

13. — *Gaz réel parfait*. D'après ce qui précède, la forme des isothermes, à température élevée, ne dépend d'aucun paramètre particulier au gaz étudié. C'est une simple fonction mathématique. J'insiste sur le fait que cette propriété est indépendante de toute théorie : la superposabilité des courbes est un fait expérimental que chacun peut vérifier et que la théorie de la condensation progressive a seulement permis de constater et d'interpréter (B nul).

C'est une des propriétés du gaz réel parfait qui a été défini antérieurement (6); ces propriétés sont indépendantes de la nature du gaz. Il nous reste à savoir quels sont les gaz réels parfaits, et sur ce point le manque de données expérimentales ne permet pas d'être très affirmatif. Mais tous les résultats antérieurs portent à penser que l'azote, l'oxygène, l'argon et sans doute aussi le néon, appartiennent à cette classe. On ne peut en être sûr que si des mesures ont été faites dans un grand intervalle de température et de pression.

14. — *Incompatibilité avec la formule de Van der WAALS*. L'équation d'état limite que nous avons écrite est incompatible avec celle de Van der WAALS. L'une s'écrit

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad \text{ou} \quad RT/P(V - b) = I + a/PV^2$$

l'autre

$$RT/P(V - b) = I + P/KRT$$

il est facile de voir qu'elles ne peuvent concorder, pour toutes les valeurs de la pression, que si l'on a

$$P^2V^2 = aKRT.$$

Or $aKRT$ est, à une température donnée, indépendant de la pression, il faut donc que PV soit constant, ce qui est impossible. La formule de Van der WAALS n'aurait jamais permis d'établir la loi limite, qui est une propriété essentielle des gaz, puisqu'elle règle leur comportement aux températures élevées souvent mises en œuvre, en aéronautique par exemple.

15. — *Variation du covolume b* . Jusqu'ici, dans ce mémoire comme dans les précédents, nous avons considéré le covolume b comme indépendant de la température et de la pression; et cette hypothèse a suffi. L'étude de l'hélium aux températures élevées montre qu'il faut y renoncer.

Nous venons de voir que la valeur de $\log A$ est donnée entre -259° et -100° par les formules (2) et (3) linéaires en $1/T$. Mais le tableau II montre qu'au-dessus de -100° $\log A$ passe par un maximum et décroît ensuite, la diminution étant très supérieure à l'erreur possible. Elle se retrouve dans les deux séries et quelle que soit la valeur admise pour le covolume.

Cette diminution entraîne une conséquence curieuse qui semble avoir échappé jusqu'ici. De part et d'autre du maximum, $\log A$ reprend la même valeur pour deux températures, que nous appellerons liées; il en résulte que les deux isothermes aux températures liées ne sont plus seulement superposables par translation; elles sont identiques. L'ordonnée $P(V - b)/RT$ a la même valeur pour la même valeur de l'abscisse $\log(V - b)$. Soit m cette valeur, fonction de la pression. Nous aurons aux deux températures liées T_1 et T_2

$$P_1(V_1 - b)/RT_1 = P_2(V_2 - b)/RT_2 = m.$$

Si le volume ne change pas (augmentation de pression sous volume constant) $(V_1 - b)$ et $(V_2 - b)$ sont égaux. Nous aurons donc

$$P_1/RT_1 = P_2/RT_2.$$

Entre deux températures liées, la gaz se comporte comme un gaz parfait; mais non entre deux températures quelconques, parce que, en raison de la variation de $\log A$, l'égalité des valeurs de m n'entraîne plus celle des volumes.

Si, au lieu de comparer deux températures liées, nous comparons deux températures situées toutes deux au-dessus de celle du maximum, ou au-dessous; dans un cas le gaz se comprimera plus qu'un gaz parfait et dans l'autre moins.

Ce résultat (qui est purement expérimental; la théorie a seulement permis de le constater) est très singulier et nous pouvons même dire invraisemblable. Nous ne pouvons y échapper que si nous admettons une variation du covolume b avec la température; car alors l'égalité des $(V - b)$ du gaz pilote aux températures T_1 et T_2 n'entraîne plus celle des volumes du gaz réel.

Il suffit d'une variation très lente de b , perceptible seulement à haute température; par exemple il suffit que b diminue de 0,001 0 à 0,000 9 entre -100 et $+400^\circ$. Ce problème sera traité à part.

16. — *Température de BOYLE*. A cette température on a pour une pression infiniment petite

$$d/dT(PV/RT) = 0.$$

Elle est facilement calculée, connaissant la variation thermique de $\log A$ et de B . Pour des pressions très faibles nous n'avons à tenir compte que des concentrations C_1 et C_2 des molécules simples et doubles, qui sont fixées par la relation

$$C_1^2 = K_1 C_2.$$

En considérant C_1 comme un infiniment petit nous avons

$$P(V - b)/RT = 1 - C_2/C_1 = 1 - \frac{C_1}{K_1}$$