

Ferromagnétisme et équation caractéristique des fluides

Autor(en): **Weiss, Pierre**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **1 (1919)**

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742132>

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.

FERROMAGNÉTISME
ET
ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE DES FLUIDES

PAR

Pierre WEISS

(Avec 8 fig.).

L'interprétation des données expérimentales du ferromagnétisme est relativement simple aux très basses et aux très hautes températures. Aux très basses températures l'aimantation à saturation donne directement le moment atomique, aux températures élevées la variation linéaire de l'inverse du coefficient d'aimantation permet de le calculer en s'appuyant sur la théorie cinétique et la notion du champ moléculaire. Mais les moments ainsi trouvés sont différents. L'atome de nickel a trois magnétons au zéro absolu et dans l'intervalle de 440° à 870° , de l'échelle ordinaire, il en a huit. Cette constatation suffit à poser le problème du ou des changements d'état qui se produisent entre les deux régions. Ce problème se précise par le fait que le point de Curie déterminé par la disparition de l'aimantation spontanée est à une quinzaine de degrés au-dessous de celui qui résulte de la droite des inverses des coefficients d'aimantation aux températures élevées. Le voisinage du point de Curie est donc plus particulièrement le siège de phénomènes inconnus.

La fig. 1 donne un réseau d'isothermes magnétiques du nickel dans la région voisine du point de Curie¹. L'interprétation de

¹ Mesures faites en collaboration avec A. Piccard, travail en voie d'exécution.

ces courbes qui ne paraissent guère abordable à première vue s'est simplifiée de beaucoup par l'emploi de la représentation

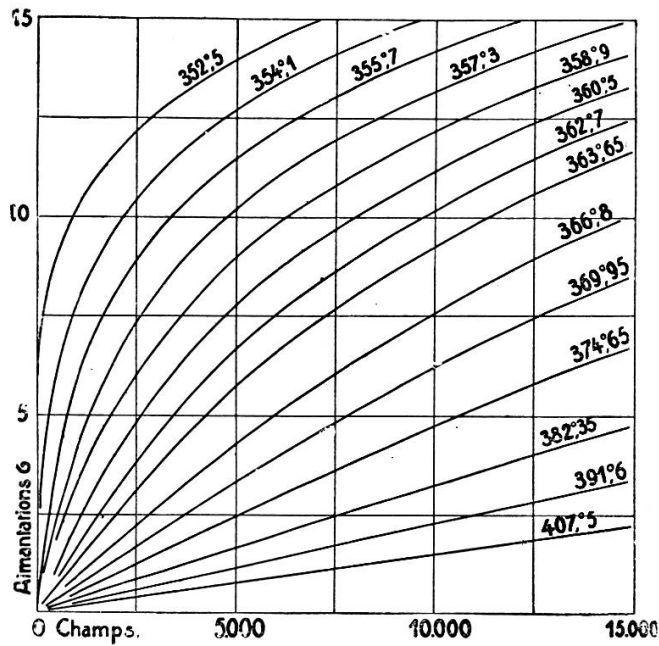


Fig. 1.

graphique de la fig. 2 où ont été portés les champs en fonction des températures pour des valeurs déterminées de l'aimantation

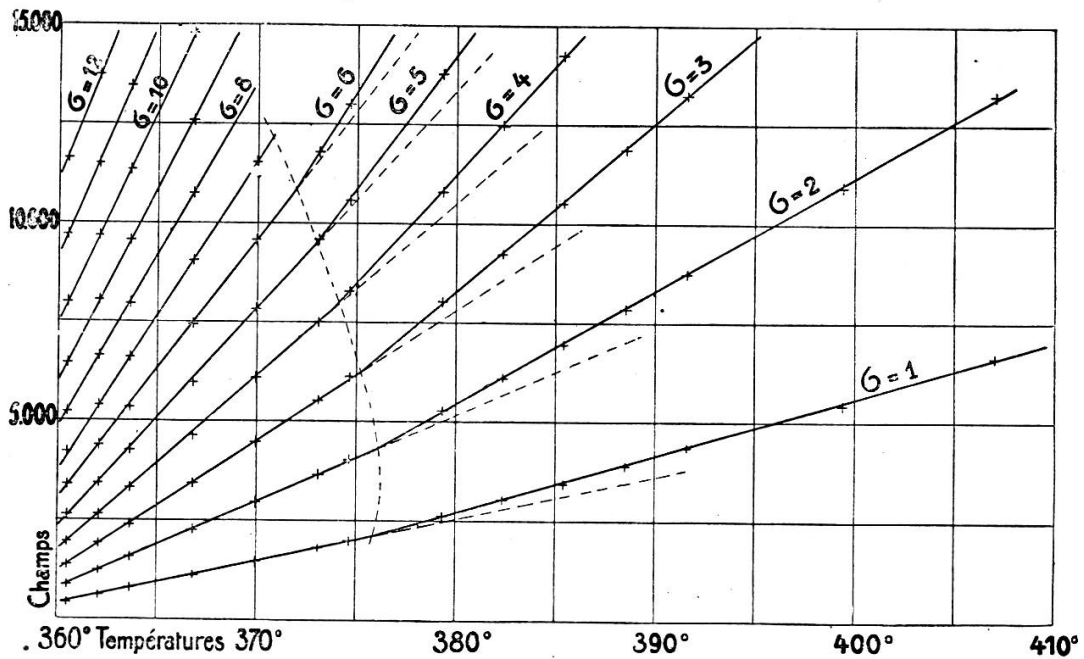


Fig. 2.

spécifique σ . Cette représentation a révélé la relation linéaire existant entre la température et le champ pour une valeur constante de σ . Mais les droites sont souvent coudées et le lieu des

coudes partage le plan en régions dont chacune, il semble plausible de l'admettre, correspond à un état particulier de la matière.

