

N° 42. — THÉORIE DES GAZ.

XXXVI. — Compressibilité de l'hélium,

par JACQUES DUCLAUX.

[École pratique des Hautes Études, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e.]

(Manuscrit reçu le 25.11.65.)

SOMMAIRE

L'étude de l'hélium présente un intérêt particulier parmi celles des autres gaz, des mesures ayant été faites dans un très grand intervalle de températures. Les difficultés qui se présentent, si l'on veut interpréter ces mesures du point de vue de Van der WAALS, disparaissent avec la théorie de la condensation progressive, qui est remarquablement en accord avec l'expérience, notamment aux hautes températures. L'équation d'état limite prévue par cette théorie est parfaitement vérifiée. Les isothermes limites de l'hélium sont superposables à celles de l'azote, de l'argon, de l'oxygène; elles ne dépendent d'aucun paramètre caractéristique du gaz, mais seulement d'une fonction mathématique simple, et traduisent une loi générale d'interaction moléculaire insensible à la constitution des molécules et dont toute théorie devra donner l'explication.

1. — Pour toute théorie fondée sur l'expérience. L'étude de l'hélium est particulièrement utile. Toute déduction doit être basée sur des mesures faites dans un intervalle de températures aussi grand que possible, si l'on ne veut pas courir le risque de la voir remise en question par une extension de ces mesures. Or pour l'hélium elles ont été faites entre 3 °K et 1 473 °K, c'est-à-dire, en fonction de la température critique T_c , entre 0,6 T_c et 280 T_c tandis que pour l'azote par exemple elles n'ont été faites qu'entre T_c et 8 T_c .

De plus l'hélium est très différent des autres gaz par sa température critique extrêmement basse et sa pression critique faible. Il est donc très important de montrer qu'il obéit aux mêmes lois.

Comme nous le verrons, l'extension de la théorie de condensation progressive conduit à des résultats nouveaux. Ces résultats ne sont malheureusement pas immédiatement applicables aux autres gaz, parce que les chiffres expérimentaux manquent.

2. — La compressibilité de l'hélium a été notamment étudiée, du point de vue de la théorie de Van der WAALS, par P. WEISS (1) qui a calculé par

une méthode indirecte les valeurs des coefficients a et b en fonction de la température, d'après les mesures de HOLBORN et OTTO. Il conclut que ces valeurs diminuent quand la température augmente; mais tandis que b reste toujours positif, passant de 0,000 663 à -255° à 0,000 35 à $+350^\circ$, la valeur de a , positive aux basses températures, s'annule vers -100° et devient négative au-dessus. La pression interne devient ainsi négative et WEISS en donne une explication qui n'est pas très convaincante :

« La pression interne qu'éprouve une molécule provient pour une part des molécules relativement éloignées qui se trouvent dans la région d'attraction, et pour une autre des molécules rapprochées qui se trouvent dans la région de répulsion. Quand la température s'élève, les chocs de plus en plus violents font pénétrer les molécules de plus en plus profondément dans la zone répulsive et, quelle que soit la densité à une température suffisamment élevée, le terme répulsif doit devenir prépondérant. »

Un raisonnement analogue a été fait par HIRSCHFELDER (2) mais il en conclut seulement qu'à haute température le second terme du viriel peut passer par un maximum. Cette question sera examinée plus loin.

D'autre part, en essayant de calculer directement a et b à partir des mesures faites à chaque température, par une méthode beaucoup plus sûre que celle de WEISS, j'ai trouvé qu'à 20° par exemple il fallait, pour retrouver au mieux les chiffres expérimentaux, donner simultanément à a et à b des valeurs négatives, ce qui semble inadmissible.

La possibilité d'effets quantiques a été signalée (H.C.B.; 164, 174, 195, 429, 430) (3). En général ils ne deviennent notables qu'en dessous de 20° K. Certains, aux températures inférieures à la température critique, sont définis par la théorie sans correspondre à un phénomène expérimental, et leur existence ne peut être admise sans réserve.

