EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE. CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. JUIN 1905.

# SUR LA DILATATION DE L'HYDROGÈNE

PAR

# A. W. WITKOWSKI



CRACOVIE IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITE 1905

566





4970 50

Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie. Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Séance du 5 Juin 1905.

## M. A. W. WITKOWSKI m. t. O rozszerzalności wodoru. (Sur la dilatation de l'hydrogène).

#### (Planches IX, X).

Le problème de la détermination expérimentale des lignes isothermiques de l'hydrogène aux températures basses a été proposé et résolu, il y a dix-sept ans, par S. Wróblewski. Bien que les résultats de cette étude, publiés dans le mémoire posthume de ce savant "sur la compressibilité de l'hydrogène" <sup>1</sup>) méritent toute notre admiration, à cause des difficultés extrêmes que son auteur dut surmonter, en opérant en 1888 à des températures très basses, je me suis pourtant décidé de la reprendre. C'est qu'en utilisant les progrès accomplis depuis cette époque dans la manipulation des réfrigérants, on pouvait espérer d'arriver à des résultats plus sûrs, et de pousser les recherches au delà de la limite de —182·5°, à laquelle s'était arrêté Wróblewski. La méthode employée par nous était d'ailleurs différente de celle de Wróblewski. Le présent travail couvre un champ s'étendant de +100 à -212 degrés, limité par la pression de 60 atmosphères.

1) Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. Wien, Bd. XCVII, IIa, 1888, p. 1321.

§ 1. Notations. Une quantité quelconque de gaz, occupant à l'état normal (température 0° C., pression  $p_0 = 1$  atmosphère) le volume  $v_0$ , est réduite au volume  $\eta_0 \cdot \frac{p_0 v_0}{p}$  si, la température étant maintenue à 0°, la pression s'élève à p. Changeons ensuite la température de 0 à  $\theta$  degrés, en maintenant la pression constante p, le volume prendra alors la valeur:

$$v = \eta_0 \left( 1 + \alpha_{p,\theta} \cdot \theta \right) \frac{p_0 \, v_0}{p}$$

ou bien, en admettant

$$\eta_{\theta} = \eta_0 \left( 1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta \right),$$

la valeur

$$v = \eta_{\theta} \cdot \frac{p_0 \, v_0}{p} \, .$$

Le coëfficient  $\eta_0$ , fonction de la pression p seule, d'ailleurs peu différente de l'unité, devra être déterminé à l'aide des recherches spéciales sur la compressibilité à la température fixe de 0°. Le coëfficient  $\alpha_{p,\theta}$ , fonction de p et  $\theta$ , fait l'objet de la présente étude.

On voit immédiatement qu'un réservoir de capacité s, chargé à  $\theta$  degrés, sous une pression p, contiendra une quantité de gaz laquelle, réduite à l'état normal, occuperait un volume

$$M = \frac{p s}{p_0 \eta_{\theta}} = \frac{p s}{p_0 \eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta)}$$

Dans ce qui suit on supposera  $p_0 = 1$ ,  $v_0 = 1$ , en exprimant les pressions en atmosphères, les volumes par leur rapport au volume normal.

§ 2. Méthode expérimentale. Pour déterminer les valeurs du coëfficient de dilatation  $\alpha$ , correspondantes aux différentes températures  $\theta$  et pressions p, je me suis servi d'une méthode identique en principe à celle dont j'ai fait usage dans un travail antérieur (sur les propriétés thermodynamiques de l'air atmosphérique<sup>1</sup>). Elle consiste en ce que l'on charge simultanément de gaz comprimé, sous une pression commune p, deux réservoirs de capa-

<sup>1</sup>) "Rozprawy" de l'Acad. de sc. Cracovie, vol. XXIII, Ser. I. 1891, voir aussi Philosophical Mag. April 1896. cités  $s_0$  et s, dont le premier est maintenu à la température 0°, tandis que l'autre est chauffé ou refroidi à une température quelconque  $\theta$ . En les déchargeant ensuite dans des appareils volumétriques convenables on détermine, dans des conditions ordinaires de température et de pression, les quantités de gaz dont était chargé chacun d'eux. On a

$$M_0 = \frac{p s_0}{\eta_0}, \quad M = \frac{p s}{\eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta)}$$

d'où il suit:

$$\alpha_{p,\theta} = \frac{M_0 s}{M s_0 \theta} - \frac{1}{\theta}, \quad \eta_{\theta} = \eta_0 \left( 1 + \alpha_{p,\theta}, \theta \right). \tag{1}$$

§ 3. Description sommaire de la partie piézométrique et volumétrique de l'appareil. En renvoyant le lecteur pour les détails de construction et de calibrage au mémoire cité ci-dessus, je me bornerai ici aux indications indispensables. Les réservoirs  $s_0$ , s (fig. 1) en verre épais, que je nommerai piézomètres, sont réunis par des tubes capillaires en verre,  $\sigma_0$  et  $\sigma$ , à deux robinets doubles en bronze, à vis pointues en acier  $k_0$   $k_0'$  et k k'. A l'aide de ces robinets on peut charger les réservoirs so et s par l'intermédiaire d'un tube capillaire en cuivre, Z, ou bien,  $k_0$  et k étant fermés, les décharger, en ouvrant les vis  $k_0'$  et k', dans les volumètres  $E_0$ , E. Chacun de ces derniers est composé d'un tube vertical en verre, pourvu de cinq renflements de 40 cm3, la capacité totale de chaque volumètre étant de 240 cm<sup>3</sup> environ. Entourés de manchons en verre, qui contiennent de l'eau, agitée par un courant d'air, et de thermomètres divisés en 0,05°, les volumètres communiquent par des tubes en caoutchouc avec des manomètres à mercure M. Les volumètres, portant une division gravée sur les parties étroites du tube sont soigneusement jaugés par des pesées à mercure.

Le gaz déchargé dans les volumètres y occupe un volume uque l'on peut régler à volonté par l'abaissement des tubes manométriques M, de même que le petit volume a ( $^{1}/_{2}$  cm<sup>2</sup> environ), déterminé une fois pour toutes, dans les tubes capillaires  $a_{0}$ , a, en cuivre, qui réunissent les piézomètres aux volumètres. On détermine la pression B du gaz déchargé de manière usuelle à l'aide d'un cathétomètre.

§ 4. Détermination des volumes. Les vis  $k_0$ ,  $k_0'$  et k k'

1\*



étant fermées, le gaz emprisonné sous pression p dans les piézomètres y occupe les volumes suivants:

1) le volume s du réservoir, correction faite de la dilatation du verre<sup>1</sup>), de l'effet de la pression intérieure et de la profondeur de l'immersion du tube capillaire dans le bain réfrigérant;

2) la partie inférieure du tube capillaire  $\sigma$ , en dehors du bain réfrigérant, mais refroidie par les vapeurs qui montent du bain. Le volume  $\sigma'$  de cette partie du tube variait de 1 à 2 millimètres cubes. On déterminait sa température moyenne  $\tau'$  à l'aide d'un couple thermoélectrique fer-constantan, réuni à un millivoltmètre;

3) la partie supérieure du tube  $\sigma$  (volume variant de 3 à 4 mm<sup>3</sup>) et le petit volume (environ 2 mm<sup>3</sup>) déterminé une fois pour toutes à l'intérieur des robinets. L'ensemble forme un "volume nuisible"  $\sigma''$  de 5 à 6 mm<sup>3</sup>, à la température  $\tau''$  de l'air ambiant.

La capacité des piézomètres s, ainsi que leur coëfficient de dilatation, étaient déterminés à plusieurs reprises par des pesées à mercure. On employait des piézomètres de différentes capacités, de 1000 à 9000 mm<sup>3</sup> (en chiffres ronds), selon la temperature et la pression, auxquelles on désirait opérer.

§ 5. Formules de réduction. Les deux piézomètres, chargés de gaz sous la presion commune p, en contiennent les quantités suivantes (exprimées en millimètres cubes normaux):

a) Le piézomètre dont le réservoir est maintenu à  $0^{\circ}$ :

- 1) dans le réservoir  $s_0$  une quantité  $M_0 = \frac{p s_0}{\eta_0}$ ;
- 2) dans l'espace nuisible  $\sigma_0$  une quantité

$$m_0 = \frac{p \,\sigma_0}{\eta_0 \left(1 + \alpha \tau^{\prime \prime}\right)}.$$

<sup>1</sup>) En m'appuyant sur les déterminations du coëfficient de dilatation du verre, aux températures basses, dues à M. I. Zakrzewski (voir ce Bulletin, Dec. 1889) et à M. M. Travers, Senter, et Jaquerod (Transactions R. S. London, Ser. A. Vol. 200, p. 138) j'ai adopté la valeur  $\gamma_0 = n \cdot \gamma_{100}$  pour le coëfficient moyen de dilatation cubique du verre de 0° à 0°,  $\gamma_{100}$  étant le coëfficient de 0° à 100°, *n* un nombre tiré de la table suivante:

θ	n	θ	n
- 78	0,850	— 190	0.765
- 100	0.832	— 200	0.758
- 150	0.796	— 210	0.750

Désignons la somme  $M_0 + m_0$  par  $\mu_0$ ; on a évidemment

$$m_0 = \frac{\mu_0 \sigma_0}{\sigma_0 + s_0 (1 + \alpha \tau'')}; \quad \text{donc: } M_0 = \mu_0 - m_0.$$

Pour  $\alpha$  il suffit d'y prendre la valeur 0.00366, ou, de préférence, la valeur exacte, connue d'après les expériences préliminaires.