La relation linéaire entre la température et le champ, pour une aimantation donnée, entraîne des conséquences thermodynamiques intéressantes. Je rappellerai d'abord la définition que j'ai donnée précédemment du champ moléculaire : c'est un champ magnétique qui, s'ajoutant au champ extérieur, exprime l'action de l'ensemble des aimants moléculaires environnants sur l'aimant moléculaire considéré. J'ai fait d'abord l'hypothèse simple :

$$H_m = n \cdot \sigma \quad n = \text{const.} \quad (1)$$

c'est-à-dire le champ moléculaire est proportionnel à l'intensité d'aimantation et dirigée comme elle. Cette hypothèse a permis de rendre compte d'un assez grand nombre de faits du ferromagnétisme jusqu'alors inexplicables¹. J'ai montré plus tard² que s'il est commode et intuitif de se représenter le champ moléculaire comme un véritable champ magnétique cette hypothèse est inutilement spécialisée et qu'il y a même des difficultés très sérieuses à admettre que les actions mutuelles d'orientation soient de nature magnétique ou électrostatique. Je définirai dorénavant le champ moléculaire par

$$H_m = - \frac{\delta U}{\delta \sigma} \quad (2)$$

U étant l'énergie de l'unité de masse de la substance et la température T et l'aimantation spécifique σ les deux variables. On se rend compte facilement que cette définition comprend comme cas particulier la définition (1); elle a l'avantage d'être indépendante de toute hypothèse sur la nature des forces. On a alors

$$dU = c_\sigma dT - H_m d\sigma \quad (3)$$

ou c_σ est la chaleur spécifique à aimantation constante. Le principe de la conservation de l'énergie donne :

$$\frac{\partial c_\sigma}{\partial \sigma} = - \frac{\partial H_m}{\partial T} \quad (4)$$

¹ *Journal de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 661; 1907.

² *Annales de Physique*, 9^e série, t. I, p. 134; 1914.

Le champ extérieur H fournit au corps un travail $Hd\sigma$. La chaleur élémentaire s'écrit par conséquent :

$$dQ = c_{\sigma} dT + (H + H_m) d\sigma \quad (5)$$

et, par application du principe de Carnot :

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_{\sigma}}{\partial \sigma} = - \frac{\delta \frac{H + H_m}{T}}{\delta T} \quad (6)$$

De (4) et (6) on déduit :

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{H + H_m}{T} \quad (7)$$

et

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_{\sigma}}{\partial \sigma} = - \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \quad (8)$$

L'équation (8) exprime que dans toute région où les lignes d'égale aimantation sont des droites, où par conséquent $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = 0$, on a $\frac{\partial c_{\sigma}}{\partial \sigma} = 0$ et que, à cause de (4) et (6), $\frac{H + H_m}{T}$ et H_m sont des fonctions de la seule variable σ :

$$\frac{H + H_m}{T} = \varphi_1(\sigma) \quad \text{et inversement : } \sigma = f_1 \left(\frac{H + H_m}{T} \right) \quad (9)$$

$$H_m = \varphi_2(\sigma) \quad (10)$$

(9) est la loi générale de l'aimantation en fonction du champ total $H + H_m$ et de la température T . Elle comprend comme cas particulier, en faisant $H_m = 0$, la loi donnée par Langevin pour les paramagnétiques. (10) exprime la dépendance du champ moléculaire de la variable σ , elle comprend comme cas particulier l'équation (1).

L'équation (7) exprime que le coefficient angulaire de l'une des droites de la figure (2) est égal à la valeur de $\frac{H + H_m}{T}$ correspondant à la valeur de σ et que l'ordonnée à l'origine de la droite donne le champ moléculaire changé de signe. La connaissance d'une famille de droites résout donc par points le problème de la détermination expérimentale des deux fonctions (9) et (10) dont dépend l'aimantation de la substance.

L'étude de la partie gauche de la fig. 2 a montré que le champ moléculaire est proportionnel à σ , avec une bonne approximation, jusqu'à la limite des expériences ($\sigma = 16$). Dans la partie de droite cette proportionnalité existe aussi avec un facteur différent. Les deux états du nickel sont en outre caractérisés par leurs nombres de magnétons et des phénomènes magnéto-caloriques différents. Ces propriétés feront l'objet de publications ultérieures.

