

HISTOIRE DES SCIENCES

LA LOI DE MARIOTTE $PV = cste$ DANS L'HISTOIRE DES SCIENCES

Cette activité invite les élèves à travailler non seulement les savoirs scientifiques (loi des gaz parfaits, relation fondamentale de la statique des fluides), mais aussi à se questionner sur la nature de la science, la manière dont elle se construit, le caractère provisoire des lois physiques et la notion de modèle. Une telle approche par l'histoire des sciences peut être de nature à favoriser l'intérêt et la curiosité des élèves.

« [Le] caractère provisoire des lois de la Physique se manifeste à chaque instant lorsqu'on suit l'histoire de cette science. Pour Dulong et Arago et pour leurs contemporains, la loi de Mariotte était une forme acceptable de la loi de compressibilité des gaz, par ce qu'elle représentait les faits d'expérience avec des écarts qui demeuraient inférieurs aux erreurs possibles des procédés d'observation dont ils disposaient ; lorsque Regnault eut perfectionné les appareils et les méthodes expérimentales, la loi de Mariotte dut être rejetée ; les écarts qui séparaient ses indications des résultats de l'observation étaient beaucoup plus grands que les incertitudes dont demeuraient affectés les nouveaux appareils. »

DUHEM, Pierre. *La théorie physique. Son objet, sa structure*. Lyon : ENS Éditions, 2016.

Références aux programmes

Classe de première

Description d'un fluide au repos

- Notions et contenus : modèle de comportement d'un gaz, la loi de Mariotte.
- Capacité exigible : utiliser la loi de Mariotte.

Classe terminale

Décrire un système thermodynamique : exemple du gaz parfait

- Notions et contenus : modèle du gaz parfait, masse volumique, température thermodynamique, pression, équation d'état du gaz parfait.
- Capacités exigibles : exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz ; identifier quelques limites du modèle du gaz parfait.

Prérequis

La relation fondamentale de la statique des fluides $\Delta P = \rho gh$.

Objectif en termes d'histoire des sciences

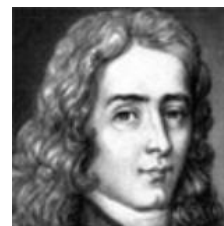
L'activité proposée permet, du point de vue de l'histoire des sciences, d'étudier les expériences historiques.

Cette activité permet également de questionner la démarche scientifique et de mettre en évidence les limites d'un modèle.

Éléments pour construire l'activité des élèves

Mariotte (XVII^e s.) : découverte de la loi $PV = cste$

Edme Mariotte est un physicien et un botaniste français du XVII^e siècle. Dans son essai *De la nature de l'air*, datant de 1662, Mariotte décrit des expériences permettant de montrer que le volume de l'air varie de manière inversement proportionnelle à la pression.



Edme Mariotte (1620-1684)

Plongeons-nous dans ses écrits pour marcher sur ses pas et reconstruire cette fameuse loi qui porte son nom. Il va pour cela nous falloir décrypter ses textes en français du XVII^e siècle...

Remarque

Pour alléger l'activité, il est possible de ne proposer aux élèves que la partie a).

Première expérience : avec un tube de mercure renversé

Pour sçavoir si cette conséquence étoit véritable, j'en fis l'expérience avec le Sieur *Hubin*, qui est très-expert à faire des baromètres & des thermomètres de plusieurs sortes. Nous nous servîmes d'un tuyau de quarante pouces, que je fis enflir de mercure jusqu'à vingt-sept pouces & demi, afin qu'il y eût douze pouces & demi d'air, & qu'étant plongé d'un pouce dans le mercure du vaisseau il y eût trente-neuf pouces de reste, pour contenir quatorze pouces de mercure, & vingt-cinq pouces d'air dilaté au double. Je ne fus point trompé dans mon attente: car le bout du tuyau renversé étant plongé dans le mercure du vaisseau, celui du tuyau descendit, & après quelques balancemens, il s'arrêta à quatorze pouces de hauteur; & par conséquent l'air enfermé qui occupoit alors vingt-cinq pouces, étoit dilaté au double de celui qu'on y avoit enfermé, qui n'occupoit que douze pouces & demi.

Pouce : unité de longueur datant du Moyen Âge (symbole : ").

40" = 102 cm

28" = 71,1 cm

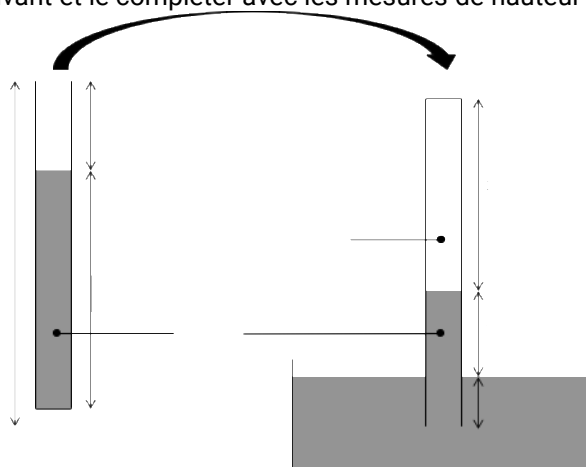
27,5" = 69,8 cm

12,5" = 31,75 cm

1" = 2,5 cm

Vaisseau : en vieux français, récipient destiné à contenir des liquides.

1. Recopier le schéma suivant et le compléter avec les mesures de hauteur en pouces :



On notera : S la section du tube utilisé (sa valeur n'est pas précisée par Mariotte) ;
 V et P le volume et la pression de l'air emprisonné à droite, au-dessus du mercure.

2. Prenons comme système : {l'air qui sera emprisonné dans le tube après l'avoir renversé}.
 Délimiter ce système sur le schéma, avant et après le renversement.
 Quelle était la pression P de cet air avant le renversement du tube ?

3. Rappeler la relation fondamentale de la statique des fluides (valable pour les liquides incompressibles). En déduire une relation littérale entre :
- P la pression de l'air emprisonné au-dessus du tube renversé,
 - P_{atm} la pression atmosphérique le jour de l'expérience,
 - ρ la masse volumique du mercure,
 - g l'intensité du champ de pesanteur,
 - h une hauteur bien choisie (préciser laquelle).
4. Remplir les cases en surbrillance de la colonne « Mesure A » du tableau ci-dessous.