- b) Le piézomètre refroidi à  $\theta^{\circ}$  contient:
- 1) dans le réservoir s une quantité

$$M = \frac{p s}{\eta_0 \left( 1 + \alpha_{p, \theta} \cdot \theta \right)};$$

2) dans la partie froide du tube capillaire:

$$m' = \frac{p \sigma'}{\eta_0 \left(1 + \alpha_{p,\tau'}, \tau'\right)} = \frac{M_0}{s_0} \frac{\sigma'}{1 + \alpha_{p,\tau'}, \tau'}$$

3) dans le reste de l'espace nuisible

$$m^{\prime\prime} = \frac{p \ \sigma^{\prime\prime}}{\eta_0 \ (1 + \alpha \tau^{\prime\prime})} = m_0 \ \frac{\sigma^{\prime\prime}}{\sigma_0}$$

d'où l'on trouve:

$$M = \mu - m' - m'',$$

 $\mu$  étant la quantité totale, calculable d'après les indications du volumètre, de la manière suivante.

Désignons par u et w les volumes occupés par le gaz dans le volumètre après et avant la décharge, w étant généralement un volume très petit, un petit reste de la charge de l'expérience précédente. Soient B et b les pressions indiquées par le manomètre M, exprimées en millimètres de mercure, toutes réductions faites (en ce qui concerne la pression barométrique, la dépression capillaire et la température) das les deux cas; t la température du volumètre. Mettons pour abréger:

$$u[t,B] = u \cdot \frac{B}{760(1+0.003662.t)}.$$

On aura alors pour le piézomètre refroidi à  $\theta^0$ , par exemple,

$$\begin{split} \mu = u \, [t,B] - w \, [t,b] + a \, [t'',B-b] + \\ + (k + \sigma'') \, [t'',B] + \sigma' \, [t',B] + s \, [\theta,B]^{\,1} ). \end{split}$$

<sup>1</sup>) En calculant le dernier terme pour des températures  $\theta$  très bâtsses il convient d'employer un coëfficient dont la valeur surpasse légèrement 0.003662, et qu'on pourra évaluer avec une précision suffisante, sachant que pour  $\theta = -190^{\circ}$  il est 0.003672 (Travers et Senter, Brit. Assoc. Rep. 1901).

310

Les valeurs de  $\theta$ , s,  $\sigma$  doivent se rapporter au moment précis, où la détermination volumétrique est faite. k dénote un petit volume (14 mm<sup>3</sup>), ajouté par le dévissement du robinet de décharge.

Ayant calculé de cette manière les quantités M et  $M_0$  on trouvera  $\alpha_{p,\theta}$  et  $\eta_{\theta}$  d'après les formules (1) du § 2.

§ 6. Le thermomètre. Le thermomètre à hydrogène, employé dans ces recherches pour déterminer la température  $\theta$  des bains froids (fig. 2), était copié, quant à la disposition générale, sur l'excellent modèle décrit par M. M. Travers, Senter et Jaquerod, qui avait été employé par ces savants dans leurs recherches sur les coëfficients de pression de l'hydrogène et du hélium 1) Cependant j'ai introduit quelques modifications de détail (par exemple un robinet K à trois voies, pour faciliter le remplissage avec de l'hydrogène, sans déranger la colonne barométrique B) dont la principale était une jonction flexible du manomètre M B avec le réservoir à hydrogène T, par l'intermédiaire d'un tube capillaire en platine. Ce dernier (longueur 70 cm, capacité 74 mm<sup>3</sup>) protégé contre des lésions accidentelles par une spirale en fil d'acier, était vissé dans un cylindre C en acier. d'un diamètre presque égal à celui du tube M C du manomètre; il y était mastiqué au moyen d'une petite quantité de cire à cacheter, introduite par succion dans trois rainures tournées à sa surface latérale. Une colonne de mercure surmontant le cylindre achevait de mettre l'appareil à l'abri des fuites du gaz enfermé. Le tube vertical B, d'une longueur de 150 cm, représente un baromètre, rempli de mercure soigneusement bouilli. Pour mettre le niveau du mercure en contact avec la pointe de repère Z (faisant partie du cylindre en acier et mesurant 0.2 mm seulement) on se sert d'un réservoir à mercure R attaché au tube de cautchouc F. Ce réservoir glisse dans une coulisse le long de la colonne de bois S, qui supporte le thermomètre, ainsi que l'échelle divisée en millimètres, gravée sur un miroir. Le réglage de précision s'accomplit, comme dans le thermomètre de M. Travers, par compression d'un bout de tube de caoutchouc G.

Malgré sa hauteur considérable, de 230 cm, cette forme du thermomètre, permettant un controle facile et immédiat des points fondamentaux  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ , est très commode dans la pratique. Le réservoir T, employé le plus souvent, avait une capacité de 21000



mm<sup>3</sup> environ, celle de l'espace nuisible — dont la température était déterminée en plusieurs points — de 200 mm<sup>3</sup>. Pour une pression initiale de 1030 à 1040 mm un degré représente 3.8 mm sur l'échelle. L'exactitude des déterminations des températures basses surpasse donc probablement  $0.05^{\circ}$ ; c'est que j'ai constaté en mesurant la température d'ébullition de l'oxygène à plusieurs reprises avec des remplissages différents d'hydrogène. La difficulté réelle ne consiste pas d'ailleurs dans la détermination des températures basses, mais dans la préparation des bains d'une température suffisamment uniforme et constante.

§ 7. Les températures. Les déterminations de la dilatation de l'hydrogène, résumées dans ce qui suit, ont été distribuées en partie le long des lignes isothermiques, mais dans le domaine des températures très basses j'ai renoncé aux isothermes et je me suis attaché, au contraire, pour des raisons qui seront exposées plus loin, à suivre d'aussi près que possible les lignes de pression constante, que je nommerai isobares. C'est pourquoi la température des bains employés pouvait varier un peu d'une détermination à l'autre, pourvu qu'elle restât suffisamment constante pour chacune d'elles.

Je me suis sèrvi des températures suivantes, sans compter celle de  $0^0$ :

1) Vapeur d'eau, près de  $+100^{\circ}$ .

2) Eau à  $+20^{\circ}$ ; cette température était déterminée à l'aide d'un thermomètre divisé en 0.02°, rattaché à l'échelle normale.

3) Bain d'alcool, fortement agité, entouré d'un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther. Température moyenne -- 77º.

4) Ethylène liquide, bouillant sous la pression atmosphérique, température voisine de - 104°.

5) Ethylène bouillant sous une pression reduite; température - 147°.

6) Oxygène de commerce, liquide, sous la pression atmosphérique: température - 183°.

8) Air liquide sous une pression réduite; température  $-205^{\circ}$ .

9) Air liquide sous une pression réduite; température  $-212^{\circ}$ .

Les bains froids étaient contenus dans un vase à vide Dewar d'une capacité d'un 1/2 litre environ. Dans les cas où l'on opérait sous une pression réduite le vase à vide était placé dans un cylindre de verre épais, à bords plats, rodés à l'émeri, fermé par un couvercle métallique. Par des trous circulaires pratiqués dans celui-ci on introduisait dans le vase le piézomètre, le réservoir du thermomètre à hydrogène, les fils du couple thermoélectrique, indiquant la température de l'espace nuisible, enfin un tube capillaire en cuivre, percé de petits trous, qui fournissait un courant d'hydrogène sec destiné à agiter le bain. Ce mode d'agitation, en provoquant une vive circulation du liquide, se montra très efficace. Je me suis assuré d'ailleurs, en effectuant une série spéciale de déterminations, dans laquelle on se servait d'un agitateur métallique, que ce courant gazeux ne donnait lieu à aucune erreur dans la détermination des températures. Les résultats obtenus dans les deux cas étaient presque identiques.

Le cylindre étant relié à une machine pneumatique puissante qui consomme 2 chv. vap., on attendait, avant de commencer les lectures, que sous l'action combinée de la pompe pneumatique, du flux de chaleur extérieure et du courant gazeux servant d'agitateur, un équilibre de température s'établisse, sans se préoccuper davantage de la valeur précise de celle-ci.

Pour obtenir une température voisine de  $-205^{\circ}$  j'ai essayé de modérer l'action de la pompe, sans changer sa vitesse maxima, par admission dans le circuit de la pompe d'un courant d'air, à travers un tube étroit.