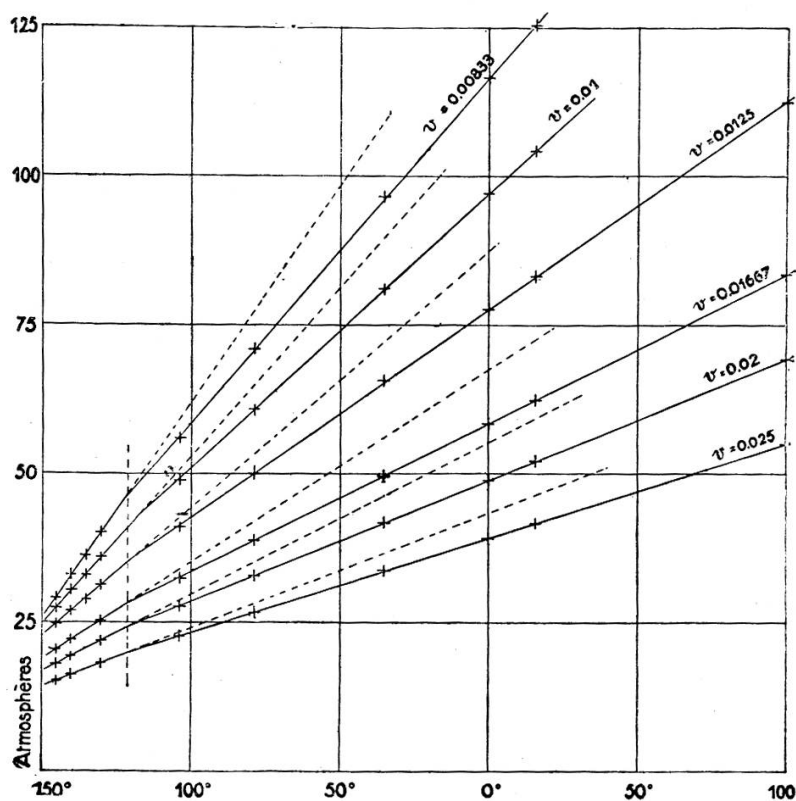


Fig. 3. — Air (Witkowski).

La méthode de discussion imaginée pour l'étude du réseau des isothermes magnétiques s'applique presque sans changement au *réseau des isothermes de compression des fluides*. Les lignes d'égal aimantation sont remplacées par les *isochores* ou lignes d'égal volume. La controverse au sujet du caractère curviligne ou rectiligne rigoureux ou approché de ces dernières est déjà ancienne¹. Elle paraissait close par la règle empirique donnée indépendamment par Sidney Young et Keesom : les isochores sont concaves ou convexes du côté de l'axe des tempéra-

¹ Voir KEESOM, *Comm. Leiden*, Vol. XI, suppl. 23, p. 754.

tures suivant que le volume est plus grand ou plus petit que le volume critique. Une révision suggérée par le phénomène magnétique m'a permis de reconnaître qu'ici encore les faits sont représentés d'une manière frappante par des droites coudées. Je vais donner quelques exemples caractéristiques.

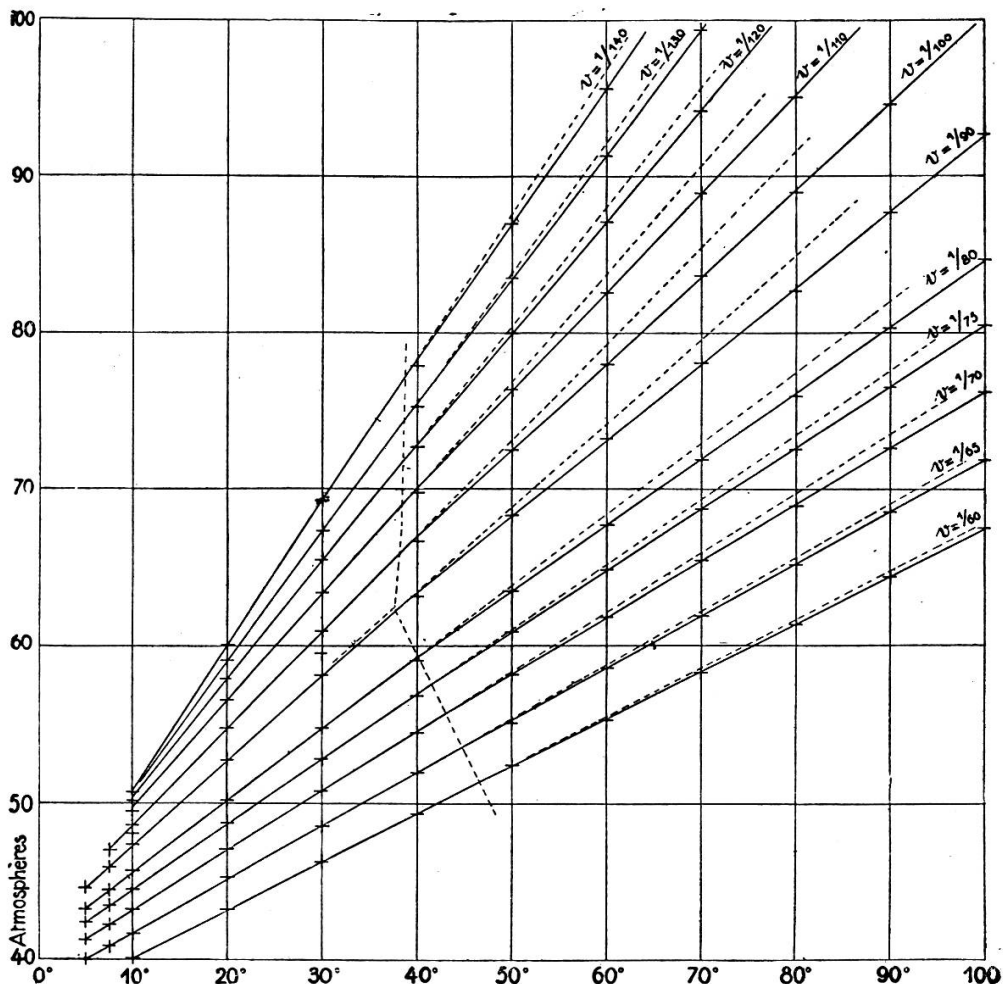


Fig. 4. — Ethylène (Amagat).

