

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 27 (1891-1892)
Heft: 105

Artikel: Sur la dilatation de l'eau
Autor: Coppet, L.-C. de
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-262881>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 04.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

SUR LA DILATATION DE L'EAU

PAR

L.-C. DE COPPET.

On n'a pas trouvé jusqu'à présent, à ma connaissance, de formule théorique exprimant la dilatation de l'eau.

J'en ai cherché une en partant de l'idée déjà ancienne que les molécules qui constituent l'eau sont de deux espèces : les unes simples, les autres complexes. Ces dernières résulteraient de l'association physique de deux ou plusieurs molécules simples.

Autrefois les partisans de cette manière de voir admettaient que l'eau à la température de 4° C et au-dessous contient des *particules de glace* en dissolution. Ils attribuaient à ces particules de glace liquide un volume plus grand que la somme des volumes des molécules d'eau proprement dite dont elles étaient composées. Ils supposaient que le nombre de particules de glace liquide augmente à mesure qu'on abaisse la température de l'eau au-dessous de 4°, et ils expliquaient ainsi la dilatation anormale que produit le refroidissement de ce liquide au-dessous de cette température.

Lorsque, il y a 20 ans, je m'occupais d'expériences sur la congélation des solutions salines ¹, je me rendais compte par des considérations analogues de l'abaissement du point de congélation de l'eau produit par les substances qu'elle tient en dissolution. On sait que cet abaissement est en général proportionnel à la quantité de substance dissoute (loi de Blagden). J'en concluais que l'action de la substance en dissolution tendait à désagréger les molécules complexes du dissolvant et à les résoudre en molécules simples, et que le nombre de molécules complexes ainsi décomposées était proportionnel au nombre de molécules de la substance dissoute ².

¹ *Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles*, nos 64 et 66 (1871). — *Annales de Chimie et de Physique*. 4^e série, XXIII, XXV et XXVI.

² Je m'expliquais de même l'abaissement de la température du maximum de densité de l'eau. J'ai montré (*l. c.*) que l'abaissement de la température du maximum de densité marche parallèlement à l'abaissement du point de congélation. Je me réserve de reprendre prochainement cette étude.

L'existence de molécules liquides complexes est admise aujourd'hui par plusieurs physiciens et chimistes ¹.

On sait que dans la théorie de la dissociation, telle que Pfaundler l'a basée sur les travaux de Clausius, on admet que, par suite du choc incessant des molécules entre elles, la température (force vive) des molécules individuelles varie entre des limites très étendues. Mais la moyenne des températures des molécules demeure constante, si la température moyenne (celle indiquée par le thermomètre) est invariable. Les températures des molécules sont les unes supérieures, les autres inférieures à la température moyenne. Si les molécules sont susceptibles de décomposition à une température déterminée, et si la température moyenne est voisine de la température de décomposition, celles d'entre les molécules dont la température atteindra cette dernière se décomposeront ; et si l'on élève progressivement la température moyenne, on observera le phénomène de la dissociation ou décomposition partielle et progressive.

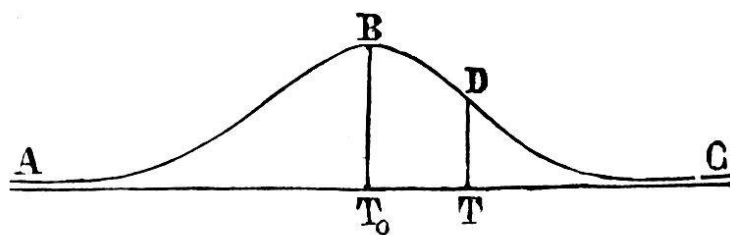
Il est naturel d'admettre avec A. Naumann, dans son étude sur la marche de la dissociation ², que les écarts entre les températures des molécules et la température moyenne doivent être d'autant plus rares qu'ils sont plus considérables. En d'autres termes, un grand nombre de molécules doivent être affectées de faibles écarts de température, et un petit nombre seulement d'écarts très grands. En outre, le nombre de molécules dont la température dépasse la moyenne doit être sensiblement égal au nombre de molécules dont la température est inférieure à la moyenne. Il en résulte que la *température de décomposition* n'est autre que la température moyenne à laquelle la moitié des molécules sont décomposées.

Horstmann a montré ³ que la répartition des températures moléculaires au-dessus et au-dessous de la température moyenne doit avoir lieu comme l'exige la théorie des probabilités.

¹ Comp. entre autres, de Heen, *Théorie des liquides* (Paris 1888) ; — Traube, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIII, 3582 (1890) ; — et notamment Eötvös, *Wiedmanns Annalen*, XXVII, 458 (1886).

