5558 + 0,5094(1 - m),$$

$$\delta' = 1,46(1 - m - 1,124\sqrt{1 - m} + 0,579^2),$$

d'où

$$\delta = 0,6222 - 0,4412(1 - m) + 1,641\sqrt{1 - m}.$$

T.	<i>m.</i>	δ observé.	δ calculé.
407,9	0,7334	1,3565	1,3518
421,2	0,7574	1,3259	1,3235
450,05	0,8092	1,2549	1,2549
457,6	0,8228	1,2344	1,2347
470,7	0,8464	1,1958	1,1976
482,0	0,8667	1,1600	1,1626
496,65	0,8930	1,1096	1,1117
516,55	0,9288	1,0288	1,0287
532,75	0,9579	0,9425	0,9403
541,2	0,9731	0,8814	0,8795
546,65	0,9829	0,8336	0,8291
551,5	0,9919	0,7806	0,7648

La méthode du diamètre fournit ainsi une formule qui s'applique dans un intervalle de 150° au-dessous de la température critique (556°,15). La densité prise à la température de 551°,5 est nettement trop forte; la même remarque peut être faite sur tous les corps étudiés par M. Young aux températures qui correspondent à 551°,5.

IV. *Liquides possédant un diamètre rectiligne.* — Soit un corps admettant un diamètre rectiligne jusqu'à la solidification, et passant à l'état solide sans présenter les états pâteux. Soit X la température absolue de fusion ou de solidification (suivant les cas). Appelons $(3+f)\Delta$ la valeur limite qu'atteint la densité δ du liquide à la température $X = x\Theta$ (¹); la densité de vapeur saturée est sensiblement nulle, et l'ordonnée y du diamètre égale $\frac{\delta}{2}$. Portons cette valeur dans l'équation (3) du diamètre rectiligne; m devient x , et l'on tire

$$x = 1 - \frac{1+f}{2\alpha},$$

ou sensiblement

$$(6) \quad x = \frac{1-f}{2},$$

puisque α est généralement voisin de un .

Si l'on connaît la température de fusion ou de solidification et la température critique, x est connu, et l'équation (6) permet de calculer f au

(¹) Si $f=0$, la limite de la densité δ du liquide est bien 3Δ , comme le veulent les *isothermes réduites* des différentes équations des fluides (de Van der Waals, de Clausius, etc.).

moyen de nombres tirés de l'expérience. On a alors

$$(6)' \quad f = 1 - 2x.$$

Pour $x < \frac{1}{2}$, f est positif.
 Pour $x = \frac{1}{2}$, f est nul.
 Pour $x > \frac{1}{2}$, f est négatif.

Donc, selon la valeur de x , la valeur limite de la densité δ du liquide peut être supérieure, égale ou inférieure au triple de la densité critique Δ .

Dans la majorité des cas, x est inférieur à $\frac{1}{2}$, et très souvent supérieur ou égal à 0,45; f est donc très souvent compris entre 0 et +0,10.

Plus exactement, f est donné par la formule

$$(6)'' \quad f = (2a - 1) - 2ax = 2a(1 - x) - 1.$$

Mais cela ne change rien d'essentiel aux conclusions tirées de l'équation (6); la valeur $\frac{1}{2}$ que l'on comparait à x est simplement remplacée par l'expression

$$1 - \frac{1}{2a}.$$

Pour $a = 0,95$, x variant de 0,474 à 0,45, f varie de 0 à +0,045.

Pour $a = 1,05$, x variant de 0,524 à 0,45, f varie de 0 à +0,155.

Proposons-nous de calculer f pour un certain nombre de corps; à cause de la perturbation qui affecte le diamètre rectiligne au voisinage de la fusion ou de la solidification, et que nous avons négligée, les valeurs obtenues pour f seront simplement approchées.

1° Cas où a est connu.

Corps.	θ .	a .	Température absolue		x .	f .
			de solidification.	de fusion.		
C ⁶ H ⁶	561,5	0,9359	» ^o	276 ^o	0,4915	-0,048
C ⁶ H ⁵ F	559,55	0,9165	»	272,2	0,4865	-0,039
C ⁶ H ⁵ Cl	633,0	0,9557	»	233	0,3681	+0,208
C ⁶ H ⁵ Br	670,0	0,9639	<253	»	<0,3776	>+0,200
C ⁶ H ⁵ I	721,0	0,9572	<255	»	<0,3526	>+0,237
CCl ⁴	556,15	0,9181	248,3	»	0,4464	+0,016
SnCl ⁴	591,7	0,9945	<287,9	»	<0,4865	>+0,021
(C ² H ⁵) ² O	467,4	0,9600	242	»	0,5177	-0,074
CH ³ .COOH	594,6	0,9647	289,2	289,2	0,4864	-0,009
CO ²	304,0	0,858	»	216	0,7105	-0,503
SO ²	429,0	1,0534	197	»	0,4592	+0,139

2° Cas où l'on suppose $a = 1$.

Corps.	Θ .	Température absolue		x .	f .
		de solidification.	de fusion.		
Azote	127	58	»	0,4567	+0,087
Hypoazotide	444,2	264	»	0,5943	-0,189
Acide chlorhydrique ..	324,2	163	»	0,5028	-0,006
Acide sulfhydrique ...	373,2	187,4	»	0,5021	-0,004
Cyanogène	397,0	»	238,6	0,6010	-0,202
Protoxyde d'azote	309,4	»	174	0,5624	-0,125
Sulfure de carbone ...	550	»	163	0,2964	+0,407
Chloroforme	537	»	203	0,3780	+0,244
Triméthylcarbonal	507,9	»	298	0,5867	-0,173

Ces Tableaux donnent la signification exacte de la règle du *tiers de la densité*; ils montrent qu'elle n'est qu'une relation approchée et qu'elle donne, pour la densité critique, des valeurs tantôt par défaut (cas de l'acide carbonique) et tantôt par excès (cas du chlorure d'étain) (1). Dans ce dernier cas, probablement le plus fréquent, l'erreur commise sur Δ pourrait être notable si l'on se servait de la densité δ du liquide à la température de fusion ou de solidification. Le plus souvent, le point de fusion n'a pas été déterminé, ni la densité correspondante non plus, et l'on ne possède que des valeurs de δ se rapportant à des températures sensiblement plus hautes : alors la relation $\Delta = \frac{\delta}{3}$ est beaucoup plus approchée.

V. *Liquides ne possédant pas de diamètre rectiligne*. — Nous avons vu que c'était le cas des trois alcools méthylique, éthylique et propylique, dont le diamètre est curviligne dans une très grande partie de sa longueur. C'est également le cas de l'eau. Aucune règle ne permet actuellement de prévoir si un corps a ou non un diamètre rectiligne.

5. *Calcul rapide de la densité critique*. — La considération du diamètre rectiligne permet de démontrer très simplement la formule (2), qui nous a déjà servi pour calculer la densité critique, connaissant Θ et une

(1) Les *isothermes réduites* provenant des équations de Van der Waals, ou de Clausius, ou même de l'équation plus générale que j'ai signalée (*Ann. de Toulouse*, 1891) ne peuvent faire prévoir ce résultat. En effet, pour $n = \frac{1}{3}$, elles donnent toutes $m = 0$ au lieu de m voisin de $\frac{1}{2}$ que donne l'expérience. De plus, pour $n < \frac{1}{3}$ ou $\delta > 3\Delta$, on aurait $m < 0$, ce qui est absurde. Cela montre que les diverses équations des fluides ne représentent plus du tout l'état liquide au voisinage de la solidification.

valeur δ de la densité du liquide telle que la densité de vapeur saturée ne soit pas sensible ($m \leq 0,7$) ⁽¹⁾.