Notations : (P_1, V_1) et (P_2, V_2) sont les couples précisant la pression et le volume du système, respectivement avant et après le renversement du tube.

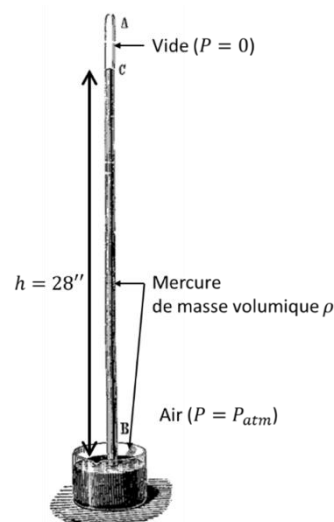
Système : {l'air qui sera emprisonné dans le tube}		Mesure A	Mesure B
Avant le renversement du tube	$\frac{V_1}{S}$		
	$\frac{P_{atm} - P_1}{\rho g}$		
	$\frac{P_1}{\rho g}$		
Après le renversement du tube	$\frac{V_2}{S}$		
	$\frac{P_{atm} - P_2}{\rho g}$		
	$\frac{P_2}{\rho g}$		
Conclusion	$\frac{V_2}{V_1}$		
	$\frac{P_2}{P_1}$		

Pour exploiter les mesures de Mariotte, il nous faudrait la pression atmosphérique du jour où il a fait son expérience. Heureusement, il précise quelques lignes plus haut :

que dans le même tems les baromètres sans air élèvent leur mercure à vingt-huit pouces précisément.

Les baromètres dont parle Mariotte sont des baromètres de Torricelli : un tube de mercure renversé surplombé par du vide¹ (voir schéma ci-contre).

5. En déduire la valeur de $\frac{P_{atm}}{\rho g}$ puis remplir alors les deux dernières cases de la colonne « Mesure A » du tableau récapitulatif.
6. Que conclure de cette première série de mesures ?



¹ En réalité, il ne s'agit pas de vide mais de vapeur de mercure. La pression de vapeur saturante du mercure étant négligeable devant la pression atmosphérique à température ambiante, il est possible de considérer que le tube est surplombé par du vide (il n'est probablement pas judicieux d'apporter cette précision subtile aux élèves).

Mariotte décrit ensuite une seconde série de mesures :

Je lui fis faire encore une autre expérience, où il laissa vingt-quatre pouces d'air au-dessus du mercure ; & il descendit jusques à sept pouces, conformément à cette hypothèse : car sept pouces de mercure faisant équilibre au quart du poids de toute l'atmosphère, les trois quarts qui restoit étoient soutenus par le ressort de l'air enfermé, dont l'étenduë étant alors de trente-deux pouces, elle avoit même raison à la première étenduë de vingt-quatre pouces, que le poids entier de l'air aux trois quarts du même poids.

7. Remplir la colonne « Mesure B » du tableau. Que peut-on en conclure ?

Seconde expérience : avec un tube en U

Mariotte propose² ensuite une autre expérience « plus sensible », avec un « tuyau recourbé » :

Que si l'on en veut faire des expériences plus sensibles, il faut avoir un tuyau recourbé, dont les deux branches soient parallèles, & dont l'une soit d'environ huit pieds de hauteur, & l'autre de douze pouces; la grande doit être ouverte au haut, & l'autre scellée exactement.

On commencera à verser un peu de mercure pour remplir le fond où est la communication des deux branches, & on fera en sorte que le mercure ne soit pas plus haut dans l'une que dans l'autre, afin d'être assuré que l'air enfermé n'est pas plus condensé ou dilaté que l'air libre.

On versera ensuite peu à peu du mercure dans le tuyau, prenant garde que le choc ne fasse entrer de nouvel air avec celui qui est enfermé; & on verra, comme je l'ai vu plusieurs fois, que, lorsque le mercure sera élevé à quatre pouces dans la petite branche, le mercure sera dans l'autre quatorze pouces plus haut, c'est-à-dire, dix-huit pouces au-dessus du tuyau de communication; ce qui doit arriver, si l'air se condense à proportion des poids dont il est chargé, puisque l'air enfermé est alors chargé du poids de l'atmosphère qui est égal au poids de vingt-huit pouces de mercure, & encore de celui de quatorze pouces, dont la somme 42 pouces est à 28 pouces premier poids qui tenoit l'air à douze pouces dans la petite branche, réciproquement comme cette étenduë de douze pouces est à l'étenduë restante de huit pouces.

Si l'on verse de nouveau mercure jusqu'à ce qu'il soit monté à 6 pouces dans la petite branche, & qu'il n'y reste que 6 pouces d'air, le mercure sera dans l'autre branche plus haut de 28 pouces que le haut de ces six pouces; ce qui doit arriver suivant la même hypothèse : car alors l'air enfermé sera chargé de 28 pouces de mercure, & de la pesanteur de l'atmosphère qui en vaut aussi 28, dont la somme 56 est double de 28, comme la première étenduë de 12 pouces d'air est double des 6 pouces qui restent; & lorsqu'en continuant de verser du mercure dans la grande branche, il sera dans la petite à 8 pouces de hauteur, il y aura 56 pouces de mercure au-dessus, dans la grande branche; ce qui fait encore la même proportion.

Si on veut pousser l'expérience plus loin, on pourra verser encore du mercure, jusqu'à ce que l'air de la petite branche soit réduit à 3 pouces; & on verra que dans l'autre branche, le mercure sera élevé à 84 pouces plus haut, lesquels avec les 28 du poids de l'atmosphère font 112, nombre quadruple de 28, de même que la première étenduë de 12 pouces est quadruple de la dernière de 3 pouces.

Pour bien faire ces expériences, il faut que la petite branche soit d'une largeur uniforme par-tout; car pour la grande, il n'est pas nécessaire que sa largeur soit précisément égale en toute sa longueur.

