Définition mécanique des états liquide et gazeux

Autor(en): **Wisniewski, Félix-Joachim de**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **3 (1921)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-741062

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

DÉFINITION MÉCANIQUE

DES

ÉTATS LIQUIDE ET GAZEUX

PAR

Félix-Joachim de WISNIEWSKI

(de Varsovie.)

La présente note est relative à un essai de théorie cinétique des gaz et des liquides qui fait ressortir nettement la différence qu'il y a entre les états liquides et les états gazeux de la matière en même temps qu'il définit l'état critique.

Le point de départ consiste dans l'hypothèse qu'un gaz ou un liquide est constitué par des molécules qui s'attirent avec une certaine force et sont en mouvement conformément aux lois de de la mécanique rationnelle.

En un mot je considère le problème des liquides et des gaz comme un problème de N corps ou N est très grand.

Comme expression de la force avec laquelle les molécules s'attirent j'admettrai la suivante:

$$- m^2 f(r)$$

où m désigne la masse de chaque molécule et r la distance entre deux molécules.

La fonction $f(r)$ a la propriété de diminuer quand la distance augmente, de sorte que, pour toute valeur de r, on a

$$\frac{\partial f(r)}{\partial r} < 0 \qquad f(0) = \infty \; ; \; f(\infty) = 0 \; .$$

L'énergie potentielle de deux molécules sera égale à:

$$- m^2 \mathrm{F}(r) + \mathrm{C}$$

où C — est la constante d'intégration et où:

$$\frac{\partial F(r)}{\partial r} = -f(r)$$

pour F (r) j'admettrai les mêmes propriétés que pour $f(r)$, de sorte que, pour toute valeur de r :

$$\frac{\partial F(r)}{\partial r} < 0 \; ; \quad F(0) = +\infty \; ; \quad F(\infty) = 0 \; .$$

L'énergie potentielle totale U du système formé par N molécules sera alors :

$$U = -m^2 \sum_{ik} F(r_{ik}) + K$$

ou

$$K = \Sigma C \; .$$

Le signe Σ signifie qu'on doit faire la somme des énergies potentielles relatives à chaque paire de molécules. Si la constante C à une valeur égale pour toute paire de molécules, on a alors :

$$K = \frac{1}{2} N \, . \, (N - 1) \, . \, C \; .$$

Des propriétés de F(r) on déduit : quand les distances mutuelles des molécules augmentent, l'énergie potentielle U du système augmente aussi.

Comme exemple d'une telle force on peut envisager la force :

$$-\frac{a}{r^n}$$

où a — est une constante et n un nombre entier positif.

Les équations du mouvement d'une certaine molécule sont :

$$mx = -\frac{\partial U}{\partial x} \; ; \quad my = -\frac{\partial U}{\partial y} \; ; \quad mz = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

où je prends comme origine des axes le centre de gravité du système de N molécules.

Les seules intégrales connues de ce système d'équations au nombre de 3N sont : 1° l'intégrale des forces vives ; 2° trois équations donnant le centre de gravité ; 3° trois intégrales des aires.

En désignant par T l'énergie cinétique du système de N molécules

$$T = \frac{m}{2} \Sigma (x^2 + y^2 + z^2)$$

où le signe Σ signifie que la sommation doit être étendue à

toutes les molécules, on obtient pour l'intégrale des forces vives :

$$T + U = H_0$$

la constante H_0 désigne l'énergie totale de N molécules.

En introduisant la valeur de U on a

$$T - m^2 \sum_{ik} F(r_{ik}) + K = H_0$$

ou bien

$$\text{(A)} \qquad \underline{T - m^2 \sum_{ik} F(r_{ik}) = h}$$

ou

$$h = H_0 - K \ .$$

En posant λ la distance moyenne de deux molécules consécutives on peut admettre pour r la valeur

$$r = s \ . \ \lambda \qquad (s > 1) \ .$$

En introduisant cette valeur de r dans l'expression de U on aura :

$$\text{(A')} \qquad \underline{T - P(\lambda) = h}$$

ou

$$P(\lambda) = m^2 \sum_{ik} F(r_{ik}) = m^2 \sum_{ik} F(S_{ik} \ . \ \lambda) \ .$$

Les propriétés de $F(r_{ik})$ exigent pour $P(\lambda)$ que pour toute valeur de (λ) on ait

$$(\alpha) \qquad \frac{\partial P(\lambda)}{\partial \lambda} < 0$$

et de plus que :

$$(\beta) \qquad P(\infty) = 0 \ ; \quad P(0) = + \infty \ .$$

Je dois remarquer que le volume v du système augmente avec λ et qu'on a toujours

$$T \geqslant 0 \ .$$

Dans la discussion de l'équation (A') on doit distinguer deux cas : 1° quand $h > 0$ et 2° quand $h < 0$.