² *Annalen der Chemie u. Pharmacie*. Suppl. V, 366 (1867). — *Lehrbuch der Thermochemie*, p. 112 (1882).

³ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, I, 211 (1868).



La figure ci-contre représente la courbe dite des probabilités. Les abscisses représentent les températures. Si T_0 est la

température moyenne, le nombre des molécules dont la température est T est proportionnel à l'ordonnée DT . Le nombre de molécules dont la température est inférieure à T est au nombre de molécules dont la température est supérieure à T , comme la surface $ABDT$ est à la surface TDC .

Si T_0 est la température de décomposition et T la température moyenne, le nombre de molécules décomposées est au nombre de molécules non décomposées comme la surface $ABDT$ est à la surface TDC .

J'ai dû rappeler ces théories pour l'intelligence de ce qui va suivre. Leurs auteurs n'avaient eu en vue d'abord que la dissociation des gaz. Mais rien ne s'oppose à ce qu'on applique ces idées à la dissociation des corps liquides.

Dilatation de l'eau.

Je suppose l'eau constituée de deux espèces de molécules : des molécules simples et des molécules complexes, celles-ci formées chacune par l'association de n molécules simples.

Soit N le nombre total de molécules simples contenues dans la masse liquide, y compris celles constituant les molécules complexes. Soit T_0 la température de décomposition des molécules complexes, v le volume à T_0 d'une molécule simple, rnv (où $r > 1$) le volume d'une molécule complexe. J'admets que la dilatation d'un liquide formé uniquement de molécules de même espèce est linéaire (comme l'est sensiblement celle du mercure). Soit α le coefficient de dilatation afférent aux molécules simples, β celui afférent aux molécules complexes.

Si la température moyenne était suffisamment basse, la masse entière du liquide serait formée de molécules complexes dont le nombre serait $\frac{N}{n}$. La température T_0 étant celle de la décomposition des molécules complexes, lorsque le thermomètre plongé

dans le liquide marque T_0 , la moitié des molécules complexes est décomposée (Naumann), et le volume à T_0 est

$$V_{T_0} = \frac{N}{2} v + \frac{N}{2n} rnv.$$

Elevons maintenant la température de T_0 à T , et soit s le nombre de molécules complexes qui se résolvent en molécules simples par suite de cette élévation de température. Le volume à T est

$$\begin{aligned} V_T &= \left(\frac{N}{2} + ns \right) \left(1 + \alpha(T - T_0) \right) v + \left(\frac{N}{2n} - s \right) \left(1 + \beta(T - T_0) \right) rnv \\ &= \frac{N}{2} v \left\{ 1 + \alpha(T - T_0) + r \left(1 + \beta(T - T_0) \right) \right\} + \\ &\quad + nv \left\{ 1 + \alpha(T - T_0) + r \left(1 + \beta(T - T_0) \right) \right\} s. \end{aligned}$$

Cette expression est de la forme

$$V_T = a + b(T - T_0) + \left(c + d(T - T_0) \right) s$$

où a , b , c et d sont des coefficients numériques.

D'après ce qui a été dit ci-dessus, s est proportionnel à la surface T_0 BDT (voir la figure), c'est-à-dire à

$$\frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_0^{T - T_0} e^{-h^2(T - T_0)^2} dT.$$

Dans cette expression e est la base des logarithmes népériens, et h est une constante qui dépend de la nature du liquide considéré.

Supposons pour le moment $h = 1$. Posons $T - T_0 = t$, et

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-t^2} dt = \Theta(t).$$

Nous pouvons alors écrire

$$V_T = a + bt + (c + dt) \Theta(t)$$

Cette formule doit exprimer la dilatation de l'eau si les hypothèses sur lesquelles elle est basée sont vraies.

On possède des tables donnant les valeurs de l'intégrale $\Theta(t)$ ¹. Si l'on connaissait T_0 et h , on calculerait facilement, à l'aide des données expérimentales, les coefficients a, b, c et d . Mais rien n'indique, *a priori*, quelles peuvent être les valeurs des constantes T_0 et h .

J'ai calculé cependant plusieurs fois les coefficients a, b, c, d en attribuant à T_0 et à h des valeurs prises pour ainsi dire au hasard. Mais on peut travailler longtemps de cette façon sans parvenir à un résultat satisfaisant, quand même la théorie serait parfaitement juste. En outre, pour avoir des résultats rigoureusement comparables entre eux, il faudrait faire tous les calculs par la méthode des moindres carrés. Je n'ai pu procéder ainsi à cause de la longueur des calculs. Les résultats que j'ai obtenus par la méthode des équations de condition varient sensiblement entre eux suivant la manière, toujours plus ou moins arbitraire, dont les équations ont été combinées.