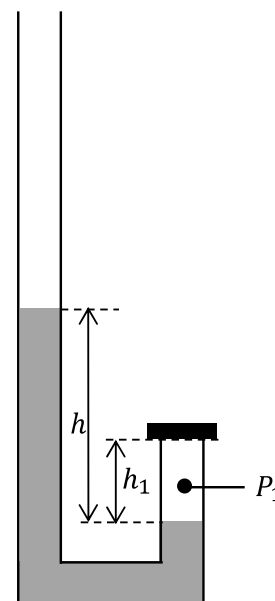
Mesure A'

Mesure B'

Mesure C'

Mesure D'

Mesure E'



² Contrairement à la première expérience, il semble que Mariotte ne fasse pas effectivement ces expériences. Il les décrit, et prévoit les mesures que l'on devrait obtenir.

À la dernière phrase, Mariotte précise : « il faut que la petite branche soit d'une largeur uniforme partout ». On note S la section (surface) de cette branche de droite (Mariotte ne précise pas sa valeur).

On note V_1 et P_1 le volume et la pression de l'air emprisonné à droite du tube recourbé.

8. Décryptons le texte de Mariotte pour comprendre ce qu'il a fait.
Remplir le tableau rassemblant les résultats :

	Mesure A'	Mesure B'	Mesure C'	Mesure D'	Mesure E'
Hauteur d'air enfermé à droite h_1 (en ")	12"				
Différence de hauteur h (en ")	0				

9. D'après la loi de la statique des fluides, quelle relation existe-t-il entre :
- P_1 la pression de l'air à droite ;
 - h la différence de hauteur de mercure entre les deux branches ;
 - ρ la masse volumique du mercure ;
 - g l'intensité du champ de pesanteur ;
 - P_{atm} la pression atmosphérique ?

10. Toujours en utilisant la valeur de $\frac{P_{atm}}{\rho g}$ du jour (question 5), remplir les lignes suivantes du tableau et conclure :

	Mesure A'	Mesure B'	Mesure C'	Mesure D'	Mesure E'
$\frac{V_1}{S}$					
$\frac{P_1}{\rho g}$					

Mise à l'épreuve de la loi deux siècles plus tard

Remarque

Pour alléger l'activité, il est possible de faire le choix de traiter seulement la partie a) avec les mesures de Regnault, ou seulement la partie b) avec les mesures d'Amagat.

Regnault : un expérimentateur hors pair !

La loi de Mariotte $PV = cste$ à T fixé (et plus généralement l'équation d'état $PV = nRT$) est en accord avec de nombreuses expériences menées entre 1650 et 1850. Et pourtant... en 1847, soit près de deux siècles plus tard, le physicien français Henri-Victor Regnault publie un mémoire dans lequel il entreprend de vérifier cette loi par lui-même :

La loi de contraction des gaz, sous des pressions diverses et à température constante, est une loi fondamentale en physique; elle entre dans toutes les déterminations qui sont faites sur les gaz, et par suite elle domine presque tous les phénomènes de la chaleur: il importe donc au suprême degré qu'il ne reste aucune incertitude sur cette loi. Je n'ai pas hésité à entreprendre de nouvelles recherches sur ce sujet, malgré l'imposante autorité des physiciens qui s'en étaient précédemment occupés.

Pour cela, il fixe la température d'un échantillon de gaz, mesure son volume



Henri-Victor Regnault
(1810-1878)

V_0 et sa pression P_0 , puis comprime le gaz et mesure de nouveau son volume V_1 et sa pression P_1 . Il calcule alors le rapport :

$$\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$$

Les expériences inscrites dans la même série, ayant été faites sur une même quantité d'air, on peut combiner, dans un ordre quelconque, les nombres des colonnes verticales 3 et 4, pourvu que les volumes V soient à la même température, ce qu'il est facile de reconnaître en consultant la colonne n° 5. La seconde partie du tableau renferme les résultats de ces combinaisons. Je n'ai pas calculé toutes les combinaisons possibles, parce que cela aurait donné trop d'extension aux tableaux. Mais les combinaisons que j'ai calculées ont été prises au hasard.

Regnault est un expérimentateur hors pair. Il effectue des centaines de mesures, avec une excellente précision³, pour différents gaz : l'air, le diazote, le dioxyde de carbone et le dihydrogène. Ses mesures sont consignées dans des tableaux sur près de trente pages. En voici un extrait, pour l'air :

NUMÉRO de l'expérience.	TEMPÉRATURE de l'eau du manchon.	VOLUME du gaz corrigé.	FORCE ÉLASTIQUE ramenée à 0°.	TEMPÉRATURE normale.	NUMÉROS des expériences combinées.	$\frac{V_0}{V_1}$	$\frac{P_1}{P_0}$	$\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$	$\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
QUATRIÈME SÉRIE.									
26	4,89	979,87	8177,48	4,91	26—27	1,981270	1,974845	1,003253	
27	4,91	1941,39	4140,82	»	27—28	1,981556	1,975456	1,003090	
28	4,91	979,73	8179,92	»	29—30	1,980045	1,973530	1,003302	
29	4,91	979,73	8178,09	»					
30	4,91	1939,91	4143,89	»					
CINQUIÈME SÉRIE.									
31	4,90	970,64	8404,11	4,90	31—32	1,998588	1,991944	1,003336	
32	4,90	1939,91	4219,05	»	33—34	1,999690	1,992726	1,003495	
33	4,87	970,18	8407,75	»	35—36	1,998726	1,992084	1,003335	
34	4,87	1940,01	4219,22	»	39—38	2,000050	1,993179	1,003448	
35	4,95	1939,48	4219,05	»	35—37	3,093714	3,076985	»	1,005437
36	4,96	970,36	8404,70	»	37—39	3,094512	3,076964	»	1,005703
37	4,90	626,91	12981,95	»					
38	4,87	969,97	8409,38	»					
39	4,88	1939,98	4219,08	»					
SIXIÈME SÉRIE.									
40	4,86	1939,86	6770,15	4,80	40—41	2,000143	1,991607	1,004286	
41	4,80	969,86	13483,48	»	43—44	2,001117	1,990148	1,004512	
42	4,84	685,11	19002,13	»	44—45	2,001454	1,992293	1,004599	
43	4,85	970,03	13468,33	»	48—49	1,996511	1,987409	1,004580	
44	4,73	1941,15	6767,50	»	40—42	2,831456	2,807490	»	1,008536
45	4,74	969,87	13482,84	»	42—44	2,833341	2,808590	»	1,008813
46	4,74	674,81	19312,50	»	44—46	2,876588	2,853713	»	1,008016
47	4,74	675,49	19291,33	»	47—49	2,871502	2,848530	»	1,008064
48	4,73	971,53	13459,49	»	46—49	2,874395	2,851656	»	1,007980
49	4,72	1939,67	6772,38	»					

Intéressons-nous par exemple à sa « cinquième série » (voir ci-dessus) de mesures pour l'air, qui correspond à une température de 4,90° (unité non précisée, mais l'important est de savoir que chacune des mesures a été faite à la même température).