Commençons par le cas $h > 0$.

En posant $\lambda = 0$ dans l'équation (A') on obtient une contradiction ce qui montre que la distance moyenne λ possède une limite inférieure λ_0 différente de zéro. De l'inégalité :

$$P(\lambda) < T$$

on obtient, en tenant compte des relations (α) et (β), que λ peut avoir une valeur aussi grande que l'on veut.

Donc dans ce cas :

$$0 < \lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant +\infty .$$

Les dimensions du système moléculaire sont en état d'augmenter indéfiniment quand $h > 0$.

Dans le cas de $h < 0$, on déduit de la relation

$$P(\lambda) > T > 0$$

et des relations (α) et (β) que la distance moyenne λ a une limite supérieure λ_s différente de $+\infty$ définie par l'équation :

$$P(\lambda_s) = T \neq 0 .$$

Donc dans le cas $h < 0$ on a

$$0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda_s < +\infty .$$

Si en même temps :

$$T < +\infty \; ; \quad -\infty < h < 0$$

on a aussi une limite inférieure pour λ différente de zéro, donc :

$$0 < \lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda_s < +\infty .$$

Dans le cas $h < 0$, *les dimensions du système de N molécules sont finies,* contrairement au cas précédent.

En rapprochant les propriétés énoncées des systèmes de N molécules avec les propriétés des gaz et des liquides, on voit que les gaz qui ont une tendance à augmenter de volume indéfiniment ne peuvent être représentés que par le système de N molécules qui satisfait l'inégalité $h > 0$. Contrairement à ceux-ci, les liquides qui conservent leurs volumes ne peuvent correspondre qu'à un système de molécules qui satisfait la condition $h < 0$.

En identifiant les gaz qui tendent à augmenter indéfiniment de volume avec les systèmes mécaniques qui ont cette même propriété, on aura donc comme condition à satisfaire par les gaz :

$$h > 0 \quad \text{ou} \quad H_0 > K .$$

Identifiant les liquides avec les systèmes qui conservent un volume déterminé, on trouve pour ceux-ci comme condition à satisfaire :

$$h < 0 \quad \text{ou} \quad H_0 < K .$$

Les états gazeux sont donc caractérisés par l'inégalité :

$$h > 0 \quad \text{ou} \quad H_0 > k \ .$$

Les états liquides sont caractérisés par l'inégalité :

$$h < 0 \quad \text{ou} \quad H_0 < K \ .$$

L'état dans lequel les gaz et les liquides s'identifient c'est-à-dire *l'état critique de la matière* est caractérisé par les égalités :

$$h = 0 \quad \text{ou} \quad H_0 = K \ .$$

Nous avons ainsi obtenu la distinction entre les états gazeux et liquides au point de vue mécanique.

Dans le cas des molécules monoatomiques, la constante H_0 doit jouer le rôle de l'énergie interne du système. Dans le cas des molécules polyatomiques, on doit encore ajouter de l'énergie de rotation des molécules, que l'on désignera par E, de sorte que l'énergie totale sera :

$$H_0 + E \ .$$

Si par dQ on désigne la chaleur ajoutée au corps et par p la pression dirigée de l'intérieur vers l'extérieur du corps, le premier principe de la thermodynamique s'écrira :

$$dQ = dH_0 + dE + p \ . \ dv$$

ou dv — est un élément de volume.

A l'état critique de la matière l'énergie cinétique est égale à la partie variable de l'énergie potentielle :

$$T = P(\lambda) \ .$$

Il est impossible de vérifier ce point de vue relatif à la structure des corps liquides et gazeux, car on manque des données expérimentales nécessaires, l'énergie cinétique des corps à l'état critique n'étant pas connue, ainsi que le volume critique où l'on admet pour $P(\lambda)$ l'expression donnée par la théorie de Van der Waals. Naturellement je présente cette théorie à titre d'hypothèse. Il faut remarquer que la force intramoléculaire déduite récemment par M. Debije pour la correction de Van der Waals et qui est égale à

$$\frac{A}{r^9}$$

où A constante et r, distance entre deux molécules, satisfait à toutes nos conditions.

Si l'on admet pour l'énergie potentielle l'expression :

$$\frac{a}{v} + K$$

(a, constante, v, volume du système) qui correspond à la loi de Van der Waals on aura comme condition à satisfaire :

1° pour les gaz :

$$T(v, t) > \frac{a}{v}.$$

2° pour les liquides :

$$T(v, t) < \frac{a}{v}.$$

3° pour l'état critique :

$$T(v, t) = \frac{a}{v}.$$

On voit que ce point de vue montre bien l'unité de la nature des états liquides et gazeux en même temps qu'il permet de les distinguer nettement.

On est en état de comprendre maintenant pourquoi le liquide a toujours des dimensions finies, tandis que le gaz tend à augmenter de volume.