La fig. 3 représente, d'après les expériences de Witkowski, les isochores de l'air, remarquables par l'angle notable que font entre eux les deux segments. Dans cette figure et dans les suivantes les volumes ont été exprimés en fractions du volume normal à l'état de gaz parfait et les pressions en atmosphères.

La fig. 4 donne les isochores de l'éthylène déduites des isothermes d'Amagat. Les angles sont un peu moins grands mais les deux segments sont bien déterminés. Sont particulièrement caractéristiques les isochores des volumes voisins de 1/90. Les

points à 40° de la fig. 4 comme ceux aussi à $-103^\circ,5$ de la fig. 3 indiquent un léger arrondi au coude. Qu'il soit réel ou le résultat des interpolations, ce qui importe c'est moins la brusquerie plus ou moins grande du passage que l'existence de part et d'autre d'états bien définis.

La fig. 5 est la représentation des isochores de l'éther à l'état liquide, déduites par Amagat lui-même de ses observations aux très fortes pressions.

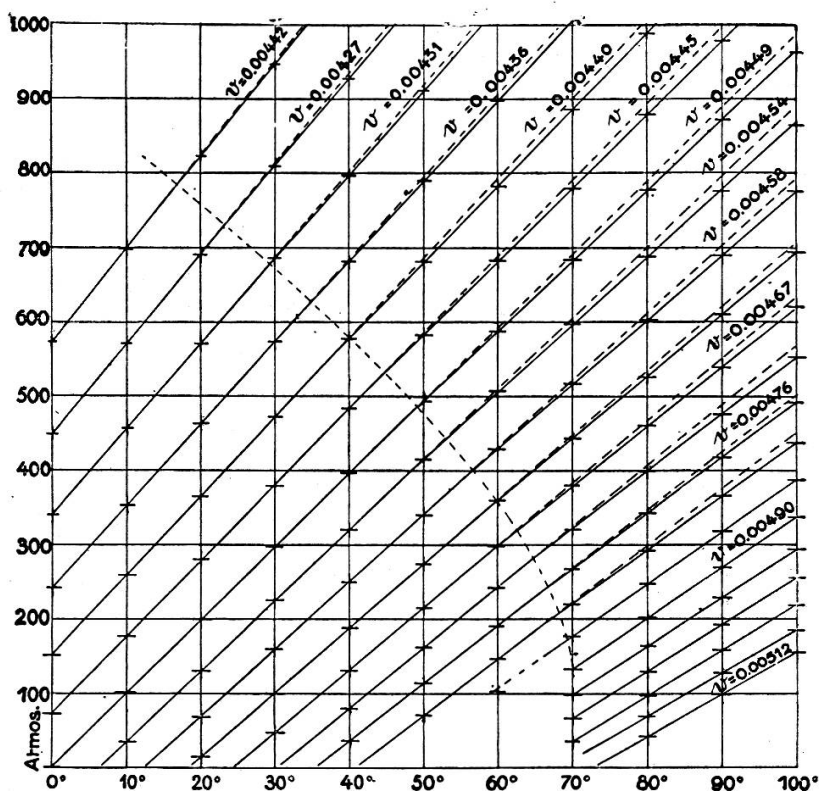


Fig. 5. — Ether (Amagat).

Enfin la fig. 6 donne une partie des expériences si précises de Sidney Young sur l'isopentane. Dans ce cas les droites coudees, et par suite les changements d'état dont ils sont le signe, se rencontrent dans une région de volumes peu éloignés du volume normal. Cela est assez remarquable puisque, aux grands volumes, on attribue volontiers à la substance des propriétés voisines de celles des gaz parfaits. En fait cette parenté est beaucoup plus grande pour la région de droite de la figure, aux températures élevées, que pour celle de gauche aux températures plus basses.

Le caractère énigmatique du changement d'état révélé par les coudes des isochores est une réelle difficulté. Néanmoins l'interprétation que je viens de donner paraît s'imposer comme reposant sur une large base expérimentale. Elle est appuyée en outre par le phénomène magnétique correspondant et par la netteté des conclusions que nous pourrons en tirer au sujet de l'équation caractéristique des fluides. On peut remarquer dès à

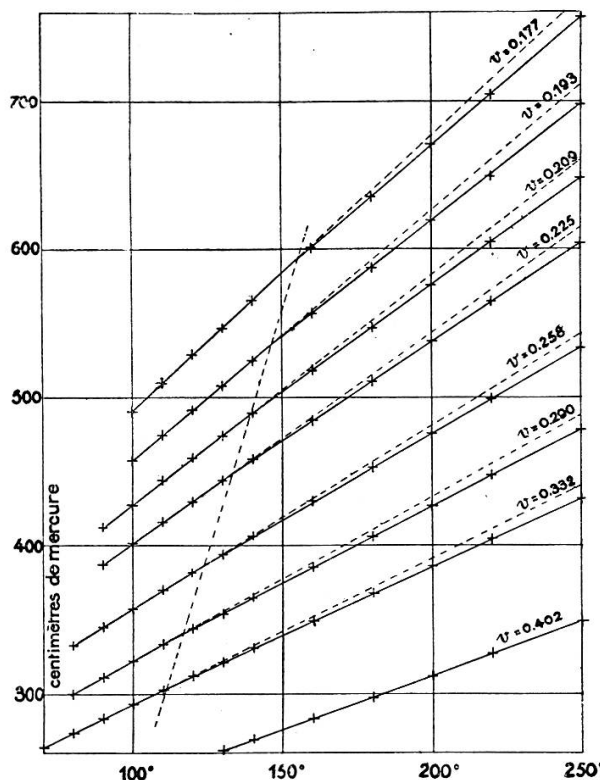


Fig. 6. — Isopentane (Sidney Young).

présent, qu'elle donne une explication plausible du médiocre succès de toutes les tentatives qui ont été faites pour perfectionner l'équation primitive de van der Waals. Le caractère non analytique des lois de compressibilité et de dilatation, considérées dans leur ensemble rend le problème insoluble avec les moyens mis en œuvre.