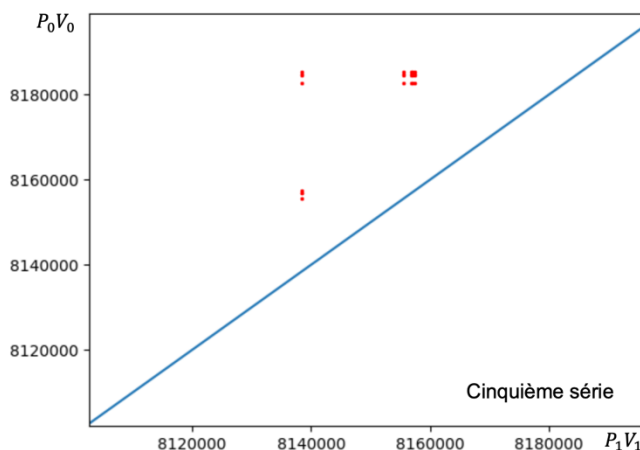
³ Il prend même en compte la compressibilité du mercure liquide utilisé dans le baromètre permettant de mesurer P .

11. Vérifier les calculs de Regnault pour les valeurs de $\frac{V_0}{V_1}$ (colonne 7), $\frac{P_1}{P_0}$ (colonne 8) et $\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$ (colonne 9) pour la combinaison des expériences 31 et 32 (respectivement V_1 pour l'expérience 31 et V_0 pour l'expérience 32).

12. À quoi devrait être égal le rapport $\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)} = \frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$ si la loi de Mariotte était vérifiée ?

Regnault indique : « Je n'ai pas calculé toutes les combinaisons possibles, parce que cela aurait donné trop d'extension aux tableaux. Mais les combinaisons que j'ai calculées ont été prises au hasard ». On se propose d'aller plus loin que Regnault, et de traiter un nombre plus important de combinaisons d'expériences pour cette cinquième série. On a choisi de ne retenir que les combinaisons d'expériences telles que $V_0 > 1,3 V_1$, cela donne 15 combinaisons. Ainsi, tandis que Regnault n'a traité que six combinaisons pour cette série, nous en avons neuf de plus.

Grâce à un programme Python⁴, on a alors tracé un nuage de points, chacun des 15 points correspondant à une combinaison d'abscisse $P_1 V_1$ et d'ordonnée $P_0 V_0$ (les unités sont celles utilisées par Regnault dans sa publication) :

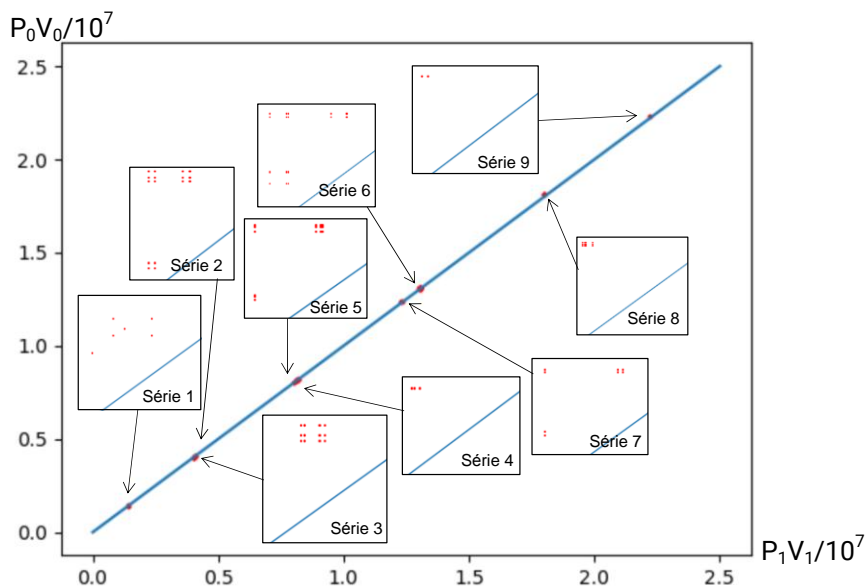


Pour chaque combinaison, l'expérience indiquée « 0 » correspond à un volume V supérieur à celui de l'expérience indiquée « 1 ».

13. Repérer où se situe le point correspondant à la combinaison d'expériences 31 et 32.

⁴ Le programme est fourni en annexe.

On a fait de même pour l'ensemble des mesures faites par Regnault sur l'air (on rappelle qu'une série de mesures correspond à une quantité d'air et une température fixées), et on a tracé la bissectrice d'équation $y = x$:



14. Regnault conclut en ces termes pour rejeter la loi de Mariotte (la « force élastique » fait référence à la pression P) :

Il est facile maintenant de reconnaître, à l'inspection du tableau n° I, si l'air atmosphérique suit rigoureusement la loi de Mariotte; dans, ce cas il faut que les valeurs du rapport $\frac{\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$ inscrites dans les colonnes 9 et 10, soient constamment égales à l'unité. Or on reconnaît que ce rapport est toujours plus grand que l'unité, et qu'il va en augmentant d'une manière très-régulière, à mesure que les forces élastiques deviennent plus considérables. On peut conclure de là, avec certitude, que l'air atmosphérique ne suit pas rigoureusement la loi de Mariotte, et qu'il se comprime réellement un peu plus que cela ne devrait avoir lieu d'après cette loi.

Peut-on confirmer l'observation de Regnault grâce au nuage de points tracés ?

La loi de Mariotte n'est donc valable qu'aux « faibles » pressions. Ce domaine de validité sera précisé quantitativement grâce aux mesures d'Amagat quelques dizaines d'années plus tard, comme nous allons le découvrir dans la suite de l'activité.