§ 8. Préparation de l'hydrogène. Après avoir beaucoup expérimenté avec de l'hydrogène électrolytique, je me suis convaineu que, pour obtenir un produit très pur, il est essentiel de pouvoir balayer l'appareil entier par un courant gazeux vif et abondant. Ainsi je me suis arrêté au simple appareil de Kipp A(fig. 3), chargé de zinc platiné et d'acide sulfurique dilué. En maneuvrant le robinet B à trois voies on chasse plusieurs fois le gaz, afin de purger l'appareil d'air et de saturer l'acide d'hydrogène. Ensuite on fait passer un courant continu d'hydrogène à travers les flacons laveurs C et D qui contiennent une solution de potasse caustique et l'acide sulfurique concentré, et à travers le tube E, d'un mètre de longueur, chargé d'acide phosphorique. Je me suis contenté de ces réactifs, à l'exclusion d'autres, employés dans des pareils cas, mais en revanche j'ai pris soin de n'employer que des réactifs (zinc, acide etc.) très purs.

Après un balayage suffisamment prolongé on ferme le robinet



Fig. 3.

F, et, en ouvrant G et H, on fait passer l'hydrogène dans le gazomètre à mercure L.

Ce dernier est composé de deux cylindres en fonte, vissés par le bas, et renfermant un espace annulaire de 5 mm de largeur, rempli de mercure. Sur le mercure, qui couvre aussi cylindre intérieur, flotte une cloche en verre N, chargée de poids convenables S. Sous la cloche est placée une cuvette plate contenant de l'acide phosphorique. Un seul tube métallique M, entrant par le fond du cylindre intérieur sert à charger et à décharger le gazomètre, par un jeu convenable des robinets F, G, H. La jonction de ce dernier avec le tube M, l'unique endroit où la diffusion de l'hydrogène serait à craindre, est entouré d'un manchon de verre, rempli de mercure. Le tube métallique Y conduit le gaz dans le compresseur et les autres parties de l'appareil. La capacité du gazomètre est de 17 litres environ.

J'ai fait des nombreuses analyses du gaz, préparé et recueilli comme il a été dit. Bien que la méthode d'analyse de l'hydrogène (recherche de l'oxygène à l'aide du pyrogallate de potasse) ne soit guère satisfaisante, je suis porté à croire cependant, d'après les résultats obtenus, que l'hydrogène était bien pur. Le même gaz, employé pour remplir le thermomètre à hydrogène donnait une valeur du coëfficient de pression conforme aux résultats dus aux travaux de M. M. Chapius, Kammerlingh Onnes et Travers.

§ 9. Le compresseur. Pour comprimer l'hydrogène sans le contaminer j'ai transformé un cylindre d'acier A (fig. 4) destiné d'abord à un autre but, en une sorte d'appareil Cailletet de grandes dimensions. Fermé par une pièce conique B en acier, à l'aide de six vis d, le cylindre renferme un récipient cylindrique de verre CD d'une capacité de 1800 cm<sup>3</sup> environ, prolongé d'une part par un tube étroit en verre DE, plongé dans du mercure au fond du cylindre A, d'autre part par un tube en verre à parois épaisses, mastiqué dans un cylindre creux F en laiton. Ce dernier traverse le cône B par un trou central, et il est retenu dans sa position par la vis de rappel a. Une rondelle de plomb b, posée entre la base du cône et un collier terminant le cylindre, attirée fortement à l'aide de la vis a, assure l'étanchéité parfaite de l'appareil. La quantité de mercure au fond du cylindre A est choisie de manière qu'en faisant le vide dans CD, le mercure, montant à la hauteur barométrique, ne dépasse pas C, une quantité suffisante restant encore



au fond. Le récipient CD communique, par l'intermédiaire d'une jonction, à la rondelle de plomb et à vis h et, au moyen d'un tube capillaire en cuivre H, avec un triple robinet distributeur  $k_1 k_2 k_3$ , construit de la même façon que ceux, qui font partie des piézomètres-(fig. 1).

La vis pointue  $k_1$  permet de faire communiquer le récipient CD avec le gazomètre par le tube Y, désigné par la même lettre dans la figure 3. La vis  $k_2$  le fait communiquer par le tube capillaire en cuivre Z avec les piézomètres (voir Z, fig. 1); la vis  $k_3$  enfin ouvre la communication, par X, avec l'atmosphère extérieure. Pour empêcher l'air d'entrer par accident dans l'appareil, un flacon S est interposé, contenant de l'acide sulfurique concentré.

Afin de remplir le récipient CD d'hydrogène pur il suffit de relier le tube extérieur X à une trompe à mercure et de faire le vide dans CD, après avoir fermé la communication avec le gazomètre. En ouvrant ensuite cette dernière, on fait entrer l'hydrogène dans le récipient, qui y remplace le mercure, qui retombe au niveau; on répète cette manoeuvre à plusieurs reprises.

Il s'agit enfin de comprimer le gaz recueilli dans le récipient CD et de le transmettre aux piézomètres. Dans ce but je me suis servi de la pression de l'air, comprimé au préalable dans deux cylindres de 10 litres de capacité chacun. La pression, indiquée par un manomètre métallique M, transmise à l'aide d'un robinet à vis  $k_4$ , et d'un tube en cuivre c dans le cylindre A, force le mercure de monter dans le récipient, et d'y comprimer l'hydrogène d'une manière analogue à l'action de l'eau dans l'appareil bien connu de Cailletet. Le robinet  $k_5$  sert à décharger l'air du cylindre à la fin d'une expérience; alors, la pression étant entièrement tombée, on ouvre le robinet  $k_1$ , qui établit la communication avec le gazomètre, pour remplacer le gaz utilisé dans les piézomètres (c'était au maximum un tiers de contenu du récipient); l'action de la trompe à mercure n'est donc nécessaire qu'au début d'une série d'expériences. Au commencement de mes travaux je me servais d'un contact électrique, destiné à avertir par une sonnerie (durant la charge du cylindre A) que le récipient CD est plein de mercure, et qu'on court danger de faire pénétrer le mercure, par une surcharge, dans les parties métalliques de l'appareil. Dans ce but le cylindre en laiton F était isolé du cône B par une couche de papier à la gomme-laque, et la rondelle de plomb b était remplacée par une

autre de carton isolant dit "fibre". Ayant gagné une certaine expérience dans le maniement de l'appareil, j'arrivai à me passer de cet arrangement un peu encombrant.

Je finirai par la description d'un indicateur de pression, que j'ai trouvé éminemment utile dans ces recherches. C'est un réservoir cylindrique en verre épais P, de 10 cm<sup>3</sup> environ de capacité, muni d'un tube capillaire très fin PQ - (en fait, un des piézomètres utilisés pour l'étude de la dilatation de l'hydrogène) rempli de mercure bouilli et rattaché au moyen d'un tube capillaire en cuivre au conduit Z, capillaire aussi, faisant communiquer le compresseur avec les piézomètres. Une partie de mercure se trouve à l'ordinaire dans un petit renflement du tube capillaire à son bout supérieur. Le réservoir étant placé dans de la glace pilée, le mercure descend et s'arrête vers le point zéro d'une échelle, divisée en millimètres. La pression le fait descendre encore, à peu près proportionellement à la pression (à 1 atmosphère correspond une dépression de 4 mm environ). C'est comme on voit l'inversion d'une forme connue de manomètre à verre, due à M. Amagat. Grâce à sa capacité minime cet indicateur de pression est extrêmement sensible aux moindres fuites de gaz dans les piézomètres; il est d'autant plus utile, que des pareilles fuites, inaperçues, pourraient entièrement vicier les résultats de mes expériences. La communication k2 des piézomètres chargés avec le compresseur étant fermée, cet indicateur permet non seulement nous faire voir que tout dans les piézomètres est en ordre, mais en outre il sert à constater, si l'équilibre de la température du gaz comprimé et du bain froid est établi, ou non.

L'échelle étant jaugée en atmosphères une fois pour toutes, je me suis servi de cet indicateur pour régler d'avance la pression psous laquelle je désirais mesurer la dilatation de l'hydrogène ce qui devenait important, aussitôt que je m'étais décidé à poursuivre les valeurs du coëfficient  $\alpha$  le long des isobares. On pouvait régler ainsi la pression à quelques dixièmes d'atmosphère près, et au besoin il serait possible d'aller plus loin encore.

§ 10. Détermination des pressions. La pression commune p, sous laquelle les deux piézomètres étaient chargés, connue approximativement et réglée d'avance d'après les indications de l'indicateur qu'on vient de décrire, était calculée exactement d'après la quantité de gaz déchargé dans le volumètre correspondant par celui des piézomètres, dont la température était 0°. Soit  $M_0$  le volume normal de cette charge, toutes corrections faites (§ 5),  $s_0$  le volume du piézomètre. Si la compressibilité de l'hydrogène à 0° obéissait à la loi de Boyle, on aurait

$$p' = rac{M_0}{s_0}$$

En réalité la pression est (§ 2):

$$p = \frac{\eta_0 M_0}{s_0} = \eta_0 p'.$$

Nommons  $\Delta$  la différence, toujours positive, entre la pression vraie p et la pression apparente p', on aura alors

$$p = p' + \Delta$$
.

Une table des valeurs des corrections  $\Delta$  du manomètre à hydrogène à 0° sera donnée au § 12.

