Le nom de gaz *non-permanents* a été donné par *Berzélius* aux gaz (vapeurs) qui se développent par l'ébullition des liquides. On peut aussi classer les gaz en bienfaisants et en délétères. Nous citerons parmi les gaz bienfaisants et en première ligne l'*oxygène*, qui nous est indispensable pour vivre, et le *protoxyde d'azote*, qui rend de si grands services aux chirurgiens pour anéantir la douleur.

CHAPITRE I

THÉORIE MOLÉCULAIRE DES GAZ

Les gaz. — Origine du mot « gaz ». — Opinion que s'en faisaient les alchimistes. — Leurs théories. — Leurs propriétés générales. — Loi de Gay-Lussac. — Leurs capacités calorifiques. — Hypothèse fondamentale de la théorie des gaz. — Démonstration de la loi de Mariotte. — Conséquences théoriques. — Vitesse moyenne des molécules gazeuses. — Rapport des forces vives de translation et de vibration. — Application à la chimie moléculaire. — Conséquences susceptibles de vérités expérimentales. — Conductibilité. — Frottement interne des gaz. — Conséquences et hypothèses accessoires. — Chemin moyen d'une molécule. — Nombre des molécules.

ORIGINE DU MOT « GAZ »

Opinion que s'en faisaient les alchimistes.

Nous empruntons à M. *Berthelot*, le savant membre de l'Institut, dont les cours sont si appréciés au Collège de France, les renseignements suivants, qui nous indiquent et l'origine du nom « gaz », et l'opinion que s'en faisaient les anciens chimistes.

« Les alchimistes n'avaient sur les gaz que des notions extrêmement vagues ; les uns les comparaient à des êtres libres, à des esprits susceptibles d'exercer une action personnelle et volontaire dans les phénomènes, et ils croyaient pouvoir solliciter ou conjurer leurs actions par des formules particulières; les autres les regardaient comme des substances impondérables.

« Le nom de gaz a été inventé par un alchimiste, *Van Helmont*; mais ce mot, adopté pour représenter les corps gazeux, n'a pas une étymologie rationnelle, les mots *gaz* et *blas* étant deux mots scientifiques forgés par Van Helmont.

« On sait seulement que, pour lui, le mot *gaz* représentait surtout l'acide carbonique.

« C'est seulement depuis un siècle qu'a disparu complètement cette confusion. Quelques exemples pourront expliquer la confusion qui régnait, à cette époque, entre les phénomènes physiques et chimiques dans lesquels les gaz intervenaient.

« L'eau chauffée au contact de l'atmosphère semble disparaître; mais on la voit reparaître, dans son état primitif, si l'on condense les vapeurs dans un appareil distillatoire. Cette distillation a été connue des anciens. Cependant les appareils distillatoires analogues à ceux dont nous nous servons actuellement, datent du IXe ou du Xe siècle seulement. Ce phénomène de la volatilisation de l'eau est réversible et constitue un phénomène purement physique. Les choses conservent la même apparence lors des changements d'état qui se manifestent tous différemment dans un grand nombre de phénomènes d'ordre chimique. C'est ainsi que le soufre, fortement chauffé, brûle dans l'oxygène avec une flamme bleue et semble disparaître.

« Le charbon incandescent disparaît de même dans l'oxygène, avec une flamme brillante et sans donner aucune odeur; il semble anéanti. D'autres corps, au contraire, éprouvent sous l'influence de la combustion une augmentation de poids; le zinc, par exemple, augmente environ du quart de son poids en brûlant dans l'oxygène

avec une flamme éclatante; il donne aussi naissance à un produit désigné par les alchimistes sous le nom de *laine philosophique*; c'est l'oxyde de zinc. Ces phénomènes et les précédents semblent faire entre eux un contraste complet.

« De même, deux gaz mélangés peuvent donner naissance à un composé solide; par exemple, l'ammoniaque et l'acide carbonique, ou l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque mélangés.