Pour pousser plus loin la discussion, je vais faire appel aux principes de la thermodynamique et serai amené à écrire des formules bien connues. Mais elles prennent un intérêt particulier par l'application aux régions d'isochores rectilignes. Le parallélisme complet avec les lois thermodynamiques du ferro-

magnétisme développées ci-dessus mérite aussi d'être souligné.

La pression interne qui joue un rôle analogue à celui du champ moléculaire a été définie tantôt comme terme correctif de la pression dans l'équation caractéristique, tantôt comme dérivée partielle de l'énergie U par rapport au volume v . Il est aisé de voir que ces deux définitions ne sont équivalentes que si le terme correctif de la pression est indépendant de la température. J'adopte la seconde définition :

$$\Pi = \frac{\partial U}{\partial v} . \quad (11)$$

Elle a l'avantage de donner à la pression interne une signification physique qui en fait un sujet de recherches intéressant, indépendamment du rôle qu'elle est appelée à jouer dans la construction d'une équation caractéristique. Soient c_v la chaleur spécifique à volume constant et T la température absolue, on a

$$dU = c_v dT + \Pi dv , \quad (12)$$

et la chaleur élémentaire s'écrit :

$$dQ = c_v dT + (p + \Pi) dv \quad (13)$$

où p est la pression extérieure.

Le principe de la conservation de l'énergie donne :

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial \Pi}{\partial T} \quad (14)$$

et celui de Carnot :

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial \frac{p + \Pi}{T}}{\partial T} \quad (15)$$

d'où par combinaison des deux :

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p + \Pi}{T} \quad (16)$$

et

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \quad (17)$$

Il résulte de (17), (14) et (15) que dans toute région où les isochores sont rectilignes :

$$\frac{\partial \frac{p + \Pi}{T}}{\partial T} = 0 \quad (18)$$

et

$$\frac{\partial \Pi}{\partial T} = 0 \quad (19)$$

ou

$$\frac{p + \Pi}{T} = f_1(v) \quad (20)$$

et

$$\Pi = f_2(v) \quad (21)$$

La détermination expérimentale des deux fonctions $f_1(v)$ et $f_2(v)$ du volume seul donne l'équation caractéristique par élimination de Π . La relation (21) est la « Loi de la pression interne ». Quant à (20), on peut l'envisager comme l'expression de la dépendance de v de la variable $\frac{T}{p + \Pi}$, c'est-à-dire de la température ramenée par division à la pression totale 1. J'appellerai donc (20) la « Loi de dilatation ».

L'équation (16) montre que le coefficient angulaire d'une isochore donne $\frac{p + \Pi}{T}$ et que l'ordonnée à l'origine changée de signe donne Π . La connaissance d'une famille d'isochores rectilignes équivaut donc à celle des deux fonctions $f_1(v)$ et $f_2(v)$.

J'examine d'abord la *loi de dilatation*. Les isochores de l'hydrogène, déduites des expériences de Kamerlingh Onnes et Braak, sont rectilignes avec une grande précision dans l'intervalle de température étendu, aussi bien absolument que relativement, de $T = 68^\circ 3$ à $T = 169^\circ 4$, avec des écarts systématiques au-dessous et au-dessus de cet intervalle. Elles donnent pour la loi de dilatation :

$$v = b + R \frac{T}{p + \Pi} \quad (22)$$

où R est avec toute la précision du dessin (un petit nombre de millièmes) la constante des gaz parfaits 1/273,1 (unités volume normal, atmosphère). Ceci est très remarquable, la pression interne atteignant 16,2 atmosphères, plus du quart de la plus grande pression extérieure et le covolume b étant égal au cinquième du plus petit volume observé.

On peut contrôler l'exactitude de cette loi en admettant $R = 1/273,1$ et en calculant par chacune des isochores la valeur de b :

v obs.	$\frac{T}{p+11}$ obs.	b calc.
0,0052	1,132	0,001055
0,0058	1,298	0,00105
0,0065	1,492	0,00104
0,0100	2,445	0,00105
0,0125	3,122	0,00107
0,0150	3,808	0,00106
0,0200	5,155	0,00112

Le covolume calculé a une constance remarquable. La dernière valeur seule est un peu divergente, mais l'écart est encore faible comparé au volume observé 0,0200.

Ces résultats relatifs à l'hydrogène sont confirmés par les expériences plus anciennes de Witkowski qui donnent par le même procédé de discussion appliqué à la même région :

$$b = 0,00113$$

avec une constance comparable, pour un intervalle des volumes encore plus grand allant de 0,0057 à 0,0667.