§ 11. Contrôle de l'appareil. Pour s'assurer, si la partie piézométrique de l'arrangement expérimental est en ordre, si les constantes relatives à cette partie ont été déterminées avec une précision suffisante — enfin, pour se faire une idée sur la valeur des erreurs expérimentales, on peut procéder de la manière suivante. On charge les piézomètres simultanément d'hydrogène, après les avoir mis tous les deux dans de la glace fondante, et on compare les valeurs de la pression, dérivées des quantités de gaz, déchargées dans les volumètres correspondants. Dans un des essais de ce genre on a obtenu, par exemple, les nombres suivants:

Dans un autre cas on avait No 1: s = 4458.02, p = 55.128; No 2:  $s_0 = 4256.08$ , p = 55,133.

Le moyen le plus simple d'obtenir un contrôle semblable des volumètres consiste en ce que l'on mesure deux fois le volume normal d'une quantité donnée de gaz, en utilisant chaque fois un nombre différent de renflements du volumètre (fig. 1). Voici un exemple (quant aux notations on consultera le § 5):









# Bulletin de l'Acad. des Sciences de Cracovie. 1905.





I. $u = 64728$	II. $u = 23909$
B = 397.7	B = 869.3
$u\left[t,\overline{B}\right] = 31999$	u[t, B] = 25835
-w[t,b] = -109	-w[t,b] = -109
$+ a \left[ \tau'', B - b \right] = - 275$	$+ a \left[ \tau'', B - b \right] = + 77$
$+s[\theta,B] = +4921$	$+s[\theta,B] = +10757$
$+ (k + \sigma) [\tau'', B] = + 10$	$+(k+\sigma)[\tau'',B] = +$ 22
$\mu = 36546$	$\mu = 36582.$

Les erreurs des déterminations volumétriques sont donc probablement de l'ordre 1:2000.

§ 12. Comparaison des compressibilités de l'hydrogène à  $+20^{\circ}$  et 0°. Pour déterminer les pressions p suivant les indications du § 10 je me suis appuyé sur les résultats obtenus pour la compressibilité de l'hydrogène à  $+20^{\circ}$  au laboratoire de M. Kammerlingh Onnes, par M. Schalkwijk<sup>1</sup>). Ce savant a résumé les résultats de ses déterminations, dans la formule empirique suivante, représentant les valeurs de  $\eta_{20} = pv$  en fonction de la densité  $\frac{1}{v}$ .

$$\eta_{20} = 1.07258 + 0.000667 \cdot \frac{1}{v} + 0.00000099 \cdot \frac{1}{v^2}$$

valable dans les limites de pression de 1 à 60 atm.

Je commençais par réduire ces résultats à la température de 0°. Un des piézomètres  $s_0$  étant à 0°, l'autre s à +20°,  $M_0$ , M désignant les quantités déchargées correspondantes, on a

$$\eta_0 = \eta_{20} \cdot rac{s_0}{s} \, rac{M}{M_0} \, ; \qquad p = rac{M \, \eta_{20}}{s}$$

une petite correction étant encore à faire, si la température de s diffère légèrement de  $+20^{\circ}$ , comme cela arrivait toujours; il est facile de la calculer, sachant que, comme on verra plus loin, sous une pression donnée, la variation du coëfficient de dilatation  $\alpha$  avec la température — au voisinage de  $+20^{\circ}$  — est tout à fait négligeable. Dans la table suivante on trouve les résultats de ces déterminations.

<sup>1</sup>) Comm. Phys. labor. Leiden. Nr. 70, 1901.

Comparaison des compressibilités à  $0^\circ$  et à  $+20^\circ$ .

NAME AND ADDRESS OF TAXABLE PARTY.	CONTRACTOR OF THE OWNER	AND INCOMES	NUMBER OF TAXABLE PARTY OF TAXABLE PARTY.	CARD-SPECIES PROJECTION CONTRACTOR	ALLANCINES ADDRESS COMPLEX	PROPERTY OF A SECOND PROPERTY OF	· ·
θ	8	80	М	$M_{ m o}$	р	no	$10^4 \times \delta$
+19.96	9410.52	9118.88	155820	161933	17.95	1.0105	0
+ 19.94	9124.03	9405.46	165944	183402	19.73	1.0118	-2
+ 19.97	9410.72	9119.08	182994	190213	21.12	1.0122	+3
+ 19.96	9410.93	9119.28	209048	217193	24.16	1 0145	-1
+ 19.93	9124.36	9405.82	205809	227485	24.54	1.0146	0
+ 19.96	9411.08	9119.42	228261	237198	26.42	1.0158	0
+19.96	4461.45	4257.02	130196	133205	31.90	1.0192	+1
+ 19.96	4461.79	4257.34	170883	174766	42.11	1.0258	+1
+ 19.97	4259.98	4459.66	194407	218114	50.44	1.0311	+1
+19.98	4462.11	4257.64	208116	212751	51.56	1.0322	-3
+ 19.96	4260.11	4459.80	213574	239590	55.58	1.0343	+2
+1997	4260.25	4459.95	227174	254802	59.24	1.0367	+1
+19.96	4260.24	4459·93	228455	256228	59.59	1.0370	+1
+19.96	4462.45	4257.96	247631	253114	61.73	1.0384	0
+19.98	4462.45	4257.97	248020	253510	61.83	1.0386	-1

La dernière colonne montre les "erreurs" d'observation, c'est à dire les différences  $\delta$  entre les valeurs corrigées et les valeurs observées de  $\eta_0$ . Les valeurs corrigées ont été obtenues au moyen d'un tracé graphique, qui a fourni en même temps des données qui ont servi à la construction de la table suivante, sur laquelle étaient fondées toutes les déterminations de la pression p.

(Voir Table I, pag. 323).

On peut représenter les valeurs de  $\eta_0$  contenues dans cette table, avec une précision suffisante, par la formule empirique:

 $\eta_0 = p v = 0.999383 + 0.0006172 \cdot p + 0.000000256 \cdot p^2$ 

ou bien, en fonction de la densité  $\frac{1}{n}$  à 0°, par la formule:

(2) 
$$\eta_0 = p \, v = 0.999384 + 0.0006154 \cdot \frac{1}{v} + 0.0000000706 \cdot \frac{1}{v^2}$$

Pour rendre pratiques les calculs de la pression, indiqués au § 10, on peut calculer, à l'aide de la formule (2) une table des différences  $\Delta$  entre la pression vraie p et la pression apparente p', calculée d'après la loi de Boyle. On a en réalité

$$\Delta = p - p' = \frac{\eta_0}{v} - \frac{1}{v}.$$

	Compressibilité de l'hydrogene a U°.										
p atm.	η <sub>0</sub>	p atm.	$\eta_0$	p atm.	η <sub>o</sub>	p atm.	ηο				
1	1.0 000	16	1.0 092	31	1.0 188	46	1.0 984				
2	006	17	099	32	194	47	290				
3	012	18	105	33	200	48	296				
4	018	19	111	34	207	49	303				
5	024	20	118	35	213	50	209				
6	030	21	124	36	219	51	316				
7	036	22	130	37	226	52	322				
8	043	23	137	38	232	53	328				
9	049	24	143	39	239	54	335				
10	055	25	150	40	245	55	341				
11	061	26	156	41	252	56	348				
12	067	27	162	42	258	57	354				
13	074	28	169	43	264	58	361				
14	080	29	175	44	271	59	367				
15	086	30	181	45	277	60	373				

TABLE I.

C'est ainsi, qu'on arrive à la table suivante:

# TABLE II.

Corrections du manomètre à hydrogène, à 0°. atmosphères

p'	Δ	p'	Δ	p'	Δ	p'	Δ
1	0.000	16	0.150	31	0.594	46	1.340
2	0.001	17	0.170	32	0.634	47	1.402
3	0.004	18	0.190	33	0.675	48	1.465
4	0.006	19	0.214	34	0.718	49	1.528
5	0.012	20	0.238	35	0.762	50	1.596
6	0.019	21	0.263	36	0.808	51	1.662
7	0.025	22	0.291	37	0.855	52	1.732
8	0.034	23	0.320	38	0.903	53	1.799
9	0.045	24	0.350	39	0.952	54	1.870
10	0.056	25	0.380	40	1.006	55	1.945
11	0.067	26	0.414	41	1.055	56	2.020
12	0.082	27	0.445	42	1.108	57	2.095
13	0.095	28	0.481	43	1.165	58	2.175
14	0.113	29	0.516	44	1.220	59	2.252
15	0.131	30	0.554	45	1.285	60	2.331

2\*

§ 12. Marche d'une expérience. La veille du jour, où l'on se propose de faire une série d'expériences, on prépare, s'il s'agit des températures très basses, une quantité assez considérable, 5 litres environ, d'air liquide. Deux ou trois jours auparavant on a rempli le gazomètre d'hydrogène pur, puisqu'il est à désirer que le gaz reste un temps assez long en contact avec l'acide phosphorique. Quant à l'oxygène on le liquéfiait durant, les expériences mêmes, en faisant distiller ce gaz, sous une pression surpassant légèrement celle de l'atmosphère, dans un réservoir en verre, plongé dans l'air liquide.