Amagat : exploration des très hautes pressions (1893)

Quelques dizaines d'années plus tard, le physicien français Émile Hilaire Amagat effectue des mesures pour des pressions extrêmement élevées, jusqu'à plus de 1000 bars.

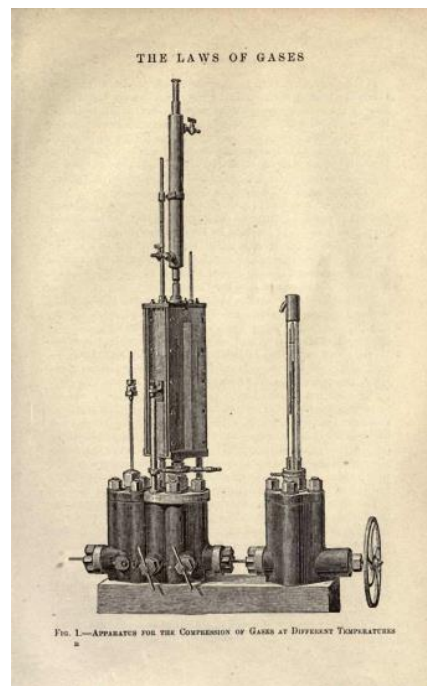
Pour différents gaz (le dioxygène, le dihydrogène, le diazote et l'air), Amagat a mesuré le produit PV pour différentes valeurs de pression P , à température fixée.



Émile Hilaire Amagat
(1841-1915)

P	OXYGEN			HYDROGEN			
	0° C.	0° C.	15.6° C.	0° C.	0° C.	15.4° C.	47.3° C.
Atm.	PV	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶	PV	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶
1	1.0000	10 ⁶	—	1.0000	10 ⁶	—	—
100	.9265	9265	—	1.0690	10690	—	—
200	.9140	4570	—	1.1380	5690	—	—
300	.9625	3208	—	1.2090	403000	—	—
400	1.0515	2629	—	1.2830	320700	—	—
500	1.1570	2314	—	1.3565	271300	—	—
600	1.2702	2117	2228	1.4322	2387	—	—
700	1.3867	1981	2075	1.5050	2150	2234	—
800	1.5040	1880	1959	1.5760	1970	2046	—
900	1.6200	1800	1871	1.6515	1835	1895	—
1000	1.7360	1736	1800	1.7250	1725	1778	1893
1100	1.8502	1682	1740	1.8007	1637	1685	1785
1200	1.9620	1635	1689	1.8690	1557.5	1604	1694.5
1300	2.0722	1594	1645	1.9388	1491	1533	1617.5
1400	2.1798	1557	1605	2.0048	1432	1472	1551
1500	2.2890	1526	1571	2.0700	1380	1418	1493
1600	2.3960	1497.5	1540	2.1352	1334.5	1370	1442
1700	2.5024	1472	1513.5	2.20065	1294.5	1326	1396
1800	2.6073	1448.5	1488.5	2.2644	1258	1288	1354
1900	2.7113	1427	1465	2.3275	1225	1254.5	1316
2090	2.8160	1408	1444	2.3890	1194.5	1222.5	1280.5
2100	2.9190	1390	1424	2.44965	1166.5	1194	1249
2200	3.0217	1373.5	1406	2.5102	1141	1168.5	1220
2300	3.1234	1358	1390	2.5714	1118	1144.5	1194.5
2400	3.2244	1343.5	1374	2.6340	1097.5	1122.5	1170.5
2500	3.32375	1329.5	1360	2.6950	1078	1101	1148
2600	3.4229	1316.5	1346	2.7547	1059.5	1082.5	1126.5
2700	3.5208	1304	1332	2.8134	1042	1063	1107
2800	3.6176	1292	1319.5	2.8686	1024.5	1045	1088
2900	3.7120	1280	1307	—	—	1028	1071
3000	—	—	1296	—	—	1012.8	—

P	NITROGEN				AIR			
	0° C.	0° C.	16.0° C.	43.6° C.	0° C.	0° C.	15.7° C.	45.10° C.
Atm.	PV	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶	PV	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶	V × 10 ⁶
1	1.0000	10 ⁶	—	—	1.0000	10 ⁶	—	—
100	.9910	9910	—	—	.9730	9730	—	—
200	1.0390	5195	—	—	1.0100	5030	—	—
300	1.1360	3786	—	—	1.0975	3658	—	—
400	1.2570	3142	—	—	1.2145	3036	—	—
500	1.3900	2780	—	—	1.3400	2680	—	—
600	1.5260	2543	—	—	1.4700	2450	—	—
700	1.6625	2375	—	—	1.6037	2291	2384	—
800	1.8016	2252	2331	—	1.7368	2171	2251.5	2387.5
900	1.9368	2152	2234	2354	1.8675	2075	2147	2271
1000	2.0700	2070	2134	2242	1.9990	1999	2061.5	2176.5
1100	2.20385	2003.5	2062	2162	2.1329	1939	1992	2097
1200	2.3352	1946	2000	2095	2.2596	1883	1933	2030
1300	2.46545	1896.5	1945	2035	2.3842	1834	1880	1970
1400	2.5942	1853	1897	1982	2.5081	1791.5	1834	1917
1500	2.72025	1813.5	1854	1933	2.6310	1754	1793.5	1871.5
1600	2.8456	1778.5	1818	1891.5	2.7528	1720.5	1757	1832.5
1700	2.9665	1745	1784	1853.5	2.87385	1690.5	1725	1796.5
1800	3.0861	1714.5	1752	1817.5	2.9916	1662	1695	1762.5
1900	3.20815	1688.5	1724.5	1787.5	3.1103	1637	1668	1733
2000	3.3270	1663.5	1699	1758.5	3.2260	1613	1643	1705
2100	3.4461	1641	1675	1731.5	3.34005	1590.5	1629	1678.5
2200	3.5640	1620	1653	1707	3.4540	1570	1598	1654
2300	3.6823	1601	1632	1683.5	3.56615	1550.5	1578	1632.5
2400	3.8004	1583.5	1613.5	1663.5	3.6804	1533.5	1559.5	1612
2500	3.9200	1568	1596	1644	3.79125	1516.5	1542	1593.5
2600	4.0378	1553	1579	1626	3.9000	1500	1525	1575.5
2700	4.1553	1539	1564	1608	4.00815	1484.5	1510	1557.5
2800	4.2700	1525	1549.5	1592	4.1146	1469.5	1495	1541
2900	4.3558	1502	1536	1577	4.2195	1455	1480.5	1525
3000	4.4970	1499	1522.5	1563	4.3230	1441	1466	1509.5



Appareil pour la compression des gaz à différentes températures (extrait de Amagat, 1893)

La valeur inscrite par Amagat pour le produit PV est en unités arbitraires : il divise les valeurs obtenues par celle mesurée sous une pression d'1 atm.