J'ai examiné de même tous les matériaux à ma disposition. Pour toutes les familles d'isochores rectilignes de toutes les substances j'ai trouvé, au degré de précision des expériences, une relation de la forme (22), mais en général avec un coefficient $R' = \zeta R$ où le facteur ζ a une valeur supérieure à l'unité. Dans la fig. 7 a été représentée, d'après les expériences d'Amagat, la loi de dilatation de l'anhydride carbonique dans une région comprise entre 60° et 100° de l'échelle ordinaire. Cette représentation est très exactement une droite s'étendant depuis la valeur très faible du volume réductible $v-b$, égale seulement à la moitié du covolume b jusqu'à une valeur environ huit fois plus grande. L'inclinaison de cette droite donne $\zeta = 1,30$.

Les deux autres lois de dilatation représentées dans la même figure sont relatives à des familles d'isochores rectilignes de l'argon et de l'isopentane. Elles manifestent une nouvelle espèce de changement d'état par le fait que la représentation est composée, pour chacune de ces substances de deux segments recti-

lignes formant une droite coudée. Il y a donc pour chacune d'elles deux covolumes différents et deux valeurs de ζ qui sont pour l'isopentane $\zeta = 1,20$ et $1,38$ et pour l'argon $\zeta = 1,39$ et 1 .

Quand une substance, commel'isopentane dans les expériences

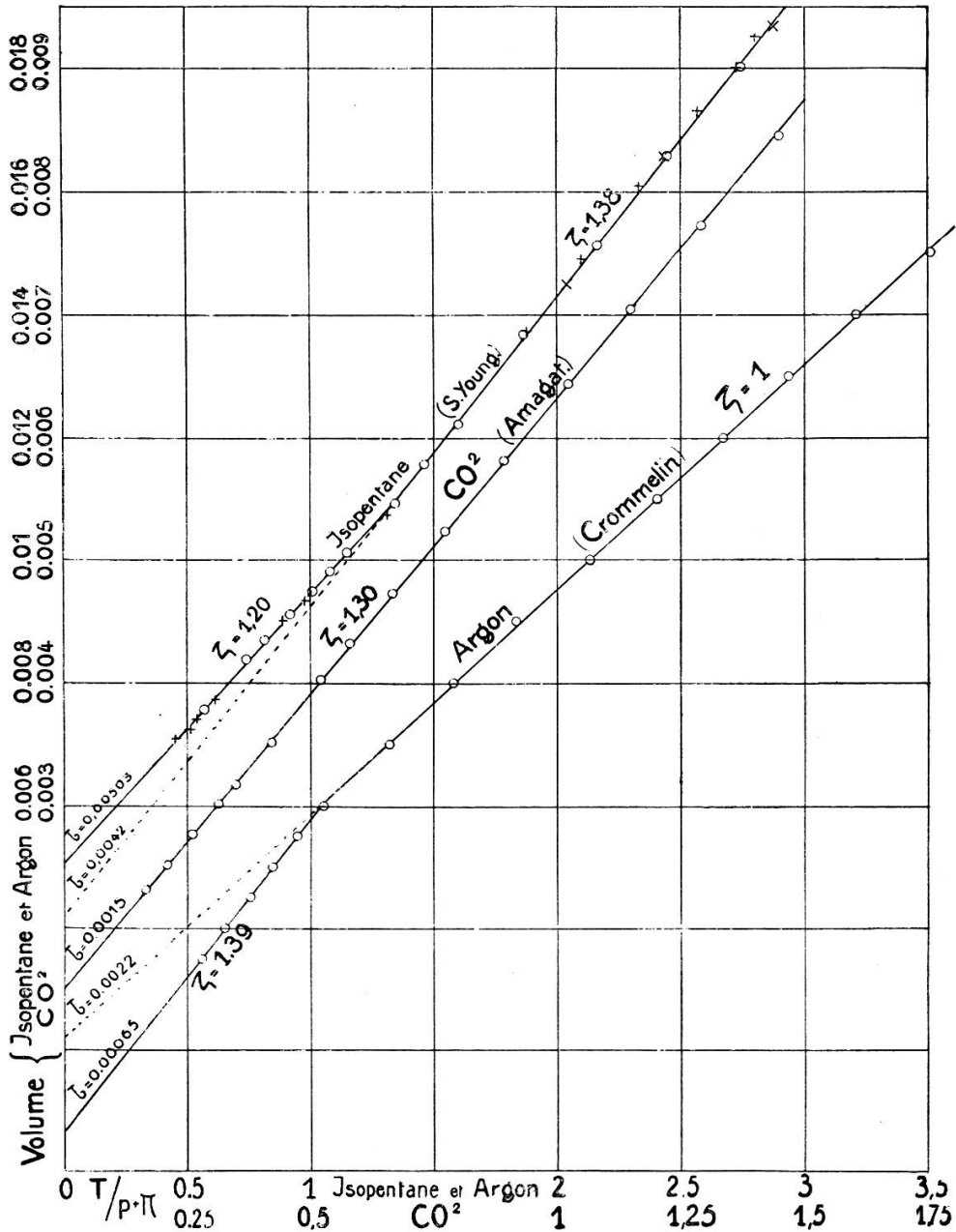


Fig. 7.

de Sidney Young, est étudiée dans un domaine très étendu de volumes et de pressions (les volumes varient de 0,005 à 12,8, les pressions dépassent 70 atmosphères) elle présente un assez grand nombre d'états différents caractérisés par les valeurs de ζ et de b .

Les coefficients ζ prennent, semble-t-il, un nombre limité de valeurs empruntées indépendamment de la nature de la substance à une même série de nombres...