On commence les expériences proprement dites par faire un vide très complet dans l'appareil entier, y compris le compresseur et les volumètres. On se sert dans ce but d'une trompe à mercure, après avoir établi toutes les communications, sauf celle avec le gazomètre, et après avoir abaissé convenablement les tubes manométriques M (fig. 1), pour que le mercure, montant à la hauteur barométrique dans les volumètres, ne pénètre pas dans les conduits métalliques a. L'appareil étant rempli d'hydrogène pur, on procède au contrôle des piézomètres, pour s'assurer s'il n'y a pas de fuites du gaz nulle part. Dans ce but on les charge à l'aide du compresseur à 50 ou 60 atmosphères et, ayant fermé la vis de charge  $k_2$ (fig. 4) on observe la colonne du mercure de l'indicateur de pression PQ pendant un quart d'heure. S'il se trouve que tout est en ordre on peut procéder au transvasement du gaz liquéfié qui sert de réfrigérant, et commencer les observations proprement dites. Les piézomètres étant chargés à une pression déterminée, d'après les indications de l'indicateur PQ, on laisse les vis de charge  $k_2$ (fig. 4) et  $k_0$ , k (fig. 1) ouvertes, ces dernières n'étant dévissées que d'un angle minime. Pendant qu'un observateur s'occupe du réglage du thermomètre à hydrogène et note les différentes données nécessaires pour le calcul de la température  $\theta$ , un autre suit les indications de l'indicateur, note la hauteur barométrique, les niveaux des volumètres, du bain froid etc. A un moment donné on ferme subitement les vis de charge  $k_0$ , k, et on décharge sans délai les piézomètres dans les volumètres. Pendant la lecture des volumes, des niveaux et des températures de ceux-ci, un aide s'occupe du compresseur, afin de le préparer à l'opération suivante. Toutes ces lectures une fois faites, on chasse le gaz des volumètres par le conduit extérieur X, en élevant les tubes manométriques M et l'on est prêt

à recommencer une détermination nouvelle. Pour suffire à ces maneuvres diverses le concours de deux aides est nécessaire. Chaque détermination prend trente ou quarante minutes environ. Qu'il me soit permis de remercier ici M. le Dr. W. Heinrich, qui a bien voulu se charger d'une partie considérable des travaux, que ces expériences ont nécessités.

§ 14. Les isothermes de  $+100^{\circ}$  à  $-147^{\circ}$ . Dans les tables suivantes on a résumé les résultats des déterminations du coëfficient de dilatation aux températures plus élevées. Les volumes s,  $s_0$ , M,  $M_0$  y sont exprimés en millimètres cubes, la pression p en atmosphères; la colonne  $\delta$  contient les différences entre les valeurs finales de  $a_{p,0}$  obtenues par interpolation graphique, en tenant compte de l'ensemble des résultats, et les valeurs observées. Afin de réduire à une température commune, moyenne, les valeurs de a, mesurées aux températures  $\theta$ , qui différaient un peu entre elles, on s'est servi d'un tracé graphique, dans lequel les valeurs de  $\alpha$  étaient

θ	8	80	М	$M_0$	p	$\left  egin{array}{c} 10^5 \times \  imes \mathfrak{a}_{p,-100} \end{array}  ight $	$10^5  imes \delta$
							A STATE
+99.21	9097.93	8684.63	49475	64348	7.44	365.4	0.4
+9927	9098·11	8684.80	66833	86851	10.06	364.1	+0.5
+99.26	9098.25	8684 93	78845	102465	11.88	364.1	+0.2
+99.22	9098.41	8685.08	94359	122543	14.23	363.3	+().5
+99.30	9098·56	8685.21	107785	140032	16.28	363.6	-0.1
+ 99.28	9098·56	8685.22	108643	141164	16.41	363.8	-0.3
+98.62	4471 04	4256.95	95514	123343	29.49	361.2	0
+98.62	4471.25	4257.14	115553	149060	35.78	360.1	0
+98.62	4471.25	4257.15	116337	150090	36.03	360.0	0
+98.62	4471.37	4257.26	127288	164090	39.48	358.9	+0.6
+9875	4471.42	4257.29	130274	168025	40.44	359.2	+0.1
+99.64	4473.08	4257.34	130373	168487	40.56	359.1	+02
+99.30	4471.53	4257.34	135349	174791	42.12	358.9	- 0.1
+99.64	4473·33	4257.58	157237	203007	49.13	357.8	0
+98.74	4471.72	4257 59	158511	204144	49.41	357.2	+0.5
+99.30	4471.87	4257.67	168098	216785	52.57	357.0	+-0.1
+99.45	4473.68	4257.90	185805	239582	58.31	356.7	-0.6
+99.64	4473 65	4257.88	187310	241574	58.81	356.3	-03
+99.30	4472.18	4257.96	195774	252243	61.51	355.7	-02
+99.31	4472.25	4258.02	201660	259694	63.40	355.0	+0.2
10001	11.0 00	1-00 04	-01000	200001	00 10	0000	

Isotherme  $+100^{\circ}$ .

représentées au moyen de lignes isobares — tracé dont la forme définitive est représentée sur la planche I. Ces lignes fournissaient les coëfficients angulaires nécessaires pour calculer les corrections cherchées. Ce n'est du reste que dans des cas exceptionnels que cette correction changeait le dernier chiffre décimal.

θ	8	80	М	$M_{ m o}$	р	$ 10^{5} \times \alpha_{p,-77} $	$10^5  imes \delta$
77·18	9101-50	9404·41	63640	47213	5.04	365-4	$   \begin{array}{r} +0.4 \\   -0.1 \\   +0.5 \\   +0.1 \\   -0.6 \\   +0.1 \\   +0.3 \\   +0.1 \\   -0.3 \\   \end{array} $
77·35	9101-55	9404·50	78776	58364	6.23	365-8	
77·43	9101-70	9404·68	107461	79667	8.51	364-9	
77·53	9102-22	9405·26	217111	160995	17.29	364-2	
77·28	4250-99	4458·75	147222	110981	25.27	364-0	
77·33	4251-35	4459·06	189216	142836	32.67	362-4	
77·35	4251-55	4459·28	227216	171653	39.42	361-6	
77·99	4251-52	4459·31	233385	175739	40.38	361-7	
77·47	4251-65	4459·47	264702	199877	46.09	361-5	
75·13	4251·89	4459·51	264070	201766	46·54	361 <sup>.</sup> 5	0·3
77·09	4251·75	4459·62	283378	214557	49·58	360 <sup>.</sup> 8	0

Isotherme  $-77^{\circ}$ .

Isotherme  $-104^{\circ}$ .

θ	8	80	М	$M_{ m o}$	р	$10^5 \times a_{p, 104}$	10 <sup>5</sup> ×δ
-104.04 $-103.72$ $-103.90$ $-104.32$ $-103.98$ $-104.58$	3470·73	4256.58	89387	68069	16·14	364·4	+0.7
	3470·39	4256.87	138511	105692	25·20	364·4	0
	3471·11	4257.23	201537	153908	36·97	363·2	+0.1
	3470·41	4257.49	245429	187187	45·19	362·6	0
	3471·03	4257.69	275026	210389	50·97	362·0	0
	3471·36	4257.94	318910	243410	59·28	361·2	0

§ 15. Les isobares de 60 à 10 atmosphères. Comme j'ai déjà remarqué au § 7 il est plus avantageux, quand il s'agit des températures très basses, d'arranger les séries des mesures du coëfficient  $\alpha_{p,\theta}$  le long des lignes de pression constante (isobares). En effet, tandis qu'aux températures plus élevées la variation de ce coëfficient avec la température est très petite. en comparaison

Isotherme  $-147^{\circ}$ .

0	8	80	М	$M_{ m o}$	р	$10^{5} + \alpha_{p,-147}$	10⁵×δ
$\begin{array}{r} -146^{\circ}14 \\ -146^{\circ}80 \\ -151^{\circ}83 \\ -147^{\circ}29 \\ -151^{\circ}44 \\ -147^{\circ}47 \\ -145^{\circ}69 \\ -151^{\circ}71 \end{array}$	1599·52 1599·57 1600·36 1599·68 1600·47 1599·82 1599·87 1600·58	1776·45 1776·52 1776·62 1776·67 1776·72 1776·83 1776·82 1776·85	80808 104898 142977 150017 171838 196161 192961 208070	41637 53686 70158 76521 84574 100369 100381 102723	$\begin{array}{c} 23.77\\ 30.78\\ 40.47\\ 44.24\\ 49.04\\ 58.55\\ 58.55\\ 59.97\end{array}$	366-9 367-3 366-8 367-1 366-9 365-6 365-6 365-1 365-2	$ \begin{array}{r} + 0.1 \\ -0.3 \\ 0 \\ -0.4 \\ -0.5 \\ -0.1 \\ +0.4 \\ +0.1 \\ \end{array} $

avec sa variation avec la pression, l'inverse a lieu aux températures très basses, surtout pour des pressions un peu élevées. On s'en rendra compte, en considérant le parcours des courbes représentées sur la pl. IX. Il serait donc nécessaire de maintenir la température dans ce dernier cas très rigoureusement constante, ce qui est extrêmement difficile, quand on la réalise par l'évaporation d'un gaz liquéfié sous une pression réduite. Pour régler la pression à une valeur déterminée je me servai de l'indicateur décrit au § 9. Les petites déviations de la pression actuellement obtenue de sa valeur

Isobare 60 atm.