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 $+20^\circ$. 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 $0,03^\circ$. Cette incertitude est négligeable pour l'azote ($T_c = 126^\circ K$) mais non pour l'hélium entre 3 et $10^\circ K$. 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 $+400^\circ$ pour des pressions allant de 1 à 100 atmosphères. Il faut mettre à part les deux températures les plus basses -258 et

— 252,8°, le nombre des mesures utilisables étant trop petit. Comme il a été dit dans les mémoires précédents, la théorie ne donne plus de chiffres exacts si la densité devient nettement supérieure à la densité critique. Or cette densité est atteinte à — 258° pour 8 atmosphères et à — 252,8° pour 25 atmosphères; il ne reste que 2 et 3 mesures, dont l'une à la pression de 1 m de mercure est inutilisable, parce que l'écart à la loi des gaz parfaits est trop petit. Il n'est pas possible de déterminer B.

Aucune mesure n'a été faite entre — 253 et — 208°; ce serait la région la plus favorable. En effet au-dessus de — 208° la détermination de B redevient impossible, parce qu'il est trop petit (maximum 0,065); il peut alors varier du simple au double sans que les chiffres calculés varient eux-mêmes d'une quantité supérieure aux incertitudes expérimentales. Tout ce que nous pouvons faire est encore ici de montrer que l'expérience est bien représentée en admettant que, comme pour la première série, le produit BT est constant et égal à 4,2.

Le tableau I donne la comparaison entre les chiffres observés et calculés à — 252,8°.

TABLEAU I
Valeurs de PV.

P(m. Hg)	obs.	1	2
1	0,074 5	0,074 5	0,0
10	74 7	74 8	0,1
20	77 8	77 4	0,5
30	83 4	82 2	1,4
40	90 6	89 5	2,3
50	98 9	95 8	3,2
60	107 6	104 4	3,0
70	116 0	113 0	2,6
80	123 5	121 5	1,6

Les colonnes 1 et 2 donnent les chiffres calculés et l'écart en %. Pour les trois premiers (volume supérieur au volume critique) la concordance est très bonne puisque l'écart le plus grand est 0,5 %. Pour les autres, comme il était prévu, la théorie ne donne pas une exactitude suffisante, mais il faut noter que sous la pression la plus élevée le volume n'est que la moitié du volume critique et que la densité est 900 fois la densité normale du gaz, l'erreur n'étant que 1,6 %.

Un résumé suffira pour les températures plus élevées (au-dessus de — 208°). La moyenne des écarts entre le calcul et l'expérience est 0,021 % ou 1/4 800. Le plus grand est 0,26 % à — 208° sous 105 atm : c'est le seul qui dépasse 1/1 000. La théorie est donc parfaitement vérifiée.

Troisième série.

8. — Des mesures ont été faites à haute température (jusqu'à 1 200 °C) par YNTEMA et SCHNEIDER (3)

dont le but était de déterminer expérimentalement le deuxième coefficient du viriel. Ces mesures ne peuvent pas être traitées comme les précédentes, parce que les auteurs ne donnent pas les chiffres obtenus pour PV, mais seulement les formules d'interpolation qui expriment PV en fonction de P, sans indiquer les écarts entre les chiffres expérimentaux et ceux que donnent ces formules. Une comparaison entre des chiffres calculés n'apprendrait rien. Je l'ai cependant faite pour 1 200°. L'écart moyen entre la formule d'YNTEMA et SCHNEIDER et la formule de condensation est 1/3 000 entre 0 et 70 atm. L'une et l'autre paraissent exactes. Un raisonnement simple montre que si la pression n'est pas élevée les deux modes de calcul doivent donner des chiffres identiques pour des valeurs convenables des paramètres.

Quatrième série.

9. — WIEBE, GADDY et HEINS (4) ont donné les valeurs de PV entre — 70 et + 200° pour des pressions de 100 à 1 000 atm. Nous pouvons seulement utiliser ces nombres pour savoir jusqu'à quelle limite de pression nos formules s'appliquent. A 0° les écarts entre le calcul et l'expérience sont :

0,13 % à 100 atm.
0,10 — 200 —
1,3 — 400 —

et ils augmentent ensuite jusqu'à 6,4 % pour 1 000 atm. La limite est vers 250-300 atm. Ces mesures sont inutilisables pour la détermination de B, car elles ne donnent que deux nombres pour chaque température.

10. — Valeurs de A en fonction de la température. Chaque mesure donne une valeur de log A. La moyenne, pour chaque température, est donnée par les colonnes 1 et 2 du tableau II pour Kamerlingh ONNES et pour HOLBORN. En traçant une courbe de log A en fonction de T on voit immédiatement que la concordance entre les deux séries n'est pas bonne; les chiffres de Kamerlingh ONNES sont toujours plus grands et la différence moyenne est 0,026, bien supérieure à l'erreur possible qui ne dépasse pas 0,005. Il faut donc renoncer à avoir des chiffres indiscutables; le développement de la théorie est freiné par l'imprécision des mesures. Cependant des conclusions partielles sont possibles.

