

3. — Ainsi l'application à l'hélium de la théorie de Van der WAALS soulève des difficultés. La théorie de la condensation progressive les élimine complètement. Il arrive même souvent que l'hélium se comporte, vis-à-vis de cette théorie, comme un gaz modèle qui en suit les lois avec une très grande précision. La condensation se fait pour lui exactement comme avec les autres gaz, malgré sa nature monoatomique. La pression interne ne peut pas changer de signe puisque, dans cette théorie, il n'y a pas de pression interne.

4. — *Notations et unités.* La fonction de répartition est prise sous la forme

$$\log K_n = \log A + B/\sqrt{n(n+1)}.$$

Il est bien entendu que les isothermes sont celles du gaz pilote (gaz réel dont le volume est diminué du covolume  $b$ ). Elles sont tracées dans le système habituel [abscisses  $\log(V-b)$  et ordonnées  $P(V-b)/RT$ ]. Il est admis pour des raisons pratiques que l'unité de volume du gaz normal renferme 1 000 molécules, ce qui fait apparaître dans les formules un facteur 1 000, sans influence sur les résultats.

*Bases expérimentales.* La comparaison avec l'expérience est faite sur quatre séries de mesures qui doivent être traitées séparément, car elles ne sont pas comparables.

#### Première série.

5. — La compressibilité de l'hélium a été mesurée par Kamerlingh ONNES et BOKS entre  $-270$  et  $+20$  °. L'interprétation rencontre une difficulté qui n'existe pas pour les autres gaz; la définition des températures. Elles sont données en centigrades, tandis que les calculs se font en températures absolues; et la relation entre les deux échelles est incertaine. A l'époque des mesures, le zéro absolu était placé à  $-273,09$  alors que le chiffre actuel est  $-273,15$ . Les températures absolues expérimentales ne sont pas définies à mieux que  $0,03$ °. Cette incertitude est négligeable pour l'azote ( $T_c = 126$  °K) mais non pour l'hélium entre 3 et 10 °K. Pour cette raison, j'ai renoncé à tirer partie des mesures faites au-dessous de la température critique.

Les calculs font intervenir la valeur du covolume  $b$ . Comme toujours antérieurement, j'ai admis que  $b$  était indépendant de la température et de la pression. La suite du travail montrera qu'il en dépend probablement, mais ne permettra pas de dire dans quelle mesure, et par suite la variation sera négligée. Il faut choisir un chiffre et une incertitude en résulte. La comparaison avec l'expérience donne souvent un bon accord avec 0,000 9; mais dans d'autres séries ce chiffre semble trop petit. D'un autre côté 0,001 0 convient quelquefois; mais pour les meilleures séries il est manifestement trop grand. Finalement j'ai

pris 0,000 90 bien que 0,000 93 fut peut-être préférable; il aurait fallu refaire tous les calculs pour gagner quelques dix-millièmes et les conclusions auraient été les mêmes.

Lorsque le covolume  $b$  est connu, toute isotherme à une température  $T$  permet théoriquement de calculer les valeurs des paramètres  $A$  et  $B$  à cette température. Mais en pratique ce calcul présente des difficultés en raison de l'incertitude des mesures. En particulier, la détermination de  $B$  n'est possible qu'aux plus basses températures et à 15 % près. Tout ce que nous pouvons faire et de montrer que l'accord avec l'expérience est aussi parfait que possible si nous admettons que, comme avec les autres gaz étudiés,  $B$  est inversement proportionnel à la température absolue et égal à 0,8 à la température critique ce qui donne

$$B = 4,2/T. \quad (1)$$

6. — J'ai fait la comparaison entre les valeurs expérimentales de  $PV$  et les valeurs calculées pour 14 températures :

— 258,78	— 225,01	— 103,62
— 256,04	— 201,51	— 70,32
— 252,6	— 183,3	— 37,40
— 249,3	— 183	0
— 235,91	— 142,01	

Je ne donnerai pas le détail de la comparaison. Mais comme tout l'intérêt de la théorie de condensation progressive, et sa supériorité sur les autres, repose sur l'accord avec l'expérience, il est nécessaire de donner quelques nombres exprimant cet accord.

Pour toutes les températures comprises entre  $-259$  et  $0$ ° l'écart moyen entre les chiffres calculés pour le rapport  $PV/RT$  et les chiffres expérimentaux est 0,03 % ou  $1/3$  000. Le maximum est 0,26 % pour la température la plus basse et la pression la plus élevée; le volume du gaz est alors (Unités AMAGAT) 0,002 78, très voisin du volume critique 0,002 6. La théorie conserve donc son efficacité jusqu'à une densité égale à 390 fois la densité normale.

Sur 73 écarts, 9 seulement sont supérieurs à  $1/1$  000, dont quatre pour la seule température de  $0$ °. Les mesures à  $0$ ° sont très irrégulières et les points ne s'alignent pas : aucune formule ne peut faire mieux.

L'expérience est donc représentée de manière très satisfaisante, car les chiffres expérimentaux ne sont certainement pas exacts à mieux que  $1/3$  000.

#### Deuxième série.

7. — Les mesures de HOLBORN et OTTO ont été faites entre  $-258$  et  $+400$  ° pour des pressions allant de 1 à 100 atmosphères. Il faut mettre à part les deux températures les plus basses  $-258$  et