

ANNALES
DE CHIMIE,
OU
RECUEIL DE MÉMOIRES
CONCERNANT LA CHIMIE
ET LES ARTS, QUI EN DÉPENDENT,
ET SPÉCIALEMENT
LA PHARMACIE;

Par MM. GUYTON-MORVEAU, MONGE, BERTHOLLET, SÉGUIN, VAUQUELIN, ADET, HASSENFRATZ, C.-A. PRIEUR, CHAPTAL, DEYEUX, BOUILLON-LAGRANGE, COLLET-DESCOSTILS, A. LAUGIER, GAY-LUSSAC, THENARD et D'ARCET.

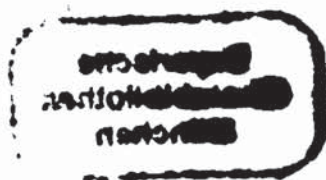
30 Avril 1815.

TOME QUATRE-VINGT-QUATORZE.



A PARIS,

CHEZ CROCHARD, Libraire, rue de l'École de
Médecine, n°. 3, près celle de la Harpe.



DÉMONSTRATION

De la relation découverte par Mariotte, entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une même température ;

PAR M. AMPÈRE.

Lu à l'Institut, le 24 janvier 1814.

L'ensemble des phénomènes que présentent les corps, conduit bientôt le physicien qui en recherche les causes, à cette conséquence aujourd'hui généralement admise, que les particules dont ils sont composés, de quelque nature qu'elles soient, ne sont nulle part en contact, et que les distances et les positions respectives de ces particules ne peuvent par conséquent être déterminées que par l'équilibre des forces auxquelles elles sont soumises.

Dans l'état actuel de nos connaissances, et en faisant abstraction des forces qui pro-

Tome XCIV.

10

duisent les phénomènes de l'électricité et de l'aimant, et qui sont encore trop peu connues pour qu'on en puisse lier par des lois générales, les effets à ceux des autres forces de la nature, la distance et la position respective des particules des corps sont déterminées par trois espèces de forces : la pression qu'ils supportent, la répulsion entre leurs particules, produite par le calorique, et les forces attractives et répulsives propres à chacune de ces particules, qui dépendent de leur nature et impriment des qualités diverses aux corps d'espèces différentes.

L'attraction qui préside aux mouvemens des corps célestes appartient à cette troisième espèce de forces, soit que toutes celles qui s'y rapportent, et qui produisent les phénomènes de la cohésion, de la réfraction, de l'ascension des liquides dans les tubes capillaires, de la polarisation de la lumière, et de l'affinité chimique, n'en soient que de simples modifications, comme l'ont pensé plusieurs physiciens célèbres, soit que les particules des différentes substances matérielles soient douées de forces différentes dont l'expression analytique contienne toujours un terme, en raison directe des masses, qui ne diminue, à mesure que la distance

augmente, qu'en raison inverse du carré de cette distance; tandis que les autres termes de la même expression, dont la valeur est d'abord beaucoup plus grande, décroissent avec une telle rapidité qu'ils deviennent sensiblement nuls à toute distance mesurable, et sur-tout à celle où s'attirent les planètes.

Dans l'une et l'autre hypothèse, les forces propres aux particules de la matière dépendent, pour les très-petites distances, et de ces distances elles-mêmes, et de la nature particulière de chaque corps; les fonctions qui les représentent, et qui peuvent être très-différentes dans les différentes espèces de matière, nous sont absolument inconnues: les explications qu'on a tenté de donner des effets de ces forces, n'ont eu aucune base solide, jusqu'à ce qu'on ait démontré que ces effets sont indépendans de la forme des fonctions, par lesquelles les forces sont représentées, pourvu qu'elles décroissent assez rapidement pour devenir sensiblement nulles à toute distance finie. Mais depuis que cette propriété des attractions et des répulsions moléculaires a été reconnue pour une de ces lois générales de la nature, dont la découverte ramène à un seul principe, une foule de faits jusqu'alors

isolés , et que les heureuses applications qu'on en a faites à des phénomènes longtems inexplicables , en ont mis la certitude hors de toute atteinte : on a possédé un nouveau moyen d'appliquer le calcul aux sciences physiques , et on a pu concevoir l'espérance d'y soumettre un jour tous les phénomènes de la nature.