1 ; 1,05 ; 1,10 ; 1,20 ; 1,29 ; 1,39 ; ... 1,78 ; ... 2,65 ; ...

et d'autres valeurs plus élevées. En effet :

1 paraît se rencontrer pour tous les corps à des volumes suffisamment grands et des températures suffisamment élevées ;

1,05 a été trouvé pour une famille d'isochores de l'hydrogène (Amagat), de l'argon (Crommelin), de l'isopentane (Sidney Young), etc. ;

1,10 a été trouvé pour l'azote (Amagat), le chlorure de méthyle (Kuenen), pour l'isopentane (S. Young), pour l'anhydride carbonique (Amagat), etc. ;

1,20 pour l'isopentane (S. Young), l'éthylène (Amagat), l'anhydride carbonique (Kamerlingh Onnes et Keesom) ;

1,29 pour l'oxygène (Amagat), l'alcool méthylique (Seitz et Lechner), l'anhydride carbonique (Amagat) ;

1,39 pour l'isopentane (S. Young), l'argon (Crommelin) ;

1,78 pour l'isopentane (S. Young) et, d'une manière concordante, pour l'alcool éthylique au-dessus de 0° (Amagat) et pour la même substance entre 0° et -100° (Seitz et Lechner).

Les valeurs élevées de ζ correspondent en général aux grandes densités. Ainsi l'étude de l'éther, par Amagat, a donné pour deux états de la substance :

$$\zeta = 1,98 \quad \text{et} \quad 2,66 .$$

Le sulfure de carbone (Seitz et Lechner) donne aussi, avec une précision moindre, 2,65.

Dans la région moyenne on trouve aussi quelques valeurs isolées, peu nombreuses d'ailleurs, ainsi :

1,43 éthylène (Amagat)
1,52 isopentane (S. Young)
1,60 anhydride carbonique (Amagat)

mais il semble difficile d'être très affirmatif quant à une valeur numérique rencontrée une seule fois.

Toutes ces valeurs supérieures à l'unité indiqueraient non une association des molécules qui a été souvent invoquée pour

l'explication des anomalies des phénomènes de compressibilité et de dilatation, mais au contraire une dissociation. Mais le cas de l'argon montre tout au moins que cette dernière hypothèse ne saurait avoir une portée générale.

En général les plus grands covolumes b correspondent à des régions de grand volume v . Le cas de l'argon (fig. 7) en est un exemple, celui de l'isopentane est un exemple du cas exceptionnel où le plus petit covolume correspond à une région de volumes v plus grands.

On rencontre quelquefois des valeurs remarquablement grandes des volumes limite b . Ainsi l'isopentane existe dans deux états, dont les volumes limite sont 4 et 8,5 fois le volume spécifique du liquide à zéro degré sous la pression atmosphérique. Pour l'anhydride carbonique et l'éthylène on trouve des états dont le volume limite est près du double du plus petit volume atteint effectivement par la substance dans un état différent sous les pressions extrêmes.

La « *Loi de la pression interne* » donne lieu à une discussion analogue à celle de la loi de dilatation. Van der Waals a donné pour la pression interne :

$$\Pi = \frac{a}{v^2} \quad (23)$$

où a est une constante. Amagat et Leduc ont montré que cette loi est exactement vérifiée par l'expérience pour les gaz suffisamment dilués. En procédant par régions d'isochores rectilignes, on retrouve fréquemment ce résultat et l'on marque aisément les limites de sa validité. Ainsi, pour une famille de l'isopentane, empruntée à la série VI de Sidney Young, entre 180° et 280°, on a :

v (vol. norm.)	Π at.	$a = 11 \cdot v^2$
0,1044	5,9	0,0642
0,1126	5,1	0,0648
0,1206	4,3	0,0626
0,1288	4,0	0,0664
0,1367	3,3	0,0618
0,1449	3,15	0,0661
0,1529	2,85	0,0667
0,1610	2,6	0,0674

cette vérification est bonne, en égard notamment à ce que Π résulte de la différence de deux termes plusieurs fois plus grands.

Il est remarquable que l'on rencontre quelquefois cette même loi pour des densités relatives notables. Ainsi les expériences déjà citées de Kamerlingh Onnes et Braak sur l'hydrogène donnent :

ν (vol. norm.)	Π at.	$a = \Pi \nu^2$
0,0052	16,2	0,000437
0,0058	12,9	0,000433
0,0065	10,1	0,000425
0,0100	4,23	0,000423
0,0125	2,73	0,000426
0,0150	1,89	0,000425
0,0200	1,07	0,000428

Les expériences plus anciennes de Witkowski donnent avec une constance comparable le nombre voisin $a = 0,00046$.

Mais le cas de l'hydrogène paraît exceptionnel. Dès que les densités deviennent un peu fortes la pression interne obéit, en général, à des lois différentes de celle de van der Waals, qui sont représentées d'une manière remarquable par la formule :

$$\Pi = \frac{a}{\nu^\eta} \quad (24)$$

où a est une constante. L'exposant η prend des valeurs très diverses dont la fig. 8 donne quelques exemples. Les abscisses sont les logarithmes de $\frac{1}{\nu^2}$ et les ordonnées ceux de Π de telle sorte que toutes les lois du type (24) sont représentées par des droites et celle de van der Waals par des droites à 45° .

Les lois données dans cette figure pour l'isopentane et pour l'argon se rapportent aux mêmes familles d'isochores que les lois de dilatation de la fig. 7. Les changements d'état qui s'étaient manifestés dans la fig. 7 par les coudes des lignes brisées se retrouvent ici. Chacune des lois de la pression interne est aussi représentée par deux segments de droite d'inclinaison différente.