Dans ces conditions, on a, à un assez haut degré d'approximation, $\delta = 2\gamma$. Remplaçons l'ordonnée γ du diamètre rectiligne par sa valeur tirée de (3), il vient

$$\delta = 2\Delta[1 + a(1 - m)],$$

d'où

$$\Delta = \frac{\delta}{2[1 + a(1 - m)]}.$$

Remplaçons a par l'unité, il vient alors la formule approchée (2)

$$(2) \quad \Delta = \frac{\delta}{2(2 - m)}.$$

Cette formule provient, comme on le voit, des deux résultats les plus importants de l'étude expérimentale des densités (diamètre rectiligne et a voisin de un); on peut donc accorder une grande confiance aux résultats qu'elle fournit (*voir* le Tableau final).

Il est facile de se rendre compte du degré d'approximation de cette formule. Les valeurs bien connues de a oscillent généralement entre 0,95 et 1,05. En prenant $a = 1$, on commet sur a une erreur moyenne de 0,05. Pour $1 - m = 0,2$ l'erreur sur $a(1 - m)$ n'est que de 0,01, et l'erreur sur Δ est de $\frac{1}{120}$. Pour $1 - m = 0,4$ l'erreur sur $a(1 - m)$ est 0,02 et l'erreur possible sur Δ est $\frac{1}{70}$. L'erreur provenant de a est donc d'autant plus grande que m est plus petit, c'est-à-dire la température plus basse. L'erreur, toujours par défaut, provenant de la densité δ' de la vapeur saturée est de même signe que la précédente si $a < 1$, de signe contraire si $a > 1$.

La formule (2) donnera donc des résultats particulièrement bons dans ce dernier cas. Au moyen des densités δ prises à différentes températures, on devra obtenir des valeurs de Δ presque rigoureusement constantes. Malheureusement la compensation des erreurs est imparfaite; si l'on calcule Δ en prenant des valeurs de δ à température croissante, l'erreur négative provenant de la vapeur saturée croît rapidement, l'erreur positive provenant de a décroît au contraire; les valeurs de Δ décroissent lorsque

(1) Pour $m = 0,70$, la densité de vapeur saturée δ' est généralement voisine du centième de la densité du liquide δ .

m croît. C'est ce que montre le Tableau suivant, dans lequel la formule est appliquée à l'acide sulfureux :

δ .	t° .	m .	$\frac{\delta}{2(2-m)}$.
1,5128	-30	0,5664	0,527
1,4340	0	0,6363	0,526
1,4066	+10	0,6597	0,525
1,3792	+20	0,6830	0,524
1,3505	+30	0,7063	0,522

Le nombre 0,522 donné par la densité à + 30 est le plus rapproché de la densité critique exacte 0,520; cela tient à ce que les erreurs de signes contraires sont sensiblement égales, leur valeur absolue étant voisine de $\frac{1}{100}$.

Dans le cas où $\alpha < 1$, les deux erreurs par défaut s'ajoutent, et pour $m = 0,70$ leur somme peut atteindre et dépasser un peu 2 pour 100. Il faut alors, ou bien calculer Δ à température basse ($m \leq 0,60$ par exemple), auquel cas la densité de vapeur saturée δ' est absolument négligeable, mais où l'erreur provenant de α est grande, ou bien calculer Δ à température plus élevée en tenant compte de δ' , la formule (2) devenant

$$\Delta = \frac{\delta + \delta'}{2(2-m)}.$$

Lorsqu'on veut employer la densité de liquide prise à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique (¹), il faut absolument employer la formule précédente, dont on pourra pousser l'application jusqu'à $m = 0,75$ environ. Dans ce cas, la pression étant faible, on calculera aisément δ' par l'application de la loi de Mariotte et de la loi de Gay-Lussac. Pour $m > 0,75$, le calcul approché de δ' devient trop incertain.

La formule (2), dans les conditions où elle est applicable, est très supérieure, à peine est-il besoin de le dire, à la règle du tiers de la densité dont elle est une généralisation (elle la redonne pour $m = 0,5$); c'est ce que montre le Tableau suivant (²) :

(¹) Pratiquement c'est, parmi les densités δ que l'on peut employer, celle qui correspond à la température la plus élevée; quand on a pris des densités de liquides à température plus haute, c'est que la densité de vapeur saturée δ' a été étudiée expérimentalement; alors Δ est déterminé par la méthode du diamètre et la formule (2) est inutile.

(²) Qui n'est autre qu'un Tableau tiré de mon précédent Mémoire (*Ann. de Toulouse*, 1891), complété par la formule (2), mais d'où l'on a retiré l'éthylène et l'acide chlorhydrique auxquels cette formule ne peut s'appliquer, vu que la densité de vapeur saturée correspondant à la densité du liquide n'est pas négligeable.

Corps.	δ .	t° .	$\frac{\delta}{3}$.	$\frac{\delta}{2(2-m)}$.	Δ .
CO ²	1,057	— 34°	0,352	0,460	0,460
Az ² O.....	1,003	— 20,6	0,334	0,423	0,410
SO ²	1,5128	— 30	0,504	0,527	0,520
(C ² H ³) ² O.....	0,736	0	0,245	0,259	0,260
Az.....	0,866	— 202	0,289	0,299	0,299
CH ⁴	0,415	— 164	0,138	0,145	0,143
AzH ³	0,6138	+ 16,5	0,204	0,2394	0,2387
O.....	1,0883	— 169,5	0,363	0,408	0,405

Il suffit donc de connaître *une* valeur δ de la densité de liquide et la température critique pour avoir, par cela même, une valeur très approchée de la densité critique (¹).

Comme cela se rencontre dans un très grand nombre de cas, on voit qu'il est dès lors possible de calculer Δ pour la plupart des corps et de faire entrer cette quantité physique dans un Tableau des constantes critiques du genre de celui qui est inséré, depuis 1891, dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*, ou dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse* (1891).

La formule (2) donne lieu à une construction graphique extrêmement simple.

Soit M (*fig. 1*) le point représentatif de la densité de liquide δ lorsque l'abscisse est m . Joignons le milieu D de MP au point A dont l'abscisse est $m = 2$; AD est le diamètre et l'ordonnée BC correspondant à $m = 1$ est la densité critique Δ , au degré d'approximation de la formule, bien entendu. La construction reste la même si l'on veut tenir compte de la densité δ' de la vapeur saturée qui correspond à δ (²).

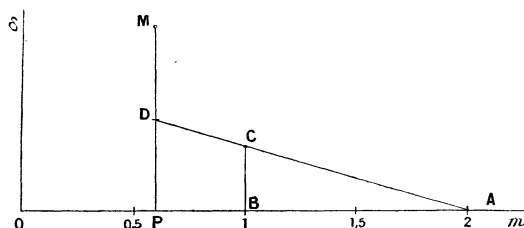
(¹) La formule (2) a été démontrée dans l'hypothèse d'un diamètre rectiligne; peut-on l'appliquer à un corps comme l'alcool éthylique dont le diamètre est curviligne pour $m > 0,50$? Dans ce cas, même en employant la formule (2) complétée par la vapeur saturée, le numérateur de Δ est nettement *très petit*. On doit donc s'attendre à avoir des valeurs de Δ approchées par défaut.