Le tableau II montre que, en partant des plus basses températures, la valeur de log A commence par augmenter; puis elle passe par un maximum vers — 100° (température élevée pour He) et décroît ensuite lentement. Il est remarquable que, bien que les deux séries ne concordent pas, elles montrent un maximum à la même place; il ne s'agit donc pas

TABLEAU II

Valeurs de log A en fonction de la température.

t	obs.	K.O.	H.O.
— 258,78	5 650	5 628 — 22	
— 258	5 658		5 650 — 8
— 256,04	5 768	5 768 0	
— 252,8	5 845		5 866 + 21
— 252,6	5 881	5 890 + 9	
— 249,9	5 944	5 963 + 19	
— 235,91	6 152	6 165 + 13	
— 225,01	6 223	6 241 + 18	
— 208	6 282		6 273 — 9
— 201,51	6 333	6 326 — 7	
— 183,3	6 377	6 368 — 9	
— 183	6 331		6 336 + 5
— 150	6 379		6 374 — 5
— 142,01	6 425	6 405 — 20	
— 103,62	6 447	6 427 — 20	
— 100	6 414		6 403 — 11
— 70,32	6 440	6 439 — 1	
— 37,40	6 430	6 448 + 18	
0	6 420	6 455 + 35	
0	6 405		6 429
100	6 387		6 441
200	6 379		6 450
400	6 341	6 482	

d'erreurs de mesure ou de calcul. L'existence de ce maximum n'est pas liée au choix d'un covolume : il se retrouve si le chiffre 0,001 est pris au lieu de 0,000 9 et la marche des nombres indique qu'aucune autre valeur raisonnable du covolume ne donnera un résultat différent.

La signification de ce maximum est discutée plus loin.

11. — *Formules d'interpolation.* Entre — 258 et — 100° les chiffres de HOLBORN et OTTO se placent en ligne droite en fonction de $1/T$ et on peut écrire.

$$\log A = 6,475 - 12,5/T. \quad (2)$$

La moyenne des écarts entre les chiffres ainsi calculés et les chiffres expérimentaux est 0,010; elle semble supérieure à l'erreur possible (0,005). Mais la variation totale de log A entre — 258 et + 400° est 0,77; ainsi la formule (2) la représente à 1 % près, ce qui est satisfaisant.

Entre les mêmes limites de température, les nombres de KAMERLINGH ONNES peuvent être représentés par la formule

$$\log A = 6,501 - 12,5/T. \quad (3)$$

Le coefficient de $1/T$ est le même, bien que la constante soit un peu plus élevée. Les calculs des deux séries étant absolument indépendants, cette concordance des coefficients montre que nous pouvons leur faire confiance et justifie les déductions que nous en ferons plus tard.

Pour cette deuxième série les écarts sont un peu

plus élevés et la moyenne est 0,013. Ils paraissent avoir une marche systématique. Mais il n'est pas possible d'en tirer une conclusion, car ces écarts restent bien inférieurs à la différence entre les deux séries (0,026). Il y a évidemment dans l'une ou dans l'autre des écarts systématiques, qui peuvent dépendre de la température. Cependant je pense que les formules (2) et (3) ne sont qu'une première approximation.

12. — *Équation d'état limite.* Il a été montré dans les mémoires précédents ⁽⁵⁾ que lorsque la température s'élève l'équation d'état tend, non pas comme on pourrait le croire, vers celle des gaz parfaits, mais vers une limite qui est

$$RT/P(V - b) = I + P/KRT \quad (4)$$

K étant une fonction de la température seule.

Cette propriété nouvelle est vérifiée de manière remarquable par l'hélium. Comme il a été dit plus haut, la concordance entre le calcul et l'expérience au-dessus de — 208° est parfaite puisque l'écart moyen entre les deux est $1/3\ 000$.