J'ai assayé de faire quelques nouvelles applications d'un principe si fécond en conséquences. Celle que je vais exposer à pour objet de démontrer que la relation découverte par Mariotte entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une température constante , est une suite nécessaire de ce principe ; mais je dois d'abord entrer dans quelques détails , relativement à ce que les données de l'expérience , et les conséquences qui s'en déduisent immédiatement , nous apprennent sur la nature des forces auxquelles sont soumises les particules des gaz.

Tant que les corps restent dans l'état solide , la distance et la position respective de leurs particules , déterminées sans doute par les forces attractives et répulsives propres à ces particules , ne dépendent que très-peu de la pression qu'ils supportent , et de l'ac-

tion du calorique dont ils sont pénétrés ; puisque ces dernières forces , lorsqu'elles varient , n'apportent que de légers changemens dans leur volume. On voit néanmoins par les altérations qu'éprouve ce volume , lorsqu'on fait varier la température , que la répulsion produite par le calorique concourt avec les forces propres aux particules pour produire l'équilibre qui en détermine les distances respectives.

L'action du calorique et celle de la pression deviennent tout autrement importantes , quand les corps passent à l'état de liquides ou de gaz : sans la première , ils resteraient solides ; sans la seconde , leurs particules une fois désunies par le calorique , s'écartant rapidement les unes des autres , sans que rien pût limiter leur expansion , ne pourraient plus exister que dans un quatrième état aussi fugitif que les trois autres sont permanens , quand les causes qui les ont produits persistent , celui dans lequel la nature nous offre le calorique rayonnant et la lumière.

Mais dans l'état liquide , les distances des particules étant sensiblement les mêmes que dans l'état solide , les forces qui leur sont propres continuent d'agir , quoiqu'avec moins d'énergie , et l'équilibre s'établit entre

ces forces, celle du calorique et la pression.

Dans l'état de gaz au contraire, M. le comte Laplace a fait voir que la distance à laquelle se trouvent les particules est plus grande que celle où leurs forces propres cessent d'avoir une action appréciable. L'équilibre qui détermine cette distance n'a donc plus lieu sensiblement qu'entre deux forces : la pression et la répulsion produite par le calorique. On voit en effet que cet équilibre subsiste, et que la distance reste précisément la même, lorsqu'au lieu de s'établir entre des particules de même nature, l'équilibre s'établit entre des particules hétérogènes que leurs forces propres tendent à unir avec une très-grande énergie. Pour mettre dans tout son jour l'expérience qui démontre que ces forces n'ont aucune influence sur la distance respective des particules des gaz, on peut concevoir qu'on mêle, sous une même pression, et à la même température, un même gaz, de l'oxygène par exemple, avec des gaz dont les particules ont pour les siennes des attractions moléculaires très-différentes, tels que l'hydrogène, l'azote, le chlore, et celles des combinaisons gazeuses des corps com-

bustibles avec l'hydrogène ou l'oxigène qui ne se combinent pas spontanément avec ce dernier gaz ; car si la combinaison avait lieu lors du mélange , on ne pourrait connaître le nombre des particules composées qui se formeraient , tandis que lorsqu'il n'y a pas combinaison , ce nombre est nécessairement le même avant et après le mélange. Si l'attraction moléculaire influait sur la distance des particules , cette distance ne serait plus la même quand les gaz mêlés à l'oxigène seraient différens , et le volume total changerait avec cette distance ; il devrait y avoir une condensation d'autant plus grande que l'attraction moléculaire serait plus forte , ainsi qu'il arrive à l'égard des liquides dont le volume , lorsqu'on les mêle , diminue d'autant plus qu'ils ont plus de tendance à s'unir. Cet effet n'ayant pas lieu , et le mélange des gaz qui ne se combinent pas spontanément se faisant toujours sans aucun changement de volume , il s'ensuit nécessairement que les forces propres à leurs particules n'ont plus , à la distance où elles se trouvent , d'action susceptible d'altérer en aucune manière la distance où les retient l'équilibre qui s'établit entre la pression et la répulsion due à l'action du calorique.