« Il est vrai que ces phénomènes ne se présentaient pas aux alchimistes sous la forme simple et directe de nos expériences actuelles, effectuées sur la cuve à mercure.

« Ils les observaient dans des conditions particulières, plus ou moins compliquées; la production de substances solides, effectuée dans ces conditions, devenait, dans leur esprit, la source de certaines idées mystiques.

« Il était difficile qu'il en fût autrement, quand on voyait, sans cesse, les produits de ces expériences tantôt augmenter de poids, tantôt diminuer; certains corps apparaître et disparaître, sans que l'on pût concevoir la cause de ces changements. Pour l'expliquer, on imagina, au début du XVIIIe siècle, qu'il se produisait des échanges incessants entre la matière pondérable et la matière impondérable, échanges en vertu desquels chacune d'elles se transformait, tour à tour, dans l'autre; ce fut le fond de la théorie de Stahl sur le phlogistique. La fixité de la matière pondérable et la stabilité des forces spécifiques élémentaires, qui forment le fond de nos notions actuelles, n'ont donc été reconnues et acceptées qu'après une longue suite d'expériences et de discussions. Il a fallu faire l'éducation

de plusieurs générations d'hommes avant d'y parvenir, car ces notions sont contraires à toutes les apparences.

« La confusion qui existait dans les idées que l'on se faisait sur les gaz ne cessa qu'après la fin du XVIIe siècle, par suite des travaux physiques qui furent entrepris sur les gaz par les premiers académiciens de Paris et par les membres de la Société royale de Londres, par Mariotte, Boyle et plusieurs autres savants; c'est de cette époque que date la première distinction nette établie entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques : les premiers étant caractérisés par la permanence dans les propriétés de la matière qui les subit, les seconds par les transformations des corps mis en réaction. On arriva ainsi à des idées absolument contraires à celles qui étaient enseignées par l'école scolastique sur l'unité d'essence d'une matière à laquelle on aurait pu ajouter, à volonté, telle ou telle qualité spéciale; on commença, dès lors, à faire l'étude individuelle d'un grand nombre de matières spécifiques, douées de propriétés distinctes et qui forment l'ensemble des composés chimiques. »

Théorie des gaz.

La théorie des gaz, imaginée par *Bernoulli* dans la première moitié du siècle dernier, a pour objet d'expliquer, à l'aide d'un mécanisme hypothétique, les propriétés des corps gazeux, et particulièrement la pression qu'ils exercent sur les parois des vases qui les contiennent. L'hypothèse de Bernoulli, longtemps oubliée, a été remise en crédit à la suite des découvertes sur l'équivalence de la chaleur et du travail qui ont transformé la physique et l'industrie modernes.

Parmi les promoteurs, ou plutôt les rénovateurs de la théorie des gaz, il convient de citer en première ligne, *Herapath*, *Joule*, *Krœnig* et surtout *Clausius*. On peut dire que ce dernier, en donnant aux idées de Bernoulli leurs expressions mathématiques les plus précises, et en montrant, par des applications particulières, quelle en est la fécondité, les a fait définitivement entrer dans le domaine de la physique classique. Depuis lors, le travail entrepris par Clausius a été étendu, notamment par *Maxwel*, et l'on s'est habitué à faire usage des résultats obtenus par ces savants, mais sans apporter, dans toutes les applications nouvelles, une critique suffisamment éclairée; il en résulte qu'après avoir joui quelque temps d'une faveur universelle, la théorie des gaz semble avoir aujourd'hui perdu du terrain et qu'un discrédit, qui ne devrait s'attacher qu'à quelques exagérations, risque de frapper la théorie entière, au moins dans l'esprit de ceux qui n'apprécient de la science que la certitude absolue des principes et la parfaite rigueur des démonstrations. En tout état de cause, il pourra être utile de rechercher ce que la physique expérimentale a fourni de données certaines aux promoteurs de la théorie des gaz, ce qu'ils lui ont rendu en échange d'interprétations de faits connus ou de lois nouvelles succeptibles d'être vérifiées par l'expérience. Ne pouvant, dans ce qui va suivre, toucher utilement à tous les points, nous nous efforcerons de choisir les plus importants et

surtout de distinguer, entre les hypothèses que comprend la théorie des gaz, celles qui lui sont essentielles de celles qui lui sont accessoires et dont l'abandon serait sans conséquence pour la conservation ou la ruine de la théorie de Bernoulli.