Or pratiquement tous les chiffres sont ceux que donne la formule limite. Elle correspond à une valeur nulle du paramètre B. Or si nous admettons, comme nous l'avons fait sans rencontrer de difficulté, que B est égal à $4,2/T$ il n'est jamais nul; mais sa valeur entre — 208 et + 400° varie de 0,07 à 0,007. Toutes les valeurs comprises entre 0,1 et 0 donnent pratiquement la même isotherme, car les différences de l'une à l'autre, jusqu'à 100 atmosphères du moins, ne dépassent pas $1/2\ 000$ en valeur relative. Toutes ces isothermes, entre — 208 et + 400°, sont superposables par une simple translation parallèle à l'axe des x [soit $\log(V - b)$]. Il s'agit ici, comme il a été dit tout au début, des isothermes du gaz pilote et non pas de celles du gaz réel. En d'autres termes les isothermes sont celles de l'état limite.

Pour l'hélium cet état limite est déjà atteint vers — 200° soit $12\ T_c$ en appelant T_c la température critique. La même propriété avait été établie déjà pour l'azote ⁽⁵⁾, mais avec une petite extrapolation parce que la plus haute température atteinte par SAUREL est 800 °C, ou seulement $8,5\ T_c$, la valeur de B étant alors supérieure à 0,1.

Les isothermes étant superposables par translation, n'importe laquelle peut être déduite de n'importe quelle autre, dès qu'on en connaît un point qui détermine la translation. Théoriquement il suffirait de mesurer le volume sous la pression atmosphérique, mais il faudrait une précision dix fois plus grande que celle que nous pouvons avoir aujourd'hui. Les mesures de HOLBORN et OTTO étaient presque toutes inutiles; seulement on ne pouvait le savoir qu'après qu'elles avaient été faites.

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

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

d'où

$$PV/RT = 1 - (1 - bK_1)P/K_1RT.$$

La condition pour que la dérivée soit nulle est

$$bK_1 = 1.$$

Il est facile de vérifier cette formule, puisque nous connaissons la variation de B ($BT = 4,2$) et celle de $\log K_1$ d'après la formule (2) (en tenant compte de ce que $\log K_1 = \log A + B/\sqrt{2}$ on a $\log K_1 = 6,475 - 9,5/T$). Nous trouvons ainsi $T = 22^\circ \text{K}$.

L'expérience ne donne pas une valeur sûre; pour l'avoir à 1° près il faudrait des mesures exactes à $1/10\,000$ et nous en sommes loin. D'après celles de HOLBORN et OTTO nous voyons que le point de BOYLE est situé entre -253 et -208° et plus près du premier chiffre; probablement vers -244° alors que nous trouvons -251° . La concordance est satisfaisante; il faut noter que l'expérience ne donne pas le point de BOYLE sous une pression nulle, mais sous une pression de 1 m de mercure, qui n'est pas négligeable.

Conclusion.

Nous voyons que la conception de la condensation progressive, et les formules auxquelles elle conduit, s'appliquent parfaitement à l'hélium sans aucune modification. Elles concordent avec l'expérience avec une précision très grande entre -200° et $+400^\circ$.

A de plus basses températures et jusqu'à -259° il est possible que l'accord soit moins bon; mais les mesures sont trop rares pour qu'on puisse l'affirmer. S'il existe un désaccord, il est de l'ordre du millième. Il n'y a aucune indication d'un effet quantique jusqu'à -259° ; évidemment cela ne veut pas dire qu'il n'en existe pas pour d'autres propriétés que la compressibilité.

En particulier l'hélium suit parfaitement la loi limite qui régit la compressibilité aux températures élevées et est une des propriétés de gaz réels parfaits.

L'étude de ces températures conduit à penser que le covolume diminue quand la température s'élève. Cette diminution n'a pas pu être reconnue pour les autres gaz parce que leur étude n'a pas été faite à des températures assez élevées.

L'existence de la loi limite est incompatible avec la formule de Van der WAALS.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. WEISS. — *Livre jubilaire Marcel Brillouin*, p. 367, Paris, Gauthier Villars, 1935.
- (2) HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD. — *Molecular Theory of Gases and Liquids*, p. 164, Chapman et Hall, London, 1954.
- (3) YNTEMA et SCHNEIDER. — *J. chem. Phys.*, 1950, 18, 441.
- (4) WIEBE, GADDY et HEINS. — *Am. chem. Soc.*, 1931, 53, 1721.
- (5) DUCLAUX. — *J. Chim. phys.*, 1962, p. 987.
- (6) DUCLAUX. — *J. Chim. phys.*, 1962, p. 560.