Le triangle allongé au bas de la fig. 8 est la représentation logarithmique de la pression interne de l'éthylène, déduite des isochores qui ont été représentés à la fig. 4 à titre d'exemple

de droites coudées. Les deux segments d'isochores donnent pour le même volume deux pressions internes différentes. La représentation graphique se compose donc de deux lignes : la ligne supérieure, provenant de la région des isochores infé-

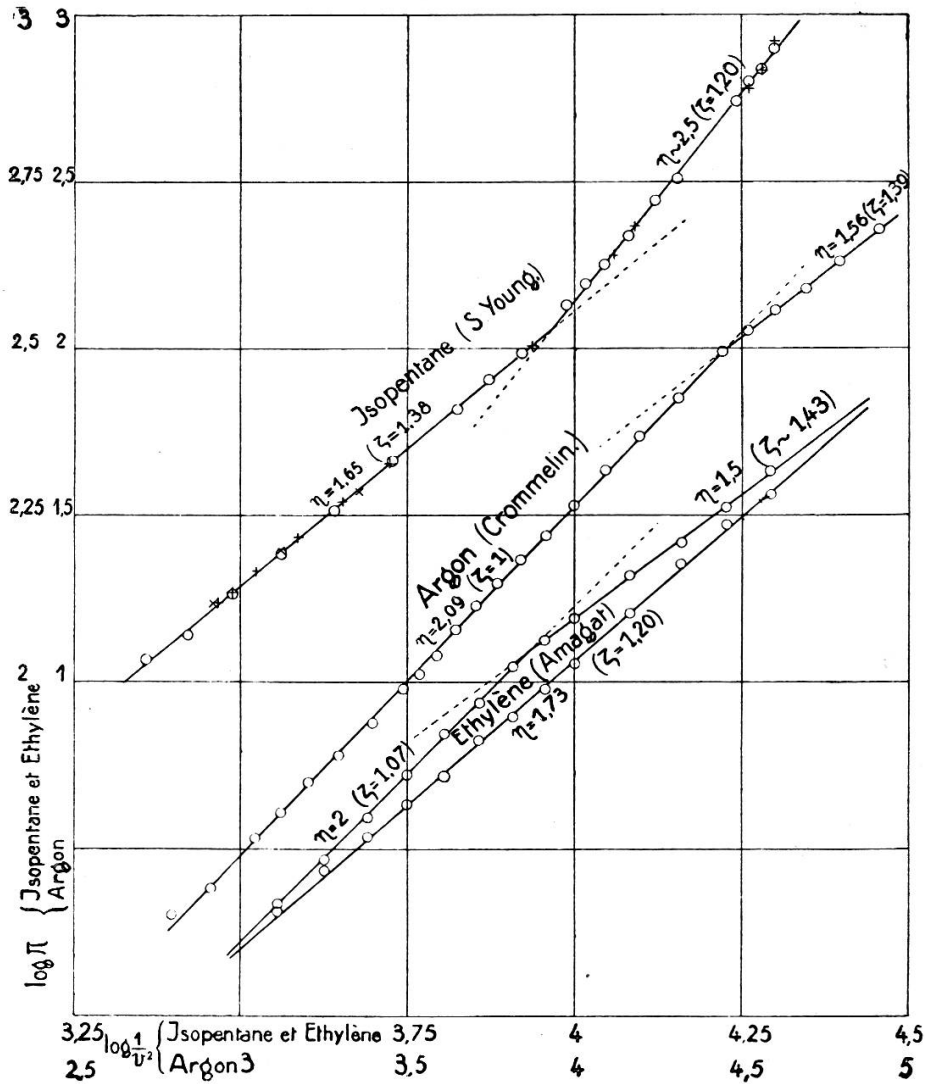


Fig. 8.

rieure à 40° , qui est brisée et correspond à deux états caractérisés par $\eta = 2$ et $\eta = 1,5$, et la ligne inférieure, droite unique avec $\eta = 1,73$, provenant des isochores au-dessus de 40° .

Il n'a pas été possible de reconnaître, parmi les nombreuses valeurs de η qui ont été déterminées, une régularité analogue à celle qui a été indiquée pour les ζ . Il ne semble pas non plus qu'il y ait une relation entre les ζ et les η . Tout au plus peut-on

remarquer que certaines valeurs, par exemple $\eta = 1,8$; $\eta = 2,5$, ont une tendance à se reproduire pour des substances différentes.

Lorsque, grâce à l'emploi de très fortes pressions, on réduit considérablement le volume des fluides, la pression interne finit par décroître et même par devenir négative (Amagat). A partir du moment où la décroissance de Π indique l'intervention de forces répulsives, la loi (24) cesse d'être applicable. Mais le critérium des états définis par les isochores rectilignes conserve son utilité pour l'étude de la pression interne.

La juxtaposition de la loi de dilatation (22) et de celle de la pression interne (24) donne l'équation caractéristique des fluides :

$$\left(p + \frac{a}{v^\eta}\right) (v - b) = \zeta \cdot RT$$

à quatre constantes a, b, η, ζ , valable pour un état de la substance caractérisé par les isochores rectilignes et des lois de dilatation et de pression interne déterminées. En général, les changements d'état atteignent simultanément les quatre constantes, mais il arrive aussi que certaines d'entre elles aient des valeurs communes à deux états différents.