En procédant comme je l'ai fait, je n'ai obtenu des résultats se rapprochant des données expérimentales qu'en supposant $T_0 = 0$ à 4° , et $h = 0,005$ à $0,002$.

En supposant $T_0 = 0^\circ$ et $h = 0,002$ j'ai trouvé (le volume à 4° étant pris par unité)

$$V_T = 1,000106 - 0,0172145 T + \left(7,603886 + 0,0031708 T \right) \Theta(t) \dots (I)$$

où $t = 0,002 T$

En supposant $T_0 = 4^\circ$, et $h = 0,002$ j'ai trouvé

$$V_T = 1 - 0,0157888 (T - 4) + \left(6,993730 + 0,0030216 (T - 4) \right) \Theta(t) \dots (II)$$

où $t = 0,002 (T - 4)$

En supposant $T_0 = 4^\circ$, et $h = 0,003$ j'ai trouvé

$$V_T = 1 - 0,0071944 (T - 4) + \left(2,120479 + 0,0020848 (T - 4) \right) \Theta(t) \dots (III)$$

où $t = 0,003 (T - 4)$

¹ On trouve une table des valeurs de $\theta(t)$ pour $t = 0,01, 0,02 \dots$ dans Bertrand, *Calcul des probabilités* (Paris, 1889). La table suppose $h = 1$. Si h n'est pas égal à 1, il faut remplacer dans la table $0,01, 0,02 \dots$ par $\frac{0,01}{h}, \frac{0,02}{h} \dots$. On pose $\frac{t}{h} = T - T_0$. Les valeurs de $\theta(t)$ qui ne se trouvent pas dans la table s'obtiennent par interpolation avec une exactitude suffisante.

Je vais montrer maintenant jusqu'à quel point il y a concordance entre ces formules et les données expérimentales.

Le tableau I contient un résumé des principales données expérimentales sur la dilatation de l'eau. Ce sont les moyennes de ces données qui ont servi de base à mes calculs ¹.

Dans le tableau II sont les volumes calculés à l'aide des trois formules ci-dessus. Dans la 1^{re} colonne sont les températures ; dans la 2^{de} les volumes correspondants, moyennes des données expérimentales du tableau I. Les 3^{me}, 4^{me} et 5^{me} colonnes contiennent les volumes calculés. Dans les 6^{me}, 7^{me} et 8^{me} colonnes sont les différences (en millièmes) entre les valeurs moyennes de la 1^{re} colonne et celles calculées à l'aide des formules.

Pour faciliter la comparaison entre les volumes calculés et les volumes observés, j'ai rangé, dans le tableau III, tous les résultats par ordre de grandeur. Dans ce tableau les observations expérimentales sont désignées par la lettre initiale du nom de leur auteur (celles de Plücker et Geissler par G), et les données calculées à l'aide des formules, par les chiffres romains I, II, III.

Ce tableau fait voir qu'à 0°, par exemple, la plus petite donnée est celle de la formule I. Puis viennent, par ordre de grandeur, les données de Plücker et Geissler, Pierre, Kopp, Joly, etc.

Les formules I et II donnent le minimum de volume à 4° environ, conformément aux meilleures observations. D'après la formule III, le minimum serait à 5° environ (tableau II), ce qui est trop haut. En somme, c'est la formule II qui concorde le mieux avec les expériences.

¹ La plupart de ces données sont extraites de Pfaundler, *Lehrbuch der Physik*, II. B., 81 (1879). Celles de Plücker et Geissler sont établies d'après Poggendorffs *Annalen*, LXXXVI, planche III. Les autres proviennent de Weidner, Poggendorffs *Annalen*, CXXIX, 300 (1866). Au lieu des moyennes de toutes ces données prises indistinctement, j'aurais pu employer avec avantage, pour les températures supérieures à zéro, les moyennes établies par Volkmann (Wiedmann's *Annalen*, XIV, 260, 1881). Je n'en ai eu connaissance que trop tard.

TABEAU I
Volume de l'eau (le vol. à 4° = 1).