L'alcool éthylique donne ainsi..... $\Delta = 0,2743$, au lieu de 0,2780, avec $\delta = 0,807$ à 0°
 L'alcool propylique donne $\Delta = 0,2761$ » 0,2780 » $\delta = 0,813$ à +10°
 Cependant l'alcool méthylique donne.. $\Delta = 0,2799$ » 0,2780 » $\delta = 0,822$ à 0°

(²) On pourrait se proposer d'utiliser la formule (2) pour calculer la température critique

Aux deux moyens précédents de calculer Δ , connaissant Θ et δ , on doit

Fig. 1.



ajouter celui qui repose sur la formule empirique

$$\delta = A(m - 0,569 + 1,66\sqrt{1-m}),$$

pour laquelle je renvoie à mon Mémoire précédent (*Annales de Toulouse*, 1891). Les densités de liquides tirées du Mémoire de M. S. Young, à l'exception des alcools, la vérifient très bien lorsqu'on donne à la constante A des valeurs convenables qui se trouvent être rigoureusement proportionnelles aux densités critiques, comme le veut le théorème des *états correspondants* :

C^6H^6	$\frac{A}{\Delta} = \frac{0,709}{0,3037} = 2,334$	$C Cl^3$	$\frac{A}{\Delta} = \frac{1,294}{0,5558} = 2,328$
C^6H^5Fl	$= \frac{0,827}{0,3543} = 2,334$	$(C^2H^5)^2O$	$= \frac{0,616}{0,2631} = 2,341$
$CH^3.CO OH$	$= \frac{0,836}{0,3514} = 2,378$	$Sn Cl^4$	$= \frac{1,740}{0,7413} = 2,347$

$$\text{Valeur moyenne : } \frac{A}{\Delta} = 2,345.$$

On a en moyenne

$$\delta = 2,345\Delta(m - 0,569 + 1,66\sqrt{1-m}).$$

d'un corps connaissant *deux* densités de liquide δ et δ_1 aux températures T et T₁. On trouve alors

$$\Theta = \frac{1}{2} \frac{\delta T_1 - \delta_1 T}{\delta - \delta_1};$$

Θ est donné par le quotient de deux quantités très petites sur lesquelles les erreurs d'expérience ont une influence énorme. Θ est très mal déterminé.

Connaissant δ et m , cette formule, pour m compris entre 0,8 et $1 - \varepsilon$, fera, en général, connaître Δ à moins de $\frac{1}{100}$; par suite, elle complète la formule (2) qui s'applique aux valeurs de m inférieures à 0,75 (1).

Aux méthodes de calcul précédentes, il convient de joindre le théorème des *états correspondants*, dont l'emploi est précisé par ce qui suit, et la formule de M. Ph.-A. Guye (2)

$$(7) \quad 1146 \frac{\Delta \cdot \Theta}{\pi (1070 + \Theta)} = \frac{M}{28,87},$$

dans laquelle M est le poids moléculaire, Δ , Θ , π la densité, la température absolue et la pression critiques.

Cette formule a l'inconvénient d'introduire dans le calcul de Δ un trop grand nombre de quantités : Θ , π , M , de sorte que les erreurs commises sur chacune d'elles s'ajoutent dans le calcul de Δ . Comparons les résultats qu'elle donne aux résultats si précis de la méthode des diamètres; les corps considérés sont ceux qui ont été étudiés par M. S. Young; M , Θ et π sont tirés de ses expériences.

Corps.	M.	Θ .	π .	Δ (Guye).	Δ (diamètre).
C ⁶ H ⁶	77,84	561,5 ^o	47,89 ^{atm}	0,3279	0,3038
C ⁶ H ⁵ Fl.....	95,8	559,55	44,62	0,3768	0,3543
C ⁶ H ⁵ Cl.....	112,2	633,0	44,62	0,4077	0,3665
C ⁶ H ⁵ Br.....	156,6	670,0	44,62	0,5493	0,4860
C ⁶ H ⁵ I.....	203,4	721,0	44,62	0,6824	0,5843
C Cl ⁴	153,45	556,15	44,97	0,6207	0,5557
Sn Cl ⁴	259,3	591,7	36,95	0,8145	0,7414
(C ² H ³) ² O.....	73,84	467,4	35,60	0,2613	0,2631
CH ³ .OH.....	31,93	513,0	78,63	0,2345	0,2775
C ² H ⁵ .OH.....	45,90	516,0	62,96	0,2689	0,2786
C ³ H ⁷ .OH.....	59,87	536,7	50,16	0,2719	0,2777
CH ³ .CO OH.....	59,86	594,6	57,10	0,2897	0,3516

(1) Il suffit également de connaître une valeur de la densité de vapeur saturée δ' et la valeur de m correspondante (m compris entre 0,85 et $1 - \varepsilon$) pour qu'il soit possible de calculer Δ par la formule connue

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

Malheureusement, le rapport $\frac{A'}{\Delta}$, tout en oscillant autour de 2,60, varie dans de trop larges limites pour qu'on puisse accorder la même confiance à cette formule qu'à celle qui représente l'état liquide. L'erreur sur Δ peut s'élever jusqu'à 4 pour 100.

(2) Ph.-A. GUYE, *Comptes rendus*, t. CXII, 1891, et *Thèse de Doctorat*, p. 129 à 134.

Ce Tableau montre, en toute évidence, que la formule de M. Guye n'est pas rigoureuse. Il est, en effet, impossible d'expliquer par des erreurs expérimentales commises sur M , Θ et π les différences données par la formule (7) et la méthode des diamètres. Au lieu de donner pour les trois alcools des densités critiques sensiblement identiques, la formule de M. Guye donne les valeurs par défaut 0,2345, 0,2689, 0,2719, dont la première est trop faible de 16 pour 100 par rapport à la densité critique vraie 0,278. Il n'y a que l'éther pour lequel l'accord soit satisfaisant; par contre, pour l'acide acétique, l'erreur par défaut atteint 18 pour 100 de la densité trouvée par le diamètre. Pour les sept premiers corps du Tableau, l'erreur est, au contraire, par excès et du même ordre de grandeur que les erreurs par défaut.

On trouverait, dans le mode même d'établissement de la formule (7), l'explication de ce qui précède. En effet, M. Guye *suppose* à un certain moment qu'un facteur F , qui a des expressions très différentes selon que l'on part de l'équation des fluides de M. Van der Waals ou de celle de M. Sarrau, est une fonction linéaire $A + B\Theta$ de la température critique absolue, et il détermine les valeurs des constantes A et B au moyen des constantes critiques de l'azote (calculées par M. Sarrau) et de la benzine monoiodée (déterminées par M. S. Young). Or il est démontré dans la suite de ce Mémoire que les volumes critiques déterminés par M. S. Young sont entachés d'erreurs considérables. Il s'ensuit que les valeurs de A et de B sont incorrectes ⁽¹⁾.