θ	8	80	М	$M_0$	р	$10^{5} \times a_{60,\theta}$	$10^5  imes \theta$
019.70	090.50	1000.05	909701	101051	50.90	204.0	. 0.1
	926.98	1770.85	298401	101051	09.92	564.9	+0.1
-212.28	925.97	4257.30	286696	242996	59.18	384.3	-0.5
-209.40	925.99	4257.30	270383	247544	<b>60.33</b>	382.5	+0.2
-205.04	925.94	4257.30	243072	244312	59·51	381.1	-0.3
-192.53	1599.87	4257.30	334377	246270	<b>6</b> 0·01	375.7	+ 0.1
-191.25	1598.96	4257.30	329603	247456	60.31	375.4	0
-189.17	1599.11	4257.29	318845	247181	60·24	374.7	0
	1599.59	4257.29	299938	244437	59.55	373.6	0
-184.49	1599.74	4257.30	294822	243942	59.42	373·5	-0.5
-183.78	2071.57	4257 30	379906	245584	59.84	373.0	. 0
-183.78	2071.18	4257.29	378344	244726	59.62	372.9	+0.1
-183.64	2071.57	4257.30	377549	244325	59.52	373.1	-0.1
						44	aning and

proposée n'ont nécessité que rarement une correction du résultat. On a calculé ces corrections d'une manière analogue à celle du § 14, en se servant d'un tracé graphique, dans lequel les valeurs de  $\alpha$  étaient représentées par des courbes isothermiques; en effet c'est le tracé dont la forme définitive se trouve sur la planche X

θ	8	8 <sub>0</sub>	М	$M_0$	р.	$10^5 \times \alpha_{50,\theta}$	10 <sup>5</sup> ×δ
		1010.00	005010		10.00		
-211.39	925.77	4256.99	235349	205756	49.82	383.1	0
-211.40	926.03	1776.74	235359	85987	49.89	383.0	+0.1
-209.84	926.05	4256.99	227703	206436	49.99	382.6	-0.5
-205.00	926·26	4256·99	202845	204630	49.54	380.8	-0.7
-203.57	925.77	1776.73	193960	85043	49.32	379.1	+0.4
-190.95	1598.96	4256.98	272697	206526	50.01	374.7	+ 0.1
-188.52	1599.24	4256·99	261738	206203	49.94	373.5	+0.6
-184.28	1599.93	4256.98	247344	205677	49.80	373.1	0
-183.65	2070.99	4256.98	317681	205855	49.85	372.8	+0.1
-183.72	2071.56	4256.99	318255	205811	49.83	373.0	-0.1
		111/2 6 12		424 1242		11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	and a state of the

Isobare 50 atm.

Isobare 40 atm.

θ	8	8 <sub>0</sub>	М	$M_{0}$	р	$10^5 \times \alpha_{40,0}$	10 <sup>5</sup> ×δ
-211.78	926.45	1776.62	188749	69204	39.90	381.9	0
211.42	925.96	4256.67	186426	165404	39.80	381.7	0
-211.16	1598.23	4256.67	320773	165904	39.93	381.6	0
-209.19	925.73	4256.67	177075	166351	40.04	380.4	+0.2
-204.14	926.84	4256.67	157708	164570	39.60	378.6	-0.1
-190.59	1598.87	4256.70	217313	166363	40.04	373.8	+0.1
-184.67	1598.80	4256.67	199546	165990	39.95	372.3	+0.1
-183.71	1599.17	4256.67	197551	166110	39.98	372.4	-0.2
-183.78	2071.26	4256.67	255552	166168	39.99	372.0	+0.2
-183.65	2071.31	4256.67	254895	165513	39.83	372.5	-0.3
							See Street

Isobare 30 atm.

0	8	80	М	Mo	р	$10^5 \times \alpha_{30,\theta}$	$10^5 \times \delta$
$\begin{array}{r} -211\cdot 25 \\ -211\cdot 05 \\ -210\cdot 36 \\ -204\cdot 49 \\ -190\cdot 09 \\ -187\cdot 01 \\ -183\cdot 83 \\ -183\cdot 73 \\ -188\cdot 71 \end{array}$	925.89 1598.04 926.02 926.00 1598.79 1598.78 1599.64 2071.18 2071.41	4256:36 4256:36 1776:51 4256:36 4256:36 4256:36 4256:36 4256:36 4256:36	135181 235332 133108 117298 160548 153948 148614 190102 191922	124430 125525 52099 124240 124748 124893 125616 124342 125095	29.76 30.03 29.86 29.71 29.84 29.87 30.05 29.74 29.92	378·7 378·9 378·4 376·4 372·5 371·8 371·2 371·1 371·1	+0.2 -0.1 0 -0.1 0 -0.1 0 -0.1 0 0

Isobare 20 atm.

θ	8	. 8 <sub>0</sub>	М	$M_{0}$	p	$10^{5} \times \alpha_{20,0}$	$10^5  imes \delta$
$-211 \cdot 43 \\ -211 \cdot 37 \\ -203 \cdot 65 \\ -189 \cdot 91 \\ -183 \cdot 66 \\ -183 \cdot 61$	925.69 1598.01 925.69 1598.69 2071.39 1599.45	$\begin{array}{r} 4256.05\\ 4256.05\\ 4256.05\\ 4256.04\\ 4256.01\\ 4256.05\\ \end{array}$	87420 151985 75230 106706 126845 97603	83118 83865 83163 83920 83659 83378	19 76 19·94 19·77 19·95 19·89 19·82	875·8 875·1 373·0 871·0 369·7 369·8	$ \begin{array}{c} -0.1 \\ 0 \\ -0.3 \\ +0.1 \\ 0 \end{array} $

Isobare 10 atm.

θ.	8	8 <sub>0</sub>	М	M <sub>o</sub>	p p	$\left  10^5 \times \alpha_{10,\theta} \right $	$10^5 \times \delta$
-211·34 -210·85 -183·79 -183·65	1597·73 1598·03 2071·04 1598·84	4255.73 4255.73 4255.73 4255.73 4255.73	72023 68493 64401 50302	41470 39870 42840 43359	9.80 9.42 10.12 10.25	371·0 370·9 367·9 368·1	

§ 16. Résultats. En représentant toutes ces observations, sous la forme de tracés, tantôt de lignes isothermiques, tantôt d'isobares, j'arrive au moyen d'interpolation graphique, en tenant toujours compte de l'ensemble des données expérimentales, aux résultats contenus dans la table III. La concordance de ces résultats est en général bonne, comme le prouve l'insignifiance relative des erreurs  $\delta$  données dans les tables précédentes. Aux températures basses elle est généralement meilleure qu'aux températures élevées, comme c'était à prévoir. La méthode suivie par nous ne se prêtant pas bien aux faibles pressions, l'isobare de 1 atmosphère ne s'appuie que sur deux points, dont l'un, pour  $\theta = +100^{\circ}$  est dû à Regnault, l'autre (pour  $\theta = -190^{\circ}$ , voir la note du § 5) à M. M. Travers et Senter. Les planches IX et X tracées d'après la table III font voir les variations du coëfficient  $\alpha$ , en fonction de la température et de la pression <sup>1</sup>).

#### TABLE III.

Coëfficient moyen de dilatation de l'hydrogène de  $0^{\circ}$  à  $\theta^{\circ}$ sous pression constante p.

Pression		Température 0°								
p atm.	+ 100°	+20°	77°	-1040	-1470	-1830	-190°	- 205°	-2120	
-			1	-						
				Valeu	rs de 10	$)^{5} \times \alpha p \theta$				
1	366.1 2)	-	-	-	-	-	367.23)	-	-	
5	365.5	365.5	365.8	366.1	366.6	367.4	367.8	368.5	369.1	
10	364.6	364.7	365.2	365.6	366.7	368.0	368.5	370.1	371.1	
15	363.7	363.9	364.6	365.2	366.8	368.8	369.6	371.7	373.2	
20	362.9	363.1	364.0	364.8	366.9	369.7	370.7	373.4	375.4	
25	362.0	362.3	363.5	364.4	367.0	370.4	371.6	375.1	377.4	
30	361.1	361.5	362.9	364.0	367.0	371.0	372.4	376.6	379.2	
35	360.2	360.8	362.3	363.5	366.9	371.5	373.1	377.9	380.8	
40	359.4	360.1	361.8	363.1	366.8	372.1	373.8	378.9	382.1	
45	358·5	359.3	361.3	362.6	366.6	372.4	374.2	379.6	383.0	
50	357.6	858.6	360.8	362.1	<b>366·3</b>	372.7	374.6	380.2	383.5	
55	356.7	357.8	360.2	361.6	365.9	372.8	374.8	380.6	383.8	
60	355.8	357.1	359.6	361.1	365.4	372.8	374.9	380.8	384.1	
	Participant of the									

§ 17. Compressibilité de l'hydrogène. Il est facile maintenant de calculer les coëfficients de compressibilité d'après la

') Dans une note préliminaire, présenté en 1904 à l'Assoc. brit. pour l'avancement des sciences, les valeurs de  $\alpha$  relatives à la température — 190° sont trop grandes, à cause d'une détermination défectueuse de la température. Il faut les remplacer par celles de la table III, donnée ici.