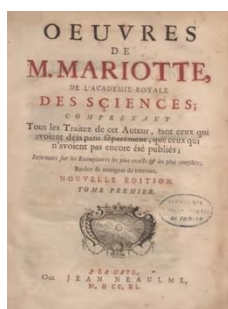
- Représenter le produit PV en fonction de P , pour le dioxygène à 0°C, à partir des mesures d'Amagat.
Sur le même graphe, tracer l'allure de la courbe que l'on devrait obtenir si la loi de Mariotte est vérifiée.
- Conclure quant à la validité de la loi de Mariotte.

Éléments de correction pour le professeur

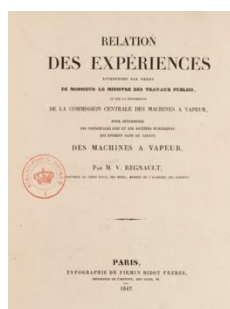
Dans cette activité, l'élève est amené à travailler sur les documents historiques authentiques suivants :

- *De la nature de l'air*, de Mariotte (1662) ;
- *Relations des expériences entreprises par ordre de M. le Ministre des Travaux Publics et sur la proposition de la Commission centrale des machines à vapeur, pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur*, de Regnault (1847) ;
- *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, tome 23^e* (1846), Note introduite par Despretz ;
- *On the compressibility of gases at high pressures*, d'Amagat (1881).

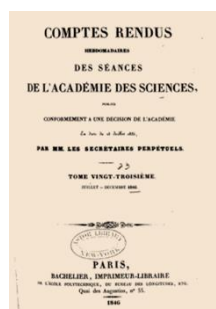
L'ensemble de l'activité représente un volume de travail assez conséquent. Il est possible de ne traiter que certaines parties, ou envisager un travail sur plusieurs séances, avec certaines questions à préparer hors la classe.



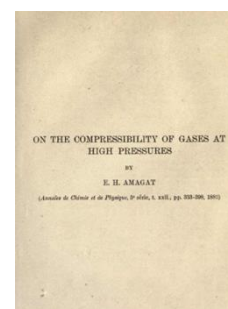
Edme Mariotte
(1620-1684)



Henri-Victor Regnault
(1810-1878)



César Despretz
(1791-1863)



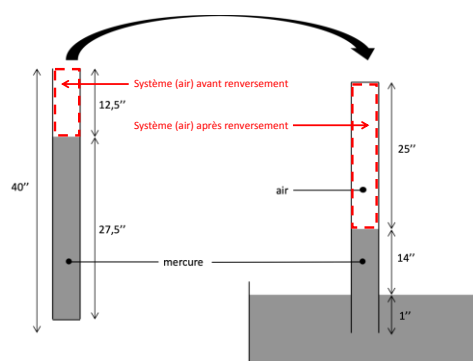
Emile Hilaire Amagat
(1841-1915)



Mariotte (XVII^e s.) : découverte de la loi $PV = cste$

Première expérience : avec un tube de mercure renversé

1.



2. Le système {l'air qui sera emprisonné dans le tube après l'avoir renversé} a été délimité par des pointillés rouges sur le schéma précédent. Avant le renversement, cet air était à la pression atmosphérique : $P = P_1 = P_{atm}$.
3. $P_{atm} - P = \rho gh$; h est la hauteur de 14" sur le schéma précédent.
- 4.

Système {l'air qui sera emprisonné dans le tube}	Mesure A	Mesure B
Avant le renversement du tube	$\frac{V_1}{S}$	12,5"
	$\frac{P_{atm} - P_1}{\rho g}$	0
	$\frac{P_1}{\rho g}$	
Après le renversement du tube	$\frac{V_2}{S}$	25"
	$\frac{P_{atm} - P_2}{\rho g}$	14"
	$\frac{P_2}{\rho g}$	

5. On sait donc que l'on avait ce jour-là $\frac{P_{atm}}{\rho g} = 28''$. On en déduit donc :

Système {l'air qui sera emprisonné dans le tube}	Mesure A	Mesure B
Avant le renversement du tube	$\frac{V_1}{S}$	12,5"
	$\frac{P_{atm} - P_1}{\rho g}$	0
	$\frac{P_1}{\rho g}$	28"
Après le renversement du tube	$\frac{V_2}{S}$	25"
	$\frac{P_{atm} - P_2}{\rho g}$	14"
	$\frac{P_2}{\rho g}$	14"
Conclusion	$\frac{V_2}{V_1}$	2
	$\frac{P_2}{P_1}$	1/2

6. On constate que l'on a :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}, \text{ soit } PV = cste$$

7. Grâce à cette deuxième série de mesures, on obtient :

Système {l'air qui sera emprisonné dans le tube}	Mesure A	Mesure B
Avant le renversement du tube	$\frac{V_1}{S}$	12,5"
	$\frac{P_{atm} - P_1}{\rho g}$	0
	$\frac{P_1}{\rho g}$	28"
Après le renversement du tube	$\frac{V_2}{S}$	25"
	$\frac{P_{atm} - P_2}{\rho g}$	14"
	$\frac{P_2}{\rho g}$	14"
Conclusion	$\frac{V_2}{V_1}$	2
	$\frac{P_2}{P_1}$	1/2

Sur ces deux mesures, on constate donc que : $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$, soit $PV = cste$

Seconde expérience : avec un tube en U

8.

	Mesure A'	Mesure B'	Mesure C'	Mesure D'	Mesure E'
Hauteur d'air enfermé à droite h_1 (en ")	12"	12 - 4 = 8"	12 - 6 = 6"	12 - 8 = 4"	3"
Différence de hauteur h (en ")	0	14"	28"	56"	84"

9. $P_1 - P_{atm} = \rho gh$

10.