6. *Détermination directe de la densité critique.* — Les densités critiques déterminées par la méthode du diamètre diffèrent beaucoup de celles qu'on déduit des *volumes critiques* observés directement par divers observateurs, tels que MM. Battelli, Young et Ramsay ou Young. La comparaison est faite dans le Tableau suivant qui, à part la dernière colonne,

(1) Il est juste de reconnaître que la formule (7) n'a pas été donnée comme permettant de calculer la densité critique Δ , connaissant Θ , π et M . Par la comparaison des deux membres de l'égalité (7), selon qu'ils sont sensiblement égaux, ou doubles, ou triples l'un de l'autre, M. Guye en conclut que la molécule est restée, au point critique, la même qu'à l'état ordinaire, ou qu'elle s'est doublée, triplée, etc. Pour cet objet, très important, la formule de M. Guye reste valable, et il n'est pas besoin qu'elle soit une relation rigoureusement exacte entre Δ , Θ , π et M . Il serait, cependant, intéressant de voir si, avec des valeurs plus exactes de A et de B , elle pourrait remplir les deux buts à la fois.

est équivalent au Tableau XXI du Mémoire de M. Young. Les volumes spécifiques ont simplement été transformés en densités.

Corps.	Moyen rapport.	Volume moléculaire critique calculé.	Densité critique			
			calculée par le moyen rapport.	observée par Young.	observée par Ramsay et Young.	déterminée par les 2 diamètres.
C ⁶ H ⁵ Fl	»	»	»	0,411	»	0,3543
C ⁶ H ⁵ Cl	1,1246	262	0,427	0,427-0,408	»	0,3665
C ⁶ H ⁵ Br	1,1802	275	0,568	»	»	0,4860
C ⁶ H ⁵ I	1,2772	298	0,680	»	»	0,5843
C ⁸ H ⁶	0,944	220	0,353	0,354	»	0,3038
CCl ⁴	1,010	235	0,654	»	»	0,5557
SnCl ⁴	1,290	301	0,862	»	»	0,7414
(C ² H ⁵) ² O . . .	1,047	244	0,303	»	0,246	0,2631
CH ³ .OH	0,440	103	0,311	»	0,270	0,2775
C ² H ⁵ .OH . . .	0,620	144	0,317	»	0,286	0,2786
C ³ H ⁷ .OH . . .	0,800	186	0,321	»	0,2777	0,2777
CH ³ .CO.OH .	0,630	147	0,408	»	»	0,3516

Ce Tableau montre de la façon la plus nette que la méthode expérimentale employée par M. S. Young pour déterminer le *volume critique* ⁽¹⁾ est défectueuse et donne des nombres trop petits d'environ 15 pour 100.

Les volumes critiques observés par MM. Ramsay et Young sont, au contraire, trop grands en ce qui concerne l'éther et l'alcool méthylique; l'alcool éthylique a un volume critique trop faible. Il est remarquable cependant que les volumes critiques 3^{cc},7, 3^{cc},5, 3^{cc},6 des trois alcools soient sensiblement égaux et que leur moyenne 3^{cc},6 soit rigoureusement exacte et concorde avec la densité critique déterminée par la méthode des diamètres.

Le Tableau XXI du Mémoire de M. Young contient des volumes critiques *calculés comme il suit*. Si l'on compare les densités de liquides *prises à des pressions correspondantes* à celles de la benzine monofluorée, M. S. Young trouve que les rapports obtenus sont constants pour un même corps à 1 ou 2 pour 100 en général, et cela *dans toute l'étendue de l'état liquide* (Tableau XXII du Mémoire). C'est là, on peut le dire, un résultat capital du beau travail de M. Young. Les moyennes des rapports ainsi obtenus pour chaque couple de corps sont aussi les rapports des densités

(1) S. YOUNG, *loco citato*, p. 182.

critiques, qui sont les limites des densités de liquides; si donc on a déterminé d'une façon certaine la densité critique d'un corps, de la *benzine monofluorée* par exemple, une simple multiplication donne par suite la densité critique de tous les corps dont le moyen rapport avec le corps précédent a été déterminé. Malheureusement, *le volume critique de la benzine monofluorée, déterminé directement avec le plus grand soin par M. Young et considéré par lui comme exact, est erroné d'environ 16,5 pour 100*. Il s'ensuit que tous les volumes critiques calculés par M. Young sont entachés de la même erreur. Cela est regrettable, car *la méthode en elle-même est exacte*.

Si l'on prend les rapports des densités critiques admise et calculées par M. Young à celles que j'ai déterminées par la méthode des diamètres, on trouve respectivement les nombres

$$\begin{array}{cccccc} 1,160 & 1,165 & 1,168 & 1,164 & 1,162 & 1,177 \\ 1,161 & 1,151 & 1,121 & 1,138 & 1,156 & 1,164, \end{array}$$

qui démontrent par leur constance l'inexactitude de la méthode expérimentale employée par M. Young.

La discordance des nombres expérimentaux contenus dans le Tableau précédent prouve, une fois de plus, qu'il est difficile, sinon impossible, de déterminer directement et avec précision la densité critique, conclusion à laquelle je suis arrivé dans mon précédent Mémoire. Au contraire, la méthode du diamètre, même appliquée à une grande distance de la température critique (¹), fournit des valeurs précises de la densité critique, parce que, le coefficient angulaire du diamètre étant toujours très faible (il varie de $-0,000493$ à $-0,001246$ pour les corps étudiés par M. Young), une erreur de 1° sur la température critique donne une erreur négligeable et sûrement plus petite que les erreurs d'observation.

7. Remarques sur le théorème des états correspondants (²). — Le Ta-

(¹) C'est le cas de la *benzine monobromée* et de la *benzine monoiodée*.

(²) Dans mon précédent Mémoire (*Annales de Toulouse*, 1891), à propos de la vérification du théorème des états correspondants par des nombres tirés de l'expérience, j'ai omis de citer les travaux de M. L. Natanson sur la concordance des équations caractéristiques et des courbes orthobares des fluides. En réparant cet oubli, je suis heureux de constater la part importante prise par ce physicien à l'établissement définitif du beau théorème de M. Van der Waals (voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, décembre 1889, et *Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie*, juin 1891).

bleau XIII du Mémoire de M. Young montre que, si l'on compare les densités de liquides à celles de la benzine monofluorée à *des températures correspondantes*, les rapports sont remarquablement constants pour un même corps *dans toute l'étendue de l'état liquide*; la perfection de ce mode de comparaison est presque la même que celle des densités *prises à des pressions correspondantes*.

Si donc, pour différents liquides, on porte en abscisses les valeurs de m et en ordonnées celles du rapport $\frac{\delta}{\Delta}$ (à des températures correspondantes), les différentes courbes obtenues seront presque rigoureusement superposées, la coïncidence étant d'autant plus parfaite généralement que l'on est plus près de la température critique.

Or, dans ce travail, j'ai montré, d'après des nombres expérimentaux sûrs, que les *diamètres* (relatifs aux températures correspondantes) formaient actuellement deux groupes bien distincts; par suite, les droites qui ont pour équation

$$\frac{\gamma}{\Delta} = 1 + a(1 - m)$$

se superposent, dans le mode de représentation précédent, sensiblement suivant deux droites déterminées par $a = 0,950$ et $a = 1,050$.

Tant que l'on sera près de la température critique, les deux droites précédentes se distingueront à peine, car la différence des ordonnées n'est que de 1 pour 100 pour $m = 0,9$.

Considérons les courbes données par la densité de vapeur saturée : $\frac{\delta'}{\Delta} = f(m)$; elles sont déterminées géométriquement par la considération du diamètre rectiligne.