<sup>2</sup>) Régnault.

<sup>3</sup>) Travers et Senter, l. c.

formule  $\eta_{\theta} = \eta_0 (1 + \alpha_{p, \theta}, \theta)$ , en partant de la compressibilité  $\eta_0$  à  $\theta^0$  (table I) et en utilisant les valeurs de  $\alpha_{p, \theta}$ , données au § précédent. On trouve les résultats de ce calcul dans la table IV.

#### TABLE IV.

Compressibilité de l'hydrogène à température constante.

Pression		Température 0								
p atm.	+ 100°	00	-77°	-104°	-147°	-1830	-190°	-205°	-212°	
19	olalia	Valeurs de $n = nv$								
1	1.3661	1.0000	0.7180	0.6189	0.4611	0.3283	0.3023	0.2470	0.2207	
5	1.3688	1.0024	0.7201	0.6208	0.4622	0.3284	0.3020	0.2452	0.2180	
10	1.3721	1.0055	0.7228	0.6232	0.4635	0.3284	0.3012	0.2427	0.2145	
15	1.3755	1.0086	0.7255	0.6255	0.4648	0.3279	0.3004	0.2401	0.2106	
20	1.3789	1.0118	0.7282	0.6279	0.4661	0.3272	0.2991	0.2373	0.2065	
25	1.3823	1.0150	0.7309	0.6303	0.4674	0.3270	0.2984	0.2345	0.2029	
30	1.3858	1.0181	0.7336	0.6327	0.4689	0.3270	0.2977	0.2321	0.1997	
35	1.3892	1.0213	0.7364	0.6352	0.4705	0.3270	0.2973	0.2301	0.1968	
40	1.3927	1.0245	0.7391	0.6376	0.4721	0.3270	0.2970	0.2288	0.1946	
45	1.3961	1.0277	0.7418	0.6402	0.4739	0.3273	0.2970	0.2280	0.1933	
50	1.3996	1.0309	0.7445	0.6427	0.4758	0.3278	0.2972	0.2275	0.1928	
55	1.4030	1.0341	0.7473	0.6452	0.4779	0.3286	0.2977	0.2273	0.1926	
60	1.4064	1.0373	0.7501	0.6478	0.4801	0.3296	0.2984	0.2275	0.1928	
								CEVEL CALL		

§ 18. Les minima de pv. Dans son mémoire cité dans l'introduction, S. Wróblewski propose une application intéressante du théorème général des états correspondants au calcul des constantes critiques d'un gaz; elle est basée sur la considération des positions des minima de courbes isothermes de compressibilité  $\eta_0 = f(p)$ . Il croyait avoir démontré, par ses expériences, l'existence d'un minimum de l'isotherme —182.4 de l'hydrogène, pour une pression voisine de 14 atmosphères. En comparant les coordonnées réduites de ce minimum avec les positions des minima de quelques autres gaz, il conclut que cette observation s'accorde avec les valeurs des constantes critiques de l'hydrogène  $\theta_c = -240.4$ ,  $p_c = 13.3$  atm. déduites par lui-même au moyen d'un raisonnement d'un ordre tout à fait différent. Il n'hésite donc pas à énoncer le théorème qui porte son nom, savoir: que les positions des minima des courbes de compressibilité, exprimées en coordonnées réduites, sont les mêmes pour tous les gaz. Malheureusement l'existence du minimum à 14 atm. pour l'isotherme — 182·4, signalée par Wróblewski, est plus que douteuse, comme l'a déjà remarqué M. J. Zakrzewski, l'éditeur du mémoire posthume de Wróblewski; il paraît qu'une erreur de calcul ait été la cause de l'inflexion correspondante de l'isotherme. Tout de même il est très remarquable que les constantes critiques de l'hydrogène, données à une époque déjà ancienne par Wróblewski, diffèrent si peu de celles qui résultent des expériences modernes sur l'hydrogène liquide. Quant au théorème de Wróblewski qui vient d'être rappelé et dont l'accord avec l'expérience a été mis en évidence, pour plusieurs gaz, par Wróblewski lui-même et par d'autres savants, il paraît que précisément pour l'hydrogène il soit loin d'être applicable.

En effet, les valeurs de  $\eta_{\theta}$  données au § précédent (table IV) et les courbes de compressibilité tracées d'après les données de cette table (fig. 5) prouvent avec évidence l'existence des minima aux températures les plus basses à partir de -183º. Pour l'isotherme de -183º en trouve un minimum très peu prononcé vers 32 atm; un autre, plus marqué vers 43.5 atm. pour l'isothérme -190°; enfin des minima vers 55 atm. et 54.8 atm. pour les isothermes - 205° et  $-212^{\circ}$  respectivement. Bien que l'existence de ces minima soit incontestable, j'insiste pour constater que les pressions correspondantes sont très incertaines; une erreur de moins de 0.03% dans la valeur du coëfficient  $\alpha_{p,\theta}$ , ce qui représente la limite extrême de précision de mes déterminations dans la région de températures basses, suffit pour déplacer les positions de ces minima très aplatis de plusieurs atmosphères. Malgré cette incertitude je crois qu'il est bien établi, qu'à la température de -183° il n'y a pas de minimum à 14 atmosphères, mais qu'en réalité il existe vers une pression à peu près double. Une discordance pareille a également lieu pour les autres isothermes. Il est vrai que le parcours de la courbe normale des positions réduites des minima de pv est mal connu au delà de la température réduite de 2.0 ou 2.5; tout de même, si, en se basant sur ce tracé si peu certain, on cherche à calculer la pression critique de l'hydrogène, en partant de la température critique de  $-241 = 32^{\circ}$  abs., qui paraît être bien fondée, on obtient des valeurs variables, selon l'isotherme choisie: 21 atm. résulteraient du minimum à  $-212^{\circ}$ , tandis que les minima à  $-190^{\circ}$ et -183º conduisent à une pression d'une trentaine d'atmosphères



environ. Tout se passe donc comme si l'hydrogène, à des températures plus élevées que —180° ou —190°, était un gaz, auquel appartiendraient les constantes critiques:  $\theta_c = -241°$ , et une pression critique  $p_c$  à peu près double de celle, qui résulte des expériences sur l'hydrogène liquide (entre 13·5 et 15 atm. selon M. Olszewski). Il ne me paraîtrait donc pas trop hardi d'émettre l'hypothèse, qu'à mesure que la température de l'hydrogène s'approche de son point critique, une polymérisation graduelle de ses molécules a lieu, qui résulte dans la formation de molécules doubles à l'état critique. Quoi qu'il en soit, je tiens à rappeler que je ne suis pas seul à signaler des propriétés anomales de l'hydrogène aux températures très basses. M. Dewar, à l'occasion d'une étude comparative des gaz solidifiés <sup>1</sup>), est parvenu à des conclusions, à peu près analogues.

§ 19. Le coëfficient de pression. À l'aide du diagramme de courbes de compressibilité  $\eta_0 = f(p)$  (fig. 5) on trouve aisément la variation de la pression avec la température, à volume constant. Il suffit, comme on sait, de mener des lignes droites par l'origine des coordonnées; leurs intersections avec les courbes  $\eta$  marqueront les pressions correspondantes aux températures inscrites sur ces courbes; la densité, dont la valeur est indiquée par le rapport  $p:\eta$ , restant constante. Par ce moyen, ou plutôt par un calcul simple, équivalent à cette construction, je suis arrivé aux nombres contenus dans la table suivante, dans laquelle l'unité de la densité est la densité normale. Les droites ont été menées par les points  $v = \frac{1}{60}$ ,  $v = \frac{1}{55}$ ..... de l'isotherme  $\eta_0$  (voir table II). Pour cette raison la table V s'arrête à la densité  $\frac{1}{60}$  (droite O M, fig. 5).

#### (Voir Table V.)

Comme dans la plupart des corps étudiés antérieurement, il se trouve qu'aux températures suffisamment élevées, la pression, à densité constante, est très exactement une fonction linéaire de la température. En effet les courbes qu'on obtient, en prenant les températures pour abscisses, les pressions, correspondantes à une densité donnée, pour ordonnées, sont des droites, à partir de  $+100^{\circ}$ 

1) Proceed. Roy. Soc. March. 1904.

#### TABLE V.

# Pressions de l'hydrogène

à température  $\theta$ , densité constante =  $\frac{1}{2}$  normale.