Propriétés générales des gaz.

Les gaz, comme les liquides, transmettent dans tous les sens les pressions qu'ils supportent; mais, grâce à leurs faibles densités, ils les transmettent sans les altérer notamment par leurs poids, de telle sorte que tous les points d'une paroi sont également pressés.

On sait que la pression de l'atmosphère équivaut à celle que produit, par son poids, une colonne d'eau de 10 m. 33 de hauteur. Considérons un cylindre d'un centimètre carré de section, fermé par un piston mobile et supposons-y renfermée la masse d'air qui occupe 1 centimètre cube sous la pression atmosphérique : elle ne pèse que $1^{mmgr},293$ et elle exerce, sur ce piston mobile, un effort de 1 kilogramme équilibré par la presssion extérieure. Si cette dernière augmente, le piston s'abaisse, le gaz emprisonné diminue de volume jusqu'à ce qu'il acquière une force élastique égale à celle de l'air extérieur. Inversement, si la pression diminue, le piston monte et le gaz augmente de volume.

La loi générale qui lie la pression d'une masse gazeuse, à température constante, au volume qu'elle occupe, nous

est inconnue, mais si l'on se borne à considérer un gaz très éloigné des conditions de température ou de pression par lesquelles il se liquéfie et qu'on ne s'écarte pas trop de la pression atmosphérique, ce gaz obéit sensiblement à la loi de Mariotte, considérée longtemps comme rigoureuse en raison de sa simplicité : *Le produit du volume occupé par l'unité de poids du gaz et de sa pression, est un nombre constant.*

Les recherches de *Regnault* ont établi que, même pour l'air et l'hydrogène, et au voisinage immédiat de la pression atmosphérique, *la loi de Mariotte* n'est que l'expression très approchée de la vérité : elle en est l'expression de plus en plus défectueuse, à mesure que la pression augmente ; dès que le gaz soumis à l'expérience est plus difficile à liquéfier ; enfin, quand la pression atteint un volume suffisamment élevé. Deux cas peuvent se présenter suivant la température où l'on opère : ou bien le gaz passe brusquement à l'état liquide et devient presque incompressible; ou bien, sans jamais éprouver de diminution subite de volume, il acquiert, peu à peu et par gradation insensible, des propriétés physiques qui ne permettent plus de le distinguer des liquides, et il échappe encore aux compressions exagérées : c'est ce qu'a observé notamment M. *Andrews* dans ses belles recherches sur la compressibilité de l'acide carbonique au-dessus de 31 degrés. On voit que, dans ces deux cas, la loi de Mariotte n'a plus rien à voir avec la réalité.

S'applique-t-elle au moins quand, au lieu d'augmenter la pression, on augmente indéfiniment le volume? Ici l'expérience est à peu près muette, car, outre que nos