Pour les corps d'un même *groupe* (a constant), les courbes des liquides et les diamètres coïncident sensiblement; il en sera de même des courbes relatives à la vapeur saturée. Toutefois, il faut remarquer que, vu la faible valeur de δ' sitôt que l'on s'éloigne un peu de la température critique, les écarts de la courbe du liquide et du diamètre (par rapport aux lignes types) s'ajoutant pour la vapeur saturée, les écarts de celle-ci, petits en valeur absolue, *peuvent devenir considérables en valeur relative* ⁽¹⁾.

(1) En effet, les écarts peuvent être un certain nombre de *centièmes* de l'ordonnée du diamètre, qui est très grande par rapport à l'ordonnée presque nulle de la densité de vapeur saturée.

C'est ce que montre très bien le Tableau XV du Mémoire de M. Young. Les monosubstitués halogénés de la benzine forment une famille très homogène, un groupe parfait dans lequel les rapports des densités de vapeur saturée, à des températures correspondantes, restent presque absolument constants, comme M. Young l'a fait remarquer. Mais, pour la benzine et l'éther qui, au point de vue de la valeur de α , font partie du même groupe, les variations des rapports des densités de vapeur saturée sont trois et quatre fois plus grandes. Elles s'exagèrent encore avec le tétrachlorure de carbone.

Si l'on considère des corps de deux groupes (α différent), les courbes du liquide coïncident, mais les diamètres ne coïncident plus; donc les courbes de la vapeur saturée ne coïncident pas non plus. Donc *le théorème des états correspondants, en ce qui concerne la densité de vapeur saturée, et pour des températures correspondantes, n'est plus vrai pour des corps de groupes différents dès qu'on s'éloigne un peu de la température critique.*

Soient $\alpha = 0,95$ et $\alpha' = 1,05$; à la limite de l'état liquide, on a $m = 0,5$ environ; par suite, les ordonnées des deux diamètres rectilignes diffèrent de 3,33 pour 100 de leur valeur. Donc, en supposant que les courbes des liquides coïncident rigoureusement, les ordonnées des densités de la vapeur saturée diffèrent de 6,66 pour 100 de l'ordonnée maxima du diamètre! Le rapport des densités de vapeur saturée, à des températures correspondantes, peut alors varier du simple au double, par exemple (1).

On voit par là combien il faut se montrer réservé dans l'application du théorème des états correspondants aux densités de vapeur saturée prises à des *températures correspondantes*, soit pour le calcul des densités critiques, soit pour l'obtention de formules, identiques par rapport à m , et devant représenter avec précision la variation de δ' dans un petit intervalle au-dessous de la température critique.

Au contraire, le calcul des densités critiques par le moyen du théorème des états correspondants, appliqué aux densités de liquides (prises à des températures ou à des pressions correspondantes), est absolument légitime, même très loin de la température critique.

Si l'on compare, avec M. S. Young, les densités de vapeur saturée à

(1) Les raisonnements précédents s'appliquent aux corps dont le diamètre est rectiligne; ils ne s'appliquent aux alcools que dans les limites où le diamètre est rectiligne.

des pressions correspondantes, on améliore beaucoup leur comparabilité; dans ces conditions, tous les corps étudiés par ce physicien, à l'exception des alcools et de l'acide acétique, obéissent au théorème de M. Van der Waals pour la vapeur saturée, et cela *sensiblement dans toute l'étendue de l'état liquide*.

M. Young a montré de même que, si l'on rapporte les propriétés des alcools à l'un d'eux pris comme terme de comparaison, au lieu de les comparer à la *benzine monofluorée*, le théorème des états correspondants, toujours satisfait pour les densités de liquides, l'est aussi pour les tensions de vapeur, et même sensiblement pour la densité de vapeur saturée, pourvu que la comparaison soit faite *à des pressions correspondantes*.

On voit donc que c'est, en somme, M. Young qui a montré l'existence des *groupes* (groupe des alcools, groupe des monosubstitués halogénés de la benzine) pour la vérification du beau théorème de M. Van der Waals.

La majeure partie des irrégularités présentées par les densités de vapeur saturée des alcools et de l'acide acétique pouvant s'interpréter par une dissociation partielle de leurs vapeurs, M. S. Young paraîtra sans doute s'être montré d'une rigueur excessive envers les *généralisations de M. Van der Waals*, lorsqu'il a donné pour conclusion à son beau travail expérimental que : « Ces généralisations, très près d'être exactes pour les monosubstitués halogénés de la benzine, n'étaient que de grossières approximations pour la benzine, le tétrachlorure de carbone, le chlorure d'étain et l'éther, et qu'enfin la plupart n'étaient pas bonnes du tout pour les trois alcools et l'acide acétique ⁽¹⁾ ».

8. *Densités critiques nouvelles*. — Voici, à titre de renseignement, un certain nombre de densités critiques nouvelles ⁽²⁾ calculées, soit par la méthode du tiers de la densité, soit par la formule (2), qui permettent d'utiliser (si l'on peut s'exprimer ainsi) les densités de liquides dispersées dans le *Dictionnaire de Wurtz* et ses suppléments, et restées jusqu'ici sans application physique et sans lien. Les températures critiques dont je me suis servi sont celles dont j'ai donné un Tableau complet dans mon précédent Mémoire (*Ann. de Toulouse*, 1891). Lorsqu'il y a plusieurs déterminations pour un même corps, j'ai généralement admis une valeur moyenne.

⁽¹⁾ S. YOUNG, *loco citato*, p. 172.

⁽²⁾ Autres que celles qui sont déjà indiquées dans ce Mémoire.

Enfin les densités marquées d'un astérisque sont celles qui, prises à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique ou tout près de cette température, ont nécessité pour Δ l'emploi de la formule (2) complétée par la densité de vapeur saturée.

Corps.	δ .	t .	$\frac{\delta}{3} = \Delta$.	$\frac{\delta}{2(2-m)} = \Delta$.	
Sulfure de carbone	1,293	0	0,431	0,430	} 0,430
Sulfure de carbone	1,271	+ 15	»	0,428	
Chlore	1,33 env.	?	0,443	»	
Brome ⁽¹⁾	3,187	0	1,062	»	
Iode (solide)	4,948	+ 17	1,649	»	
Éthylamine	0,6964	+ 8	»	0,253	
Propylamine ⁽²⁾	0,7283	0	»	0,252	} 0,253
Propylamine	0,7134	+ 21	»	0,254	
Trichlorure de phosphore	1,6125	0	0,537	0,534	
Hypoazotide	1,5035	— 5	»	0,539	} 0,542
Hypoazotide	1,488	+ 5	»	0,541	
Hypoazotide	1,474	+ 15	»	0,545	
Eau	1,000	+ 4	0,333	»	} 0,342
Eau	0,9585	+ 100	»	0,3385	
Eau	0,9400	+ 124,1	»	0,3412	
Eau	0,8816	+ 185,5	»	0,344	
Eau	0,8661	+ 200	»	0,3440	
Isopentane	0,6385	+ 14,2	»	0,230	} 0,230
Isopentane	0,636	+ 17	»	0,230	
Hexane normal	0,663	+ 17	»	0,229	
Isobutyle	0,635	— 10	»	0,230	
Amylène ordinaire ⁽³⁾	0,678	0	»	0,238	
Isoamylène ⁽⁴⁾	0,670	0	»	0,237	
Octylène normal	0,7217	+ 17	0,240	0,2417	
Diallyle	0,684	+ 14	»	0,238	} 0,239
Diallyle	0,6456	+ 58	»	0,2395	
Dibutyle	0,7057	0	0,235	0,2355	} 0,236
Dibutyle	0,694	+ 18	»	0,237	
Toluène	0,8841	0	0,295	0,287	
Thiophène	1,062	+ 23	0,354	0,354	
Oxyde de méthyléthyle	0,7708	+ 8	»	0,283	
Chlorure de méthyle	0,9520	0	»	0,355	} 0,354
Chlorure de méthyle	0,9283	+ 13	»	0,354	
Chlorure de méthyle	0,9197	+ 17	»	0,354	

(1) La densité critique du brome est sensiblement la moyenne arithmétique de celles du chlore et de l'iode.

