

Sur l'évaluation de la pression interne des liquides
(à propos d'une note de M. Vasilescu-Karpen)

par

Horia Hulubei

Préparateur au Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Jassy.

Déposée le 31 mars 1923.

M. VASILESCU-KARPEN a fait à l'Académie Roumaine (1) une communication sur une nouvelle méthode d'évaluation de la pression interne des liquides, au sujet de laquelle j'aurai quelques remarques à faire.

Dans cette note, M. VASILESCU-KARPEN annonce «une nouvelle manière d'évaluer la pression interne, que LAPLACE désigne par la lettre K».

En partant des considérations classiques de la théorie cinétique, l'auteur arrive à la conclusion que la pression totale due à l'agitation moléculaire est $p + K$ (p = pression extérieure, K = pression interne). Puis, par la considération d'une décompression isotherme, de la célèbre formule de CLAPEYRON et d'autres relations bien connues, il arrive à la formule:

$$K = T \frac{\alpha}{\mu} - p$$

(α = coeff. de dilation et μ = coeff. de compression).

La même question a été traitée par M. le prof. G. JÄGER à l'aide de sa théorie cinétique des liquides (2). Il part de la considération d'un liquide parfait, tout comme pour l'étude des gaz on est parti de la considération d'un gaz idéal. Après avoir précisé ses propriétés, il arrive à la constitution des liquides réels par la justification des écarts remarquables quand sa formule ne s'applique pas (3).

(1) *Bulletin de la section scientifique de l'Académie Roumaine*, (VIII^{ème} année, n^o 1-2, 1922-23).

(2) *Drudes Annalen* 11, 1077. ff. (1903).

(3) G. JÄGER. *Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie* (1906).

Dans le traité cité (page 116 et suivantes), M. G. JÄGER, par des considérations cinétiques, déduit la formule :

$$P = T \frac{\alpha}{K}$$

(P = pression interne, α = coeff. d'expansion, K = coeff. de compression).

Il est à remarquer que M. G. JÄGER, dès le commencement de son raisonnement, considère la pression extérieure p comme négligeable vis à vis de P , chose permise, vu la valeur très grande de P par rapport à p (pour le mercure, par exemple, $P = 20200$ atm, si on se sert des données de Person).

Donc, M. VASILESCU-KARPEN est arrivé à la même formule que celle trouvée par M. JÄGER.

Comme je l'ai fait remarquer, M. G. JÄGER déduit sa formule par la considération d'un liquide idéal, dont on peut trouver les propriétés à la page 107 de son ouvrage; c'est le liquide aux molécules non associées de M. VASILESCU-KARPEN. On peut s'attendre à ce que la formule ne s'applique que dans les cas où le liquide est assez voisin d'un liquide parfait, comme, par exemple, le mercure. Pour d'autres liquides, en général, dont les propriétés témoignent qu'ils sont loin des liquides parfaits (variation avec la température du coefficient de dilatation, de la chaleur d'évaporation, de la constante capillaire, etc.), il remarque que la pression interne, calculée par sa formule et par d'autres relations bien connues, comme par exemple,

$$(4) p = Pl - \frac{rJ}{RT} \quad \text{où} \quad P = \frac{l}{v} = l\rho \quad (5)$$

(l = chaleur d'évaporation pour 1 gr., ρ = densité), conduit à des valeurs qui ne concordent pas et il arrive à la conclusion logique qu'il doit y avoir des changements dans la constitution des molécules, comme cela arrive presque toujours avec les liquides.

D'ailleurs la même remarque a été faite par M. VASILESCU-KARPEN à la fin de sa note, par la considération du rapport $\frac{K_c}{p_c}$

(4) G. JÄGER. (ouvrage cité, page 116).

(5) P. BOGDAN. *Zeitschr. für physik. Chemio*, 82, page 93, 1913.

P. BOGDAN. *Annales scientifiques de l'Université de Jassy*, T. X. fasc. 1, page 64.

P. BOGDAN. *Introducere în studiul Chimiei fizicale*, partea 1^a (1921), page 170.

Enfin je pourrais citer au hasard, que la formule mentionnée peut être déduite à l'aide du deuxième principe de la thermodynamique⁽¹⁾.

Les calculs présentés par M. VASILESCU-KARPEN à la fin de sa note prouvent encore une fois que les conclusions de M. G. JÄGER relativement aux liquides auxquels sa formule ne s'applique pas, sont justes.

Comme on le voit, il y a un accord complet entre la formule et les considérations de M. VASILESCU-KARPEN et celles de M. G. JÄGER.

Tipărit la 11 Aprilie 1923.

(1) Van der WAALS. Lehrbuch der Thermodynamik, 1^{er} Teil, (1908) pages 72 et suivantes.

Karl JELLINEK. Lehrbuch der physikalischen Chemie, (1^{er} Band) (1914), page 422

O. SACKUR. Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, (1912), page 120.