moyens de raréfier les gaz sont bornés, nous ne disposons d'aucune méthode précise pour mesurer les pressions les plus faibles auxquelles nous savons les réduire ; ajoutons que l'influence de la couche de gaz adhérente aux parois des vases, négligeable dans les conditions où opérait Regnault, pourrait bien devenir non seulement appréciable, mais prépondérante quand la raréfaction est poussée au delà d'une certaine limite; il ne faut donc pas trop s'étonner des résultats contradictoires qui ont été publiés à cet égard. En résumé, on peut admettre, comme établi par l'expérience, que la loi de *Mariotte* est très près de s'appliquer tout au moins à l'hydrogène entre les pressions de 50 millimètres et 2 mètres de mercure, c'est-à-dire dans un intervalle où la pression varie comme les nombres de 1 à 40 ; de plus, il résulte, soit de l'étude de la dilatation des gaz entre 0 et 100 degrés, soit du peu d'expériences directes que l'on possède sur la compressibilité des gaz à 100 degrés, que les limites entre lesquelles la loi de *Mariotte* est sûrement applicable, s'écartent à mesure que la température s'élève. On peut donc imaginer une température assez haute pour que les gaz obéissent à cette loi dans un très large intervalle : non toutefois dans un intervalle indéfini dans le sens des pressions croissantes, car il répugne d'admettre qu'une quantité finie de matière puisse être confinée, par une force aussi grande que l'on voudra, dans un espace inférieur à toute limite assignable. Bien des esprits seront portés, par ce qui précède, à admettre que la loi de Mariotte est une loi limitée à laquelle un gaz obéit d'autant plus qu'il est plus chaud et moins comprimé, c'est-à-dire qu'il

est moins dense, et à mettre les inexactitudes de la loi sur le compte des actions réciproques des molécules gazeuses : toutefois il faut bien dire que cette conviction ne s'impose pas d'une manière absolue, car elle entraînerait l'inexactitude de la loi de Mariotte aux très basses pressions, laquelle n'est pas établie expérimentalement.

Si elle est inexacte dans ce cas, la loi de Mariotte peut n'être plus qu'un accident sans portée, elle ne doit servir de base à aucune théorie. Cette dernière opinion, quoique peu répandue, mérite cependant d'être citée.

Loi de Gay-Lussac.

Quand on échauffe de l'air enfermé dans une capacité invariable à partir de la température de la glace fondante et de la pression de 760 millimètres, sa pression s'élève de quantités qui, par définition, sont proportionnelles à l'élévation de la température; l'expérience a démontré que l'accroissement des pressions entre les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante demeure très sensiblement la même, quand on substitue à l'air tout autre gaz qui, comme l'oxyde de carbone ou l'hydrogène, obéit à la loi de Mariotte.

Si l'on change la pression initiale, l'augmentation proportionnelle de la pression demeure invariable; si, au lieu d'échauffer le gaz sous volume constant, on le laisse libre de se dilater sous une pression invariable, l'augmentation proportionnelle du volume est encore représentée par le

nombre qu'exprimait tout à l'heure l'augmentation proportionnelle de la pression; en d'autres termes, *le coefficient de dilatation de tous les gaz, éloignés de leur point de liquéfaction, est le même, quelle que soit la pression initiale; et, soit qu'on échauffe le gaz, on a un volume constant ou une pression constante.* Telle est l'expression la plus générale de la loi de Gay-Lussac.

Les expériences de Renault ont établi que cette loi n'est qu'approximative, mais qu'elle est d'autant plus voisine de la réalité que la loi de Mariotte s'applique mieux; en sorte que, si les gaz étaient amenés à un état tel que l'une des deux lois fût rigoureuse dans un certain intervalle, l'autre le serait aussi dans les mêmes limites.

Capacité calorifique des gaz.

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un kilogramme de gaz pour élever sa température de 1 degré, diffère suivant que l'échauffement a lieu à volume ou à pression constante. L'excès de la chaleur spécifique à pression constante correspond, d'après la théorie mécanique de la chaleur, au travail nécessaire pour repousser la pression atmosphérique d'une quantité égale à la dilatation. Supposons, en effet, que le gaz contenu dans un cylindre imperméable à la chaleur est fermé par un piston mobile dont la surface est de 5 centimètres carrés; quand le piston s'élève de *h mètres*, la pression atmosphérique exerce sur la base supérieure un travail négatif de

5*h kilogrammètres* qui doit être équilibré par un travail positif formé par l'expression du gaz. On trouve que l'excès de chaleur absorbée, quand l'échauffement est accompagné de dilatation, est d'une calorie pour un travail de 435 kilogrammètres; et cela, quel que soit le gaz employé, et quelle que soit la pression. Ainsi, la différence des deux chaleurs spécifiques d'un même gaz est invariable au même titre que l'équivalence mécanique de la chaleur.