(2) La propylamine a exactement la même densité critique que l'éthylamine, son homologue inférieur.

(3) Ou triméthyléthylène.

(4) Ou isométhyléthyléthylène.

SUR LA DENSITÉ CRITIQUE ET LE THÉORÈME DES ÉTATS CORRESPONDANTS. M.27

Corps.	δ .	t° .	$\frac{\delta}{3} = \Delta$.	$\frac{\delta}{2(2-m)} = \Delta$.
Chlorure de méthylène.....	1,3604	0	»	0,462
Chloroforme.....	1,480	+ 18	»	0,507
Chlorure d'éthyle.....	0,920	0	»	0,328
Bromure d'éthyle.....	1,4733	0	»	0,503
Chlorure d'éthylène.....	1,2802	0	0,427	0,4236
Chlorure d'éthylène.....	1,256	+ 12	»	0,422
Chlorure d'éthylène.....	1,247	+ 18	»	0,422
Chlorure d'éthylène.....	1,1356*	+ 85,5	»	0,419
Chlorure d'éthylidène.....	1,204	0	0,401	0,406
Chlorure d'éthylidène.....	1,189	+ 4,3	»	0,403
Chlorure d'éthylidène.....	1,107*	+ 57,8	»	0,405
Chlorure de propyle.....	0,9156	0	»	0,316
Chlorure d'allyle.....	0,934	0	»	0,318
Alcool allylique.....	0,8709	0	0,290	0,2905
Alcool allylique.....	0,8604	+ 13	»	0,292
Alcool allylique.....	0,8507	+ 25	»	0,293
Alcool allylique.....	0,8183	+ 62	»	0,295
Alcool allylique.....	0,7883	+ 93,5	»	0,297
Formiate de méthyle.....	0,9928	0	0,331	0,345
Formiate de méthyle.....	0,9664	+ 22	»	0,347
Formiate d'éthyle.....	0,9356	0	»	0,320
Formiate d'éthyle.....	0,9188	+ 17	»	0,322
Formiate de propyle.....	0,9188	0	0,306	0,308
Formiate de propyle.....	0,8761	+ 38,5	»	0,3085
Formiate de propyle.....	0,835	+ 72,5	»	0,308
Formiate d'isobutyle.....	0,8637	+ 22	»	0,295
Formiate d'amyle.....	0,8743	+ 21	0,291	0,293
Acétate de méthyle.....	0,9562	0	»	0,327
Acétate de méthyle.....	0,919	+ 22	»	0,324
Acétate de méthyle.....	0,8825	+ 55	»	0,326
Acétate d'éthyle.....	0,9239	0	0,308	0,313
Acétate d'éthyle.....	0,8875	+ 29,4	»	0,312
Acétate d'éthyle.....	0,8613	+ 50,3	»	0,312
Acétate d'éthyle.....	0,8300*	+ 75,5	»	0,313
Acétate de propyle.....	0,9100	0	0,303	0,299
Acétate de propyle.....	0,8992	+ 15	»	0,294
Acétate de propyle.....	0,8927	+ 42,5	»	0,298
Acétate de propyle.....	0,8128	+ 84,6	»	0,295
Acétate de propyle.....	0,7917*	+ 101,5	»	0,296
Acétate de butyle normal.....	0,8718	+ 23	0,291	0,293
Acétate d'isobutyle.....	0,8921	0	0,297	0,294
Acétate d'isobutyle.....	0,8709	+ 21	»	0,295
Acétate d'isobutyle.....	0,7589	+ 112,7	»	0,290
Acétate d'amyle.....	0,8963	0	0,299	»
Acétate de β hexyle.....	0,8778	0	0,293	»
Acétate d'œnanthyle.....	0,8707	»	0,290	»
Acétate d'octyle.....	0,8712	+ 16	0,290	»
Propionate de méthyle.....	0,9578	+ 4	0,319	0,3235
Propionate de méthyle.....	0,9113	+ 22	»	0,316

Corps.	δ .	t° .	$\frac{\delta}{3} = \Delta$.	$\frac{\delta}{2(2-m)} = \Delta$.	
Propionate d'éthyle	0,914	0	0,305	0,303	} 0,303
Propionate d'éthyle	0,8945	+ 17	»	0,303	
Propionate d'éthyle	0,8625	+ 45,1	»	0,3025	
Propionate d'éthyle	0,7934*	+ 100	»	0,301	
Propionate de propyle	0,9022	0	0,301	0,295	} 0,295
Propionate de propyle	0,8498	+ 51,27	»	0,295	
Propionate de propyle	0,7944*	+ 100,6	»	0,295	
Propionate de propyle	0,763*	+ 124,75	»	0,293	
Propionate de butyle normal.....	0,8828	+ 15	0,294	»	} 0,290
Propionate d'isobutyle	0,8926	0	0,297	0,2906	
Propionate d'isobutyle	0,8437	+ 49,2	»	0,290	
Propionate d'isobutyle	0,743*	+ 135,7	»	0,286	
Butyrate de méthyle.....	0,8971	+ 22	»	0,306	} 0,297
Butyrate d'éthyle	0,9019	0	0,300	0,297	
Butyrate d'éthyle	0,8779	+ 22	»	0,297	
Butyrate de propyle.....	0,879	+ 15	0,293	»	
Butyrate d'isopropyle.....	0,8787	0	0,293	»	} 0,2885
Butyrate de butyle normal	0,8885	0	0,296	»	
Butyrate d'isobutyle.....	0,8798	»	0,293	»	
Butyrate d'amylo.....	0,852	+ 15	0,284	»	
Isobutyrate de méthyle	0,9056	0	0,302	0,3017	} 0,3016
Isobutyrate de méthyle	0,8625	+ 38,6	»	0,3015	
Isobutyrate de méthyle	0,815*	+ 78,6	»	0,3016	
Isobutyrate d'éthyle	0,890	0	0,297	0,2945	
Isobutyrate d'éthyle	0,871	+ 18,8	»	0,295	} 0,295
Isobutyrate d'éthyle	0,831*	+ 55,6	»	0,295	
Isobutyrate d'éthyle	0,7794*	+ 100,1	»	0,294	
Isobutyrate de propyle.....	0,8872	0	0,296	0,2887	
Isobutyrate de propyle.....	0,8402	+ 47,24	»	0,2884	} 0,295
Isobutyrate d'isobutyle.....	0,872	0	0,291	»	
Valérianate de méthyle	0,8789	+ 21	0,293	0,297	
Valérianate d'éthyle	0,894	0	0,298	0,294	
Valérianate d'éthyle	0,876	+ 20	»	0,2955	} 0,295
Valérianate d'éthyle	0,8616	+ 40	»	0,2975	
Valérianate d'éthyle	0,832	+ 55,7	»	0,293	
Valérianate de propyle.....	0,887	0	0,296	»	
Valérianate d'octyle.....	0,864	+ 16	0,288	»	} 0,278
Caproate de méthyle.....	0,8977	+ 18	0,299	»	
Caproate d'éthyle.....	0,882	»	0,294	»	
œNanthylate de méthyle.....	0,887	+ 8	0,296	»	
œNanthylate d'éthyle	0,8879	0	0,296	»	} 0,278
œNanthylate d'heptyle.....	0,870	+ 16	0,290	»	
Caprylate de méthyle.....	0,882	»	0,294	»	
Caprylate d'éthyle.....	0,8738	+ 15	0,291	»	
Caprylate d'octyle.....	0,8625	+ 16	0,287	»	} 0,278
Nonylate de méthyle.....	0,8765	+ 17,5	0,292	»	
Nonylate d'éthyle	0,7655	+ 17,5	0,288	»	
Acétone.....	0,814	0	»	0,2785	
Acétone.....	0,7921	+ 18	»	0,278	