Température	Observations de									
	KOPP	DÉSPRETZ	JOLY	PIERRE	ROSSETTI	HAGEN	MATTHIESSEN	PLUCKER et GEISSLER	WEIDNER	
—9	—	1,001631	—	1,001520	—	—	—	—	1,001613	
—6	—	1,000918	—	1,000865	1,000810	—	—	—	1,000893	
—4	—	1,000562	—	1,000557	1,000516	—	—	1,000519	1,000540	
0	1,000123	1,000127	1,000126	1,000118	1,000136	1,000127	—	1,000114	1,000137	
10	1,000247	1,000268	1,000257	1,000271	1,000246	1,000269	1,000271	1,000286	—	
15	1,000818	1,000875	1,000847	1,000850	1,000833	1,000849	1,000892	—	—	
20	1,001690	1,001790	1,001732	1,001717	1,001742	1,001721	1,001814	—	—	
30	1,004187	1,004330	1,004234	1,004195	1,004275	1,004250	1,004345	—	—	
40	1,007654	1,007730	1,007627	1,007636	1,007738	1,007711	1,007730	—	—	
50	1,011890	1,012050	1,011877	1,011939	1,011907	1,011994	1,011963	—	—	
60	1,016715	1,016980	1,016954	1,017243	1,016861	1,017009	1,016964	—	—	
70	1,022371	1,022550	1,022384	1,023064	1,022529	1,022675	1,022648	—	—	
80	1,028707	1,028850	1,029003	1,029486	1,028836	1,028932	1,028953	—	—	
90	1,035524	1,035660	1,035829	1,036421	1,035662	1,035715	1,035813	—	—	
100	1,043114	1,043150	1,043116	1,043777	1,043116	1,042969	1,043150	—	—	

TABLEAU II

Volume de l'eau (le vol. à 4° = 1).

Température	Moyenne des observations Tab. I	Volume calculé.			Différences.		
		I	II	III	I	II	III
— 9	1,001588	1,001194	1,001276	1,001453	— 394	— 312	— 135
— 6	1,000872	1,000712	1,000759	1,000890	— 160	— 113	+ 18
— 4	1,000539	1,000441	1,000495	1,000595	— 98	— 44	+ 56
— 1	—	1,000169	1,000202	1,000262	—	—	—
0	1,000126	1,000106	1,000134	1,000180	— 20	+ 8	+ 54
1	—	1,000058	1,000067	1,000113	—	—	—
3	—	1,000015	1,000013	1,000024	—	—	—
4	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	—	—	—
5	—	1,000009	1,000006	0,999990	—	—	—
10	1,000264	1,000253	1,000205	1,000151	— 11	— 59	— 113
20	1,001744	1,001695	1,001563	1,001455	— 49	— 181	— 289
30	1,004259	1,004290	1,004081	1,003957	+ 31	— 178	— 302
40	1,007689	1,007894	7,007630	1,007520	+ 205	— 59	— 169
50	1,011946	1,012367	1,012076	1,012001	+ 421	+ 130	+ 55
60	1,016961	1,017561	1,017287	1,017257	+ 600	+ 326	+ 296
70	1,022603	1,023333	1,023126	1,023139	+ 730	+ 523	+ 536
80	1,028962	1,029539	1,029466	1,029514	+ 577	+ 504	+ 552
90	1,035803	1,036034	1,036169	1,036223	+ 231	+ 366	+ 420
100	1,043199	1,042671	1,043103	1,043125	— 528	— 96	— 74

TABLEAU III

Température											
— 9°	I	II	III	P	W	D					
— 6	I	II	R	P	W	D	III				
— 4	I	II	R	G	W	P	D	III			
0	I	G	P	K	J	D	H	II	R	W	III
10	III	II	R	K	I	J	D	H	P	M	G
20	III	II	K	I	P	H	J	R	D	M	
30	III	II	K	P	J	H	R	I	D	M	
40	III	J	II	P	K	H	D	M	R	I	
50	J	K	R	P	M	H	III	D	II	I	
60	K	R	J	M	D	H	P	III	II	I	
70	K	J	R	D	M	H	P	II	III	I	
80	K	R	D	H	M	J	II	P	III	I	
90	K	D	R	H	M	J	I	II	III	P	
100	I	H	II	K	R	J	III	D	M	P	

Dans les conditions où j'ai dû forcément faire ces calculs, je ne pouvais guère espérer un résultat meilleur. Mais il va sans dire que les écarts entre les chiffres calculés et ceux fournis par l'expérience peuvent être dus, avant tout, à une ou plusieurs inexactitudes dans les hypothèses qui ont servi de base à la théorie.

Il est probable que le phénomène n'est pas aussi simple que je l'ai supposé.

Néanmoins, le résultat obtenu ci-dessus me paraît avoir quelque intérêt.