L'expérience enseigne encore que la chaleur spécifique sous pression constante est fixe, et, puisque sa différence avec la chaleur spécifique sous volume constant l'est aussi, cette dernière doit, à son tour, être considérée comme invariable. Malheureusement les expériences qui se rapportent à la mesure des chaleurs spécifiques des gaz sont d'une difficulté extrême et les limites entre lesquelles elles ont été réalisées sont peu étendues; mais on a lieu de croire que la loi de la constance des chaleurs spécifiques est vraie au même degré d'approximation auquel les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sont applicables.

Il n'y a peut-être pas un gaz réel qui obéisse, dans un intervalle fini et d'une manière rigoureuse, à ces diverses lois; mais, puisqu'un certain nombre d'entre eux, l'air par exemple, s'approchent beaucoup de cette condition, il est loisible aux physiciens d'imaginer un gaz fictif qui les remplisse exactement et d'étudier théoriquement ses propriétés. Les conclusions, ainsi établies, ne seront rigoureusement vraies que pour ce gaz idéal, mais elles conserveront pour les autres une valeur approchée de même ordre que les lois fondamentales d'où elles sont déduites.

Hypothèse fondamentale de la théorie des gaz.

L'hypothèse de Bernoulli sur la constitution des gaz a été imaginée spécialement en vue d'expliquer la pression qu'ils produisent.

« Considérons, dit Bernoulli, un vase cylindrique vertical fermé par un piston mobile chargé d'un poids P : la cavité contient des corpuscules extrêmement petites, animées de mouvements très rapides dans toutes les directions; ces corpuscules heurtent le piston et le soutiennent par leurs chocs répétés; leur ensemble constitue un fluide qui se distend quand on enlève ou qu'on diminue le poids P, qui se contracte quand on l'augmente et qui presse sur la base horizontale, en vertu de son poids, comme s'il était doué d'élasticité; soit, en effet, que ces corpuscules se trouvent au repos ou en mouvement, leur poids demeure le même : et, par suite, la base est pressée, d'une part, en vertu du poids du gaz, d'autre part, en vertu de son élasticité; c'est un fluide ainsi constitué que nous substituerons à l'air. »

Telle est, dans les termes où elle a été posée par Bernoulli, l'hypothèse fondamentale de la théorie des gaz : elle suppose, implicitement, que les dimensions des molécules sont assez faibles, par rapport à leur *distance moyenne*, pour que leurs actions réciproques soient négligeables; ces actions ne s'exerceront que d'une manière accidentelle et pour les molécules que le hasard de leurs excursions aura rapprochées au delà d'une certaine limite.

Il nous importe peu, d'ailleurs, qu'elles agissent par un choc direct comme des billes élastiques ou par des forces qui s'exercent réellement à distance, mais qui s'annulent à partir d'une distance extrêmement petite.

Chaque molécule, considérée individuellement, possède, à un moment donné, une vitesse de translation dont la direction et la grandeur résultent des chocs qu'elle a successivement éprouvés contre les autres molécules au contact des parois du vase : elle en change donc très fréquemment, et d'après des lois complexes.