Corps.	δ .	t° .	$\frac{\delta}{3} = \Delta$.	$\frac{\delta}{3(2-m)} = \Delta$.
Méthylal	0,8551	» ^o	0,285	»
Acétal	0,821	+ 22,4	»	0,285
Acide formique	1,2227	0	0,408	»
Acide propionique.....	1,0143	0	0,338	0,326
Acide propionique.....	0,992	+ 18	»	0,325
Acide propionique.....	0,9607	+ 49,6	»	0,326
Acide propionique.....	0,9062*	+ 99,8	»	0,326
Acide butyrique normal.....	0,998	0	0,329	»
Acide isobutyrique.....	0,9697	0	0,323	»
Acide valérique normal.....	0,9577	0	0,819	»
Acide caproïque normal.....	9,9449	0	0,315	»
Acide œnanthylque normal.....	0,935	0	0,312	»
Acide caprylique.....	0,99	»	0,33	»
Acide nonylique normal.....	0,9065	+ 17,5	0,302	»

Dans ce Tableau, les densités critiques obtenues par la règle du tiers de la densité sont simplement données à titre de comparaison, et pour vérifier ce qui a été dit au sujet de la variation et du signe de la quantité f . On ne doit les conserver que dans les cas où la formule (2) n'a pas pu être employée, la température critique faisant défaut.

9. *Densités critiques des éthers composés.* — Le Tableau précédent montre que, tandis que la densité critique reste rigoureusement constante dans la série homologue des alcools gras saturés (depuis l'alcool méthylque jusqu'à l'alcool undécylque), elle varie au contraire très rapidement dans la série homologue correspondante des acides gras saturés. On prévoit donc que les *éthers composés*, qui sont exactement intermédiaires entre les acides et les alcools, présenteront une variation intermédiaire. La loi de cette variation est donnée par le Tableau à double entrée suivant (1), dans lequel les *lignes horizontales* sont les densités critiques des acides gras saturés, et des éthers qu'ils donnent en substituant à l'hydrogène du groupe CO.OH successivement le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc. Les *colonnes verticales* donnent les séries homologues des éthers correspondant à un même alcool, et les *diagonales*, menées de gauche à droite et de bas en haut, donnent les corps *isomères* quand on condense, par des moyennes, en des colonnes uniques, les Δ des éthers des alcools isomères

(1) Les densités critiques affectées d'un astérisque sont celles que l'on a obtenues par la méthode du diamètre ou par la formule (2); les autres ont été calculées, faute de mieux, par la règle du tiers de la densité.

(propylique et isopropylique, butylique et isobutylique) et qu'on fait de même pour les lignes 4 et 4'.

Éthers.	H.	Méthyle.	Éthyle.	Propyle.	Isopropyle.	Butyle.	Isobutyle.	Amyle.	β Hexyle.	Heptyle.	Octyle.
1. Formiates	0,408	0,346*	0,321*	0,308*	»	»	0,295*	0,293*	»	»	»
2. Acétates	0,351*	0,326*	0,3125*	0,299*	»	0,293*	0,294*	0,299	0,293	0,290	0,290
3. Propionates	0,326*	0,319*	0,306*	0,295*	»	0,294	0,290*	»	»	»	»
4. Butyrates	0,329	0,306*	0,297*	0,293	0,293	0,296	0,293	0,284?	»	»	»
4'. Isobutyrrates . .	0,323	0,302*	0,295*	0,289*	»	»	0,293	»	»	»	»
5. Valérianates . . .	0,319	0,297*	0,295*	0,296	»	»	»	»	»	»	0,288
6. Caproates	0,316	0,299	0,294	»	»	»	»	»	»	»	»
7. OEnanthylates . .	0,312	0,296	0,296	»	»	»	»	»	»	0,290	»
8. Caprylates	0,330?	0,294	0,291	»	»	»	»	»	»	»	0,287
9. Nonylates	0,302	0,292	0,288	»	»	»	»	»	»	»	»

La continuité à peu près parfaite avec laquelle varient les nombres du Tableau précédent lorsqu'on les lit en longueur, en largeur, ou en diagonale constitue un phénomène intéressant, et il est permis d'affirmer que les irrégularités mises en évidence par le Tableau, comme par exemple celles de l'acide caprylique et du butyrate d'amyne, disparaîtront dès que la température critique de ces corps sera connue et qu'on pourra calculer Δ par la formule (2).

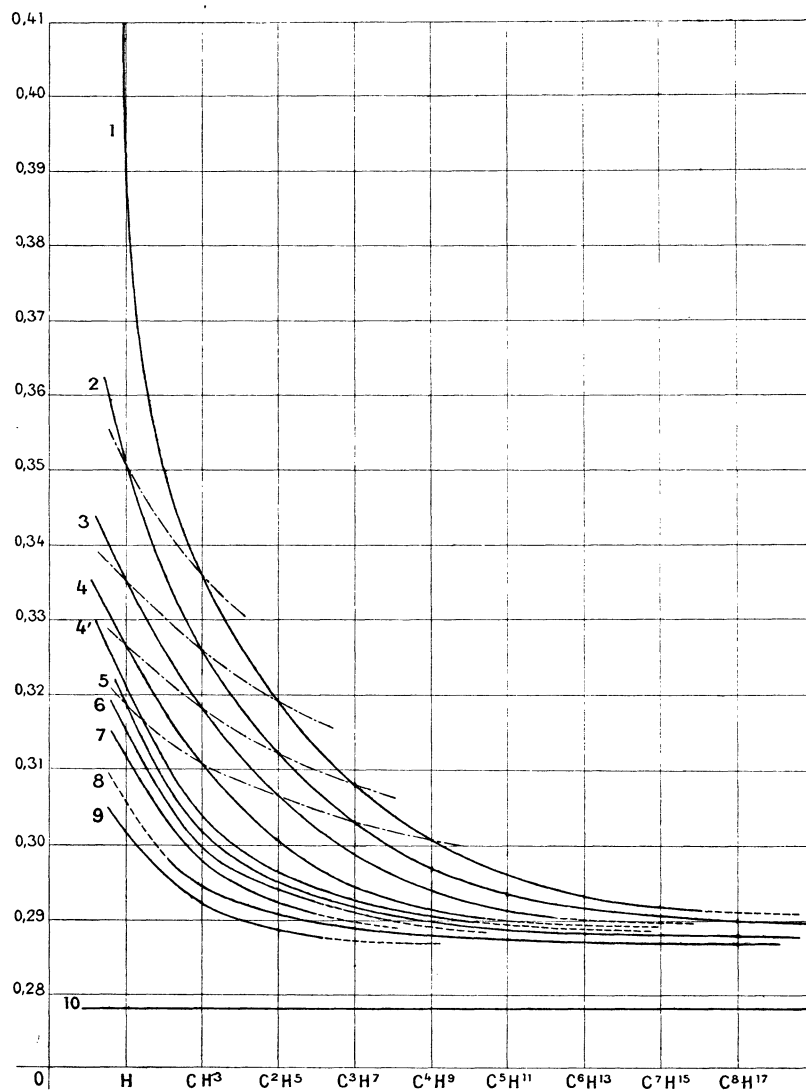
Pour un même acide, à mesure que le poids du radical alcoolique augmente, la densité critique diminue et tend vers une limite. A mesure que le poids de l'acide augmente, sa densité critique diminue, et l'amplitude du décroissement de la densité critique des éthers qu'il forme diminue aussi. On prévoit donc que les acides gras saturés d'ordre très élevé, tels que les acides cérotique et mélistique, donneront des éthers dont les densités critiques sont à peu près rigoureusement constantes. La valeur constante obtenue ainsi sera très voisine de celle de la densité critique des alcools gras saturés.