	Mesure A'	Mesure B'	Mesure C'	Mesure D'	Mesure E'
h_1	12"	8"	6"	4"	3"
h	0	14"	28"	56"	84"
$\frac{V_1}{S} = h_1$	12"	8"	6"	4"	3"
$\frac{P_1}{\rho g} = h + \frac{P_{atm}}{\rho g}$	0 + 28 = 28"	14 + 28 = 42"	28 + 28 = 56"	56 + 28 = 84"	84 + 28 = 112"
Conclusion : $\frac{P_1 V_1}{S \rho g}$	28 × 12 = 336 "²	42 × 8 = 336 "²	56 × 6 = 336 "²	84 × 4 = 336 "²	112 × 3 = 336 "²

Sur ces mesures, on constate donc que : $PV = cste$

Mise à l'épreuve de la loi deux siècles plus tard

Regnault, un expérimentateur hors pair

11. Pour la combinaison d'expériences 31 et 32, on a :

- expérience 31 $V_1 = 970,64$ $P_1 = 8404,11$;
- expérience 32 $V_0 = 1939,91$ $P_0 = 4219,05$.

On obtient alors les rapports :

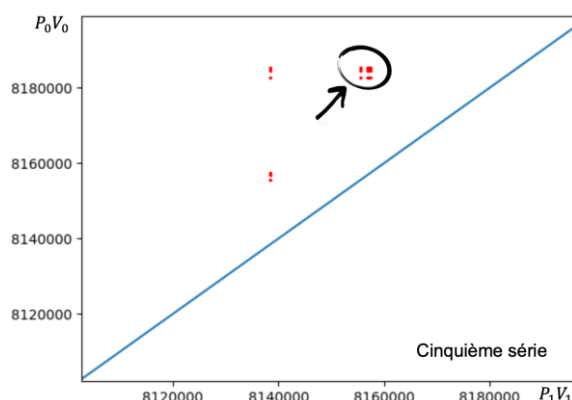
- $\frac{V_0}{V_1} = \frac{1939,91}{970,64} = 1,998588$, ce qui correspond bien au résultat de la colonne 7 ;
- $\frac{P_1}{P_0} = \frac{8404,11}{4219,05} = 1,991944$, ce qui correspond bien au résultat de la colonne 8 ;
- $\left(\frac{V_0}{V_1}\right)_{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)} = \frac{1,998588}{1,991944} = 1,003336$, ce qui correspond bien au résultat de la colonne 9.

12. Si la loi de Mariotte est vérifiée on a $P_0 V_0 = P_1 V_1$, ainsi le rapport $\left(\frac{V_0}{V_1}\right)_{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)} = \frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$ doit être égal à l'unité.

13. Toujours pour la combinaison d'expériences 31 et 32, on a :
 expérience 31 $(P_1, V_1) = (8404,11, 970,64)$ et expérience 32 $(P_0, V_0) = (4219,05, 1939,91)$

Ainsi : $P_0V_0 = 4219,05 \times 1939,91 = 8184577,2855$ et $P_1V_1 = 8404,11 \times 970,64 = 8157365,3304$

On repère donc que le point correspondant à la combinaison d'expériences 31 et 32 se trouve dans cette zone :

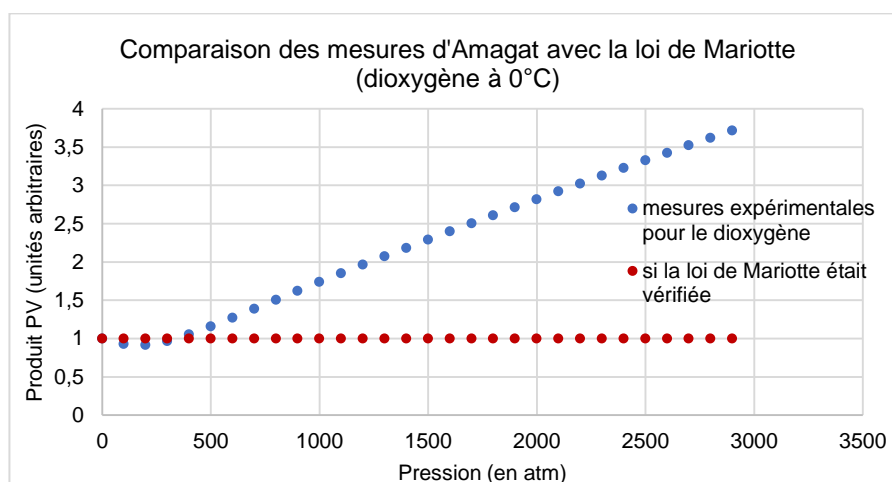


14. On constate que les points de coordonnées $x = P_1V_1$ et $y = P_0V_0$ sont tous situés au-dessus de la bissectrice $y = x$. Cela confirme effectivement que le rapport $\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)} = \frac{P_0V_0}{P_1V_1}$ est *toujours* plus grand que 1, même en prenant en compte les combinaisons d'expériences non traitées par Regnault.

Si l'on fait confiance à Regnault sur la précision de ses mesures, ces écarts ne sont pas dus aux incertitudes expérimentales, mais à l'inexactitude de la loi fondamentale qui est testée. Le gaz parfait n'est qu'un modèle, qui est valable dans des conditions particulières (« faibles » pressions...). Ce domaine de validité sera affiné grâce aux expériences d'Amagat, dans la suite de l'activité.