Densité		Température 0							
$\frac{1}{v}$	+100°	00	-77°	-1040	-147°	-183°	-190°	-205°	-212"
	-	A tracabàrca							
5	6.85	5.012	3.60	3.10	2.31	1.64	1.51	1.23	1.10
10	13.75	10.056	7.21	6.21	4.62	3.28	3.02	2.46	2.20
15	20.69	15.131	10.85	9.34	6.94	4.93	4.53	3.69	3.29
20	27.68	20.238	14.50	12.49	9.27	6.57	6.04	4.90	4.37
25	34.73	25.380	18.18	15.64	11.60	8.21	7.55	6.12	5.44
30	41.82	30.554	21.88	18.82	13.94	9.85	9.05	7.32	6.51
35	48.96	35.762	25.59	22.01	16.28	11.49	10.55	8.52	7.57
40	56.19	41.006	29.33	25.22	18.63	13.12	12.04	9.71	8.62
45	63.40	46.285	33.09	28.44	20.98	14.76	13·53	10.90	9.67
50		51.598	36.87	31.68	23.35	16·39	15.02	12.08	10.70
55		56.945	40.67	34.93	25.72	18.02	16.50	13.25	11.73
60	_	62.331	44.49	38.21	28.10	19.64	17.98	14.42	12.74
1000						, 1			61

jusqu'à —100° environ. Ce n'est qu'au dessous de cette température, que la pression commence à diminuer plus rapidement, d'autant plus que la température est plus basse et la densité plus grande. Pour toute température supérieure à —100° on peut donc mettre

$$p = p_0 \left( 1 + \beta \,.\, \theta \right) \tag{3}$$

 $p_0$  étant la pression à 0°, correspondante à la densité considérée. Le coëfficient de pression  $\beta$  est d'ailleurs une fonction croissante de la densité. Par une analyse soigneuse des nombres de la table V je trouve que, dans les limites de cette table, c'est à dire pour des densités comprises entre 1 et 60, l'accroissement du coëfficient  $\beta$  avec la densité est nettement proportionnel à celle-ci (et non pas au carré de la densité, comme cela résulterait de la formule de M. van der Waals). En considérant le point  $\beta = 0.0036625$  pour  $p_0 = 1$  mètre de mercure, comme un point certain de la droite représentant la variation de  $\beta$  avec la densité, je trouve que la valeur

$$\beta = 0.0036612 + \frac{0.000000984}{v}$$
 (3 bis)

rend très bien compte de mes observations. En supposant que la formule soit applicable à l'hydrogène raréfié, la partie constante de cette expression serait donc la valeur limite du coëfficient de pression (et aussi de dilatation) pour une densité extrêmement faible.

Dans la table VI on trouve les différences  $\Delta$  entre les valeurs calculées d'après la formule (3) et les valeurs de la pression p, tirées de l'observation (table V).

# TABLE VI.

# Valeurs des différences

								10 x 20 x 1	1012	
Densité		Température θ								
$\frac{1}{v}$	+100°	00	-77°	-104°	-147°	-183°	-190°	-205°	-212°	
1000	2:01	Différences A on etwarking								
and a start	20/199		D	11101 011 CE	S A CH	atmosph	6168		105	
5	0	0	0	0	0	+0.01	+0.01	+0.01	+0.02	
10	0	0	0	+0.01	+0.01	+0.05	+0.05	+003	+0.03	
15	0	0	0	+ 0.01	+0.01	+0.02	+0.03	+ 0.04	+0.02	
20	+0.01	0	0	0	+0.05	+0.03	+0.04	+0.07	+0.07	
25	0	0	0	+0.01	+0.03	+0.05	+0.06	+0.08	+ 0.11	
30	+0.01	0	-0.01	+0.01	+0.04	+0.02	+0.08	+0.12	+0.14	
35	+0.05	0	0	+0.01	+0.02	+0.09	+0.10	+0.15	+0.17	
40	-0.01	0	-0.01	0	+ 0.07	+ 0.12	+0.13	+ 0.19	+0.21	
45	+0.03	0	-0.01	+0.01	+0.09	+0.14	+0.17	+0.23	+0.25	
50	-	0	-0.01	+0.01	+0.10	+ 0.17	+0.50	+0.527	+ 0.31	
55	-	0	-0.05	+ 0.01	+ 0.12	+0.21	+0.52	+0.32	+0.36	
60	-	0	-0.01	0	+ 0.14	+0.26	+0.59	+0.37	+0.43	

 $\Delta = p_0 \left\{ 1 + \left( 0.0036612 + \frac{0.000000984}{v} \right) \cdot \theta \right\} - p.$ 

Ce n'est qu'à partir de  $-100^{\circ}$  que les différences  $\Delta$  deviennent systématiques et atteignent 2 à  $3^{\circ}/_{\circ}$  pour  $-212^{\circ}$ . L'allure de ces différences est assez régulière pour pouvoir être exprimée par une formule empirique. On trouve aisément que les produits  $v \cdot \Delta$ , pour une température donnée, suivent de très près les lignes droites. L'expression complète de la pression à volume constant serait donc

(4) 
$$p = p_0 \left(1 + \beta \cdot \theta\right) - \frac{l(\theta)}{v} - \frac{m(\theta)}{v^2},$$

les coëfficients l et m étant des fonctions de la température seule. La forme de ces fonctions ne semble pas être simple. Je trouve les

336

valeurs suivantes des coëfficients l et m pour plusieurs températures:

θ	$l(\theta)$	$m\left(  heta ight)$		
-1000	presque 0	presque 0		
-1470	0.0003	0.000034		
-1830	0	0.000072		
-1900	0.0003	0.000076		
-205°	0.0017	0.000075		
-2120	0.0008	0.000106		

D'ailleurs il ne faut pas attribuer trop d'importance à ces nombres. Il se peut fort bien, que l'allure régulière des petites différences  $\Delta$ , se soit introduite artificiellement par les procédés graphiques servant à l'élimination des erreurs accidentelles. Je remarquerais seulement que dans mes anciens travaux sur l'air atmosphérique<sup>1</sup>) j'ai constaté des différences  $\Delta$  du même sens.

§ 20. L'équation caractéristique de l'hydrogène. Considérons l'unité de volume d'hydrogène sous la pression d'une atmosphère, à 0°. Comprimons ce gaz, sans changer la température, jusqu'à ce que la densité devienne  $\frac{1}{v}$ ; la pression  $p_0$  qui en résulte est donnée par l'équation (2) du § 12. Enfin, changeons la température de 0° à  $\theta^0$ , à densité constante; la pression prendra la valeur p, calculable d'après l'équation (3) ou (4) du § précédent. Finalement on obtient:

$$p v = \left(0.999384 + \frac{0.0006154}{v} + \frac{0.0000000984}{v}\right) \left\{1 + \left(0.036612 + \frac{0.000000984}{v}\right) \cdot \theta\right\} - l(\theta) - \frac{m(\theta)}{v}$$

une équation qui rend compte de mes observations, pour des densités, qui ne dépassent pas  $60 \times$  densité normale. Pour des températures supérieures à  $-100^{\circ}$  ou pourra mettre l = m = 0.

1) "Rozprawy" de l'Acad. de Cracovie XXXII, 1895.

3

L'étude expérimentale des isothermes de l'hydrogène, donnée dans ce mémoire, ne suffit pas pour constituer une description complète des propriétés de ce gaz au point de vue thermodynamique. Il faudrait la compléter par une étude calorimétrique, comme je l'avais tenté autrefois dans le cas de l'air atmosphérique. La question si importante et si intéressante des variations de l'effet Kelvin-Joule pour l'hydrogène, abordée d'une manière si heureuse par M. Olszewski, par sa détermination du point d'inversion, s'impose ici en premier lieu, et je me propose de poursuivre prochainement son étude.

Laboratoire de physique de l'Université de Cracovie, mai 1905.



### Table des articles du Nº 4. Avril 1905.

16. M. T. GODLEWSKI. L'actinium et ses produits.

# Table des articles du Nº 5. Mai 1905.

17. SÉANCE PUBLIQUE ANNUELLE DU 20 MAI 1904. — 18. MM. H. GOLDMANN, J. HETPER et L. MARCHLEWSKI m. t. Recherches sur la matière colorante du sang. — 19. M. ST. NIEMENTOWSKI. Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. — 20. M. H. ZAPAŁOWICZ. Revue critique de la flore de Galicie. IV partie — 21. M. A. BECK. Action des rayons du radium sur les nerfs périphériques. — 22. M. T. GODLEWSKI. Sur certaines propriétés radioactives de l'Uranium.

# Table des articles du Nº 6. Juin 1904.

23. M. A. W. WITKOWSKI. Sur la dilatation de l'hydrogène. – 24. M. M. RACIBORSKI. Propriétés oxydantes et réductrices de la cellule vivante. I-ère partie. Sur la faculté oxydante de la surface absorbante de la racine des plantes à fleurs. – 25. M. M. RACIBORSKI. Sur le genre des Fougères Allantodia Wall. – 26. MM. W. BACZYŃSKI et S. NIEMENTOWSKI. Dioxyacridinecétone et ses dérivés. – 27. M. THAD WIŚNIOWSKI. Sur l'âge des couches à Inocérames dans les Carpathes. – 28. M. R. NITSCH. Expériences sur la rage de laboratoire (virus fixe). III-ème partie. – 29. Compte rendu de la Commission physiographique, vol 38.



Kdn., Czapskich 4 - 678. 1. XII. 52. 10.000



5862983