En outre, elle peut tourner sur elle-même, comme une bille frappée obliquement, ou vibrer, en vertu de déplacements relatifs de ses parties constituantes; et ces rotations ou ces vibrations se modifient à chaque choc nouveau. C'est, si l'on veut, la confusion complète : nous allons voir comment l'application de la théorie des probabilités en fait jaillir l'ordre parfait. Nous admettons que, dans le plus petit volume de gaz accessible à l'expérience, il y a un nombre extrêmement grand de molécules animées de vitesses quelconques. Il est d'abord évident qu'après un nombre suffisant de chocs, il s'établira un état d'équilibre relatif tel que, si l'on prend à un moment donné *les sommes* F et f des forces vives du mouvement de translation d'une part, et de rotation ou de vibrations d'autre part, de toutes les molécules comprises dans l'unité de volume du gaz, chacune de ces sommes demeurera invariable, car il doit s'établir une compensation entre les molécules qui s'accélèrent ou se retardent et entre celles qui accroissent ou diminuent leur vitesse de vibration, de rotation, etc. Nous pouvons donc considérer à part les forces vives F et f.

Ne nous occupons pour le moment que des forces vives de *translation*; puisque la direction et la vitesse de chaque molécule *sont quelconques*, nous pouvons considérer à part toutes celles qui, à un moment donné, se meuvent dans une direction qui est la même et que nous choisissons arbitrairement. Nous supposons qu'elles viennent heurter une paroi plane normale à la direction de leurs trajectoires; l'effet des chocs sera le même que si la force vive totale du mouvement de translation était également répartie entre toutes ces molécules, c'est-à-dire si elles possédaient toutes une même vitesse moyenne. Comme il n'y a d'ailleurs aucune raison pour que certaines directions se trouvent favorisées, la vitesse moyenne ainsi déterminée sera la même, quelle que soit la direction choisie.

Nous pouvons donc substituer au gaz primitif G, constitué d'une manière absolument confuse, un nouveau gaz, G', en quelque sorte organisé et dont l'effet ne saurait être distingué de celui du gaz primitif, pourvu que l'on ne considère que des masses fournies d'un très grand nombre de molécules, et qu'on n'examine que l'action résultante sur des parois d'étendue finie. Ce gaz G' est tel que, dans une sphère décrite d'un point quelconque de sa masse avec l'unité pour rayon et dans un très petit angle solide autour d'une direction arbitraire, il y ait toujours un même nombre de molécules se mouvant dans la direction des rayons avec la vitesse moyenne.

Cherchons à évaluer la pression exercée par ce gaz G' sur une paroi solide; cette paroi reçoit le choc normal ou oblique des molécules gazeuses. Pour les maintenir en équilibre, on devra leur appliquer, sur la face qui n'est pas

soumise à l'action du gaz, une pression suffisante pour détruire et renverser la composante normale à la paroi de la vitesse de chacune des molécules qui la rencontrent.

Le calcul de cette pression, susceptible d'être exécuté en toute rigueur, peut d'ailleurs être simplifié, grâce à une fiction étonnante due à M. *Krœnig*.

Au gaz G' dont les molécules se meuvent également dans toutes les directions, on substitue un gaz G'' dont les molécules se meuvent toujours avec la vitesse u, mais seulement dans trois directions rectangulaires entre lesquelles elles sont également partagées, et dont l'une est normale à la paroi que l'on considère. Cette substitution au gaz G' d'un gaz G'' organisé seulement en vue de la paroi que l'on considère, n'est au fond qu'une manière détournée et d'ailleurs absolument rigoureuse d'effectuer la composition des vitesses; nous en ferons usage dans ce qui suit.

Démonstration de la loi de Mariotte.

Considérons actuellement une masse de gaz pesant 1 gramme, par exemple, et supposons qu'on la comprime; le nombre N des molécules de ce gaz comprises dans un centimètre cube, varie en raison inverse du volume V occupé par la masse totale, et il en est de même du nombre $\frac{N}{3}$ de ces molécules dont nous supposons la vitesse dirigée normalement à la paroi. L'unité de surface découpée sur celle-ci a éprouvé, pendant chaque seconde, un nombre de chocs proportionnels à N, c'est-à-dire en raison inverse