Quant aux éthers isomères (en y comprenant les acides), leur densité critique diminue régulièrement à mesure que le poids du résidu alcoolique augmente et que celui de l'acide diminue. La rapidité de cette variation paraît diminuer lorsque le poids de la molécule augmente, les éthers composés isomères, d'un poids moléculaire très élevé, ayant une densité critique sensiblement constante.

Une construction graphique simple fera saisir, d'un coup d'œil, ces lois de variation. Portons en ordonnées les densités critiques du Tableau précé-

dent ⁽¹⁾ et en abscisses des valeurs équidistantes, qui représenteront l'accroissement constant du poids de la molécule lorsqu'elle s'augmente de CH^2 .

Fig. 2.



- | | | |
|-----------------|-------------------|---------------------------|
| 1. Formiates. | 4' Isobutyrate. | 8. Caprylates. |
| 2. Acétates. | 5. Valérianates. | 9. Nonylates. |
| 3. Propionates. | 6. Caproates. | 10. Alcools gras saturés. |
| 4. Butyrates. | 7. OÉnanthylates. | |

⁽¹⁾ En prenant la moyenne des Δ des éthers provenant soit d'alcools isomères, soit d'acides isomères. Les courbes de la *fig. 2* ont été tracées alors que l'on ne connaissait pas encore tous les Δ susceptibles d'être obtenus par la formule (2) et que l'on ne disposait

Les points obtenus ainsi pour les éthers d'un même acide sont situés sur une courbe parfaitement continue, qui admet de toute évidence une asymptote horizontale. Les courbes, d'apparence hyperbolique, obtenues pour les différents acides ne se coupent pas, mais se placent les unes au-dessus des autres avec une régularité parfaite, et tendent évidemment à devenir rectilignes lorsque le poids moléculaire de l'acide est grand.

La densité critique des éthers isomères est donnée par les courbes figurées en traits mixtes, et dont les quatre premières seulement sont tracées pour ne pas embrouiller la *fig.* 2.

En ce qui concerne la densité critique des *éthers composés*, il est impossible de passer sous silence le consciencieux travail expérimental de Nadejдин sur ce sujet. Sans répéter ce que j'ai déjà dit au sujet de la détermination directe de Δ , je donne dans le Tableau suivant les nombres expérimentaux de Nadejдин : d est la densité du liquide à t° (généralement 22°), v est le rapport du volume critique au volume du liquide à t° ; il s'ensuit que la densité critique Δ m'est donnée par le rapport $\frac{d}{v}$. On remarquera l'extrême similitude qui existe entre cette manière de calculer Δ et celle de la formule (2). Dans l'avant-dernière colonne, j'ai mis les températures critiques centigrades θ déterminées par Nadejдин, et dont je me suis servi pour calculer Δ par la formule (2) en utilisant les densités d à 22° ; ces valeurs de Δ forment la dernière colonne.

Corps.	d .	t° .	v .	$\frac{d}{v} = \Delta$.	θ .	$\frac{d}{v(2-m)} = \Delta$.
		⁰			⁰	
Formiate de méthyle.....	0,9664	22	2,82	0,3414	212	0,3472
Formiate d'éthyle.....	0,9015	22	2,86	0,3152	233,1	0,3181
Formiate de propyle....	0,8940	22	2,93	0,3051	260,8	0,3088
Formiate d'isobutyle....	0,8637	22	3,00	0,2880	278,2	0,2948
Formiate d'amyle.....	0,8736	21	3,10	0,2816	302,6	0,2933
Acétate de méthyle.....	0,9294	22	2,90	0,3205	232,9	0,3279
Acétate d'éthyle.....	0,8979	22	3,00	0,2993	249,5	0,3127
Acétate de propyle.....	0,8866	21	3,06	0,2897	276,3	0,3026
Acétate d'isobutyle.....	0,8709	21	3,10	0,2809	288,3	0,2949
Propionate de méthyle...	0,9113	22	3,05	0,2988	255,7	0,3159
Propionate d'éthyle.....	0,8915	21	3,12	0,2857	272,4	0,3050
Butyrate de méthyle.....	0,8971	22	3,08	0,2912	278,0	0,3062
Butyrate d'éthyle.....	0,8779	22	3,18	0,2760	292,8	0,297
Isobutyrate d'éthyle.....	0,8685	22	3,15	0,2757	280,4	0,296
Valérianate de méthyle..	0,8789	21	3,15	0,2790	293,7	0,2967
Oxyde de méthyléthyle..	0,7708	8	2,51	0,3071	168,4	0,2827
Chlorure d'éthylène.....	1,1740	20	2,80	0,4193	288,4	0,3971

presque uniquement que des Δ calculés par le tiers de la densité. Les courbes déterminées par les densités critiques qui figurent au Tableau précédent, quoique un peu différentes de celles de la *fig.* 2, jouissent des mêmes propriétés et conduisent aux mêmes conclusions.

Dernière remarque. -- Pendant l'impression de ce Mémoire, j'ai pris connaissance du numéro de décembre du *Philosophical Magazine* qui contient un Mémoire de M. S. Young intitulé : *On the Determination of the critical Volume*, et un autre de MM. S. Young et G.-L. Thomas ayant pour titre : *On the Determination of the critical Density*. Dans le premier Mémoire, réponse à ma *Note* du 4 juillet dernier, M. S. Young me fait l'honneur d'admettre, sauf une restriction en ce qui concerne les alcools, l'exactitude de la loi du diamètre rectiligne et des densités critiques qu'elle fournit ; il constate, à son tour, que $\alpha \frac{\theta}{\Delta}$ (c'est-à-dire $-a$) est sensiblement constant. Dans le second Mémoire, MM. Young et Thomas appliquent la méthode du diamètre rectiligne à quelques éthers composés déjà étudiés par Nadejдин, et en vérifient la parfaite rigueur.

Voici, à titre de document, les densités critiques et les valeurs de a trouvées par ces physiciens, et qui vérifient en tout point les conclusions du présent travail (') :

Corps.	Δ .	a .
Formiate de méthyle	0,3494	0,997
Formiate d'éthyle	0,3232	1,061
Acétate de méthyle	0,3255	1,047
Acétate d'éthyle	0,3081	1,055
Propionate de méthyle	0,3123	1,021