La recherche des causes qui produisent la combinaison spontanée de certains gaz serait étrangère à l'objet de ce Mémoire; j'aurai peut-être occasion d'en parler ailleurs : je me bornerai, quant à présent, à déduire la relation découverte par Mariotte entre le volume d'un gaz et la pression qu'il supporte, d'un principe qui me semble résulter immédiatement de l'expérience que je viens de citer, savoir : que les particules sont dans tous les gaz à une distance suffisante pour que les forces qui leur sont propres n'aient plus aucune influence sur leurs distances mutuelles. Il s'ensuit que quoique la répulsion produite par le calorique décroisse assez rapidement pour devenir insensible à toute distance finie, elle décroît cependant beaucoup moins rapidement que l'attraction moléculaire, puisqu'à la distance dont nous venons de parler, l'attraction moléculaire est déjà sensiblement nulle, et que dans la machine pneumatique, cette distance peut être augmentée indéfiniment sans que le récipient cesse d'être uniformément rempli de gaz, ce qui suppose que la répulsion qui en écarte les particules continue d'agir, quelque grande que devienne la distance relativement à celle où se trouvent ces par-

ticules sous la pression atmosphérique, et à plus forte raison à celle où l'attraction moléculaire cesse d'avoir une valeur appréciable. Pour me servir d'une comparaison familière aux géomètres, si la répulsion produite par le calorique tend, à mesure que la distance augmente, vers un infiniment petit du premier ordre, l'attraction moléculaire tend en même tems vers un infiniment petit d'un ordre supérieur.

C'est d'après cette considération qu'à la distance où les molécules sont dans les gaz, on peut regarder, ainsi que je l'ai fait dans ce Mémoire, la répulsion due à l'action du calorique comme faisant seule équilibre à la pression sans le concours d'aucune force dépendante de la nature des particules, et qu'on peut cependant limiter les intégrales relatives aux effets de cette répulsion, en supposant qu'elle s'évanouisse à toutes les distances finies, ce qui rend les résultats du calcul indépendans de la fonction qui l'exprime.

Quand un thermomètre est en contact avec un corps, le calorique passe du corps dans le thermomètre, ou du thermomètre dans le corps, tant que la répulsion dont nous venons de parler n'est pas égale de

part et d'autre, et la hauteur du liquide dans l'instrument ne peut manquer de varier. Cette hauteur ne sera donc stationnaire que quand la répulsion du calorique de l'instrument sera égale à celle du corps; et par conséquent, tout restant le même relativement à l'instrument, s'il marque la même température, lorsqu'il est en contact avec un autre corps, la répulsion produite par le calorique de celui-ci sera encore égale à la répulsion du calorique du thermomètre, lorsqu'il marque cette température, c'est-à-dire, à la répulsion due à l'action du calorique du premier corps: ensorte que d'après la manière même dont on mesure ce qu'on appelle la température, le calorique de tous les corps exerce la même répulsion lorsqu'ils sont à la même température, et que la seule chose qui dépende de la nature particulière de ces corps, c'est la différence des quantités absolues de calorique qu'ils exigent pour que cette répulsion soit la même: c'est en cela que consiste uniquement leur différence de capacité. Considérons maintenant un gaz renfermé dans un vase dont les parois ne soient pas susceptibles de l'absorber, ou en soient déjà saturées, la température du gaz et du vase

étant la même, la répulsion produite par le calorique s'exercera entre les parois du vase et les particules du gaz, de la même manière qu'entre ces particules. Elle se propagera donc jusqu'à une distance qui, quoique très-petite, surpassera indéfiniment la distance entre une paroi et les particules les plus voisines, et cette dernière distance sera plus grande que celle où les forces attractives et répulsives propres aux molécules pourraient avoir une action sensible. Sans cette dernière condition, les parois s'uniraient aux particules qui en seraient les plus proches, comme les particules des corps solides ou liquides sont unies entre elles; et il faudrait dire de la nouvelle paroi formée par cette réunion, tout ce que nous allons dire d'une paroi qui ne tend point à absorber le gaz, ou qui en est saturée. Concevons que le vase ait une ouverture fermée par un plan mobile, tel que la surface d'un piston, ou celle d'un liquide dans lequel cette ouverture serait plongée. La répulsion que produira le calorique entre ce plan et une des particules du gaz, sera indépendante de la nature de cette particule, et de celle de la matière du plan; en faisant attention à la petitesse des distances où la