Amagat : exploration des très hautes pressions

15. Si l'on trace le produit PV (normalisé) en fonction P pour la température de 0°C à partir des mesures d'Amagat pour le dioxygène, on obtient :

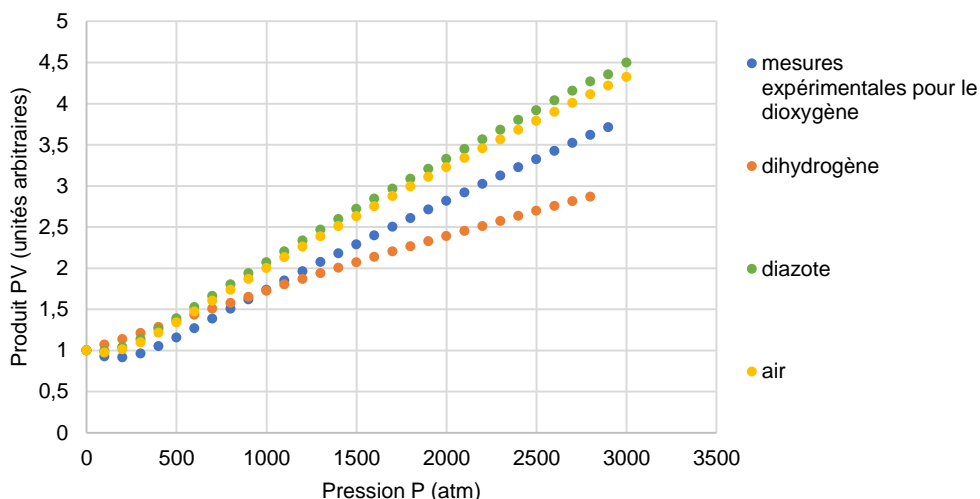


Si la loi de Mariotte était vérifiée, on devrait obtenir une droite horizontale ($PV = cste$ si la température est fixée). Or, on voit clairement que ce n'est pas le cas expérimentalement : le produit PV évolue de manière régulière avec la pression, ce qui interdit d'invoquer les incertitudes de mesure pour expliquer cet écart (les points expérimentaux ne sont pas situés aléatoirement autour de l'horizontale). La loi de

Mariotte n'est donc plus valable lorsqu'on explore des valeurs de pression très élevées comme l'a fait Amagat.

16. On pourra retenir que la loi de Mariotte (et plus généralement la loi des gaz parfaits) est valable en première approximation pour des gaz réels jusqu'à des pressions d'une à dix fois la pression atmosphérique.

Voici ce que l'on obtient pour les autres gaz sur lesquels Amagat a fait des mesures :



Anecdote : Regnault et Despretz : affrontement à l'Académie des sciences

Pour susciter l'intérêt des élèves pour l'histoire des sciences, on peut faire lire ce compte rendu d'une séance de l'Académie des sciences datant de 1846, où César Despretz revendique avec une certaine véhémence sa part dans la paternité de la découverte de l'inégale compressibilité des gaz aux côtés de Regnault.

Cela peut être l'occasion d'échanger brièvement avec les élèves sur la manière avec laquelle le savoir scientifique se construit, individuellement et collectivement, et à différentes échelles de temps. La découverte scientifique est aussi une aventure humaine dans laquelle l'affect joue parfois aussi un rôle.

On peut également aborder la notion de propriété intellectuelle et l'importance de citer les sources.



César Despretz (1791-1863), physicien d'origine belge, naturalisé français en 1838.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

En Date du 23 Juillet 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME VINGT-TROISIÈME.

JUILLET - DÉCEMBRE 1846.



PARIS,

BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES, ETC.
Quai des Augustins, n° 55.

1846

**Note de M. DESPRETZ en réponse à la Note qu'a
insérée M. REGNAULT dans le *Compte rendu*, tome
XXIII, page 844.**

Je croyais n'avoir plus à entretenir l'Académie de ma réclamation. Je regrette vivement d'être obligé de revenir sur ce sujet ; mais il m'est impossible de laisser sans réponse la Note de M. Regnault, laquelle ne me paraît fondée en aucune manière.

M. Regnault dit qu'il a fait un historique exact et impartial des recherches sur la compressibilité des gaz. Je ferai remarquer que, dans un sujet scientifique quelconque, l'historique ne doit pas comprendre seulement les faits observés, mais aussi les conséquences qui en ont été déduites. Si l'on ne rapporte que les faits, on ne rapporte qu'une partie de l'historique. M. Regnault n'a donc pas fait un historique exact et impartial, puisqu'il a omis de rappeler que j'avais tiré de mes expériences la conséquence de l'inégalité de la compressibilité des gaz et de l'accroissement de la compressibilité avec la compression, et cela à une époque où *tout le monde croyait à l'uniformité de la compressibilité et à la loi de Mariotte pour tous les gaz.* (Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XXXIV, pages 335 et 443 ; *Comptes rendus*, tome XIV, page 329 ; tome XXI, page 216 ; tome XXIII, page 242 ; et l'Extrait du Mémoire de M. Regnault, tome XXIII, page 787.)

Les recherches scientifiques n'ont souvent d'autre mérite que la conséquence à laquelle elles conduisent l'auteur. Ces recherches, passant par d'autres mains, gagnent en précision, en étendue même ; mais la conclusion première reste, si les faits sont confirmés. S'il était permis de citer les

faits, sans la conclusion, il serait ainsi permis de poser un voile sur les travaux antérieurs, dès lors la culture des sciences serait la plus ingrate des occupations.

M. Regnault dit dans sa Note que je ne me suis pas occupé de la loi de Mariotte. C'est faire un étrange abus des mots. Je n'ai pas soumis directement la compression de l'air à une colonne de mercure. Je l'ai dit moi-même devant l'Académie. J'en ai donné la raison. Je ne réclame donc rien des expériences de M. Regnault sur ce point. Mais j'ai montré que les différents gaz sont inégalement compressibles et qu'ils possèdent une compressibilité croissante avec la compression. J'ai montré par cela même que la loi de Mariotte n'est pas complètement exacte ; j'ai fait pressentir, j'ai pressenti, j'ai indiqué l'inexactitude de toutes les théories dans lesquelles interviennent les volumes des gaz. C'est un service rendu à la science qu'on ne peut méconnaître, qu'on ne doit pas passer sous silence, quand on présente l'historique des expériences sur les propriétés physiques des gaz. Du moment qu'il a été reconnu que les gaz sont inégalement compressibles, il a été démontré implicitement que l'égalité de la dilatation des gaz, que l'hypothèse du même nombre de molécules sous le même volume de gaz, que la loi des combinaisons gazeuses, ne pouvaient plus être admises comme complètement rigoureusement. M. Gay-Lussac, en établissant cette dernière loi, n'en a pas moins posé une des bases de la chimie moderne. Mais il faut que les faits aient leurs conséquences : le volume combiné étant réglé