répulsion agit, et en supposant à l'ouverture une grandeur finie, on verra aisément que la répulsion entre une particule et le plan mobile, ne diffère point de celle qui aurait lieu, si ce plan s'étendait de tous côtés à l'infini, si ce n'est pour un nombre infiniment petit de particules placées près de ses bords, et qu'il est inutile de considérer, lorsqu'on cherche la pression totale exercée par le gaz sur ce plan. Cette répulsion dépendra donc uniquement de la température, et de la distance entre la particule et le plan. Prenons à volonté dans ce plan deux lignes perpendiculaires entre elles pour axes des x et des y ; la troisième coordonnée z représentera la distance à laquelle se trouveront placées toutes les particules du gaz renfermées dans le petit parallépipède rectangle $dx dy dz$; et la répulsion entre chacune d'elles et le plan mobile sera par conséquent une fonction de z , et de la température que je nommerai t . Soit cette fonction représentée par $\phi(t, z)$, et n le nombre des particules du gaz qui dans l'état de compression où il se trouve actuellement, rempliraient un volume égal à l'unité, celui des particules comprises dans l'espace $dx dy dz$, sera $n dx dy dz$; et comme la

répulsion entre chacune d'elles et le plan mobile est $\phi(t, z)$, le plan supportera de leur part une pression égale à $n\phi(t, z) dx dy dz$. Il ne s'agira donc plus, pour avoir la somme des pressions qu'il supporte, qu'à intégrer cette expression dans les limites convenables, et en y considérant n et t comme des constantes. Ces limites sont évidemment pour x et y le contour même du plan mobile, et pour z il faudra prendre l'intégrale, depuis 0 jusqu'à $\frac{1}{0}$, parce que la distance du plan aux particules qui en sont le plus proches est sensiblement nulle, relativement à la distance où l'action répulsive cesse d'être appréciable, et que cette distance ne fait cependant qu'une partie extrêmement petite du diamètre du vase.

On aura donc d'abord :

$$n \int dz \phi(t, z) \int \gamma dx,$$

γ étant limité dans l'intégration du facteur $d\gamma$, au contour du plan mobile; en y limitant de même x , $\int \gamma dx$ sera la surface de ce plan que je nommerai H , et qui sera une constante relativement à la troisième intégration, on aura donc :

$$nH \int dz \phi(t, z).$$

Or, l'intégrale définie $\int dz \phi(t, z)$, prise par rapport à z seul, et depuis $z=0$ jusqu'à $z = \frac{1}{0}$, est une simple fonction de t , qu'on peut représenter par $F(t)$; la somme des pressions supportées par le plan mobile, dont la surface est H , sera donc égale à $nHF(t)$; et lorsque la température et l'état de compression du gaz seront constans, elle sera simplement proportionnelle à H ; en sorte que sur une portion du plan mobile égale à l'unité, elle aura pour valeur $nF(t)$; mais quand on supposera la surface H et la température constantes, cette même pression sera proportionnelle à n , c'est-à-dire, au nombre des particules du gaz contenues dans l'espace pris pour unité de volume, ou ce qui revient au même, en raison inverse du volume auquel le gaz est réduit par la pression qu'il supporte actuellement, conformément à la loi découverte par Mariotte.

Les deux principes donnés par l'expérience qui servent de base à la démonstration précédente, savoir: que la répulsion produite par le calorique, quoiqu'inappréciable à toute distance finie, s'étend néanmoins à des distances incomparablement plus grandes

que celles des particules des gaz, et que cependant à ces dernières distances, les forces attractives ou répulsives propres aux particules sont déjà sensiblement nulles, conduisent aussi à prouver par le seul raisonnement que la pression exercée par un gaz sur un plan mobile placé à l'ouverture du vase où il est renfermé, de manière à l'empêcher d'en sortir, est, à température égale, proportionnelle au nombre des particules du gaz contenues dans un volume déterminé, le volume par exemple qu'on a choisi pour unité.

Il suffit pour cela de considérer un cylindre qui ait pour base la partie de ce plan comprise dans l'ouverture, et pour hauteur la distance où la répulsion n'est plus sensible; en concevant ce cylindre composé d'une infinité de tranches parallèles à sa base, toutes les particules d'une même tranche exerçant la même répulsion sur le plan mobile, la répulsion totale qu'il supportera sera composée d'autant de termes qu'il y aura de tranches, et chacun de ces termes aura pour valeur la répulsion produite par une particule de la tranche correspondante, multipliée par le nombre des particules contenues dans cette tranche. Or, quand on comprime le

gaz , le nombre des particules comprises dans chaque tranche augmente dans le même rapport que celui des particules qui rempliraient un volume donné , tandis que pour chaque particule d'une même tranche , la distance au plan mobile , et par conséquent la répulsion ne change point ; dès-lors tous les termes de la répulsion totale , et cette répulsion elle-même sont augmentés dans le rapport du nombre des particules comprises dans un volume donné. Ce qui est précisément la relation découverte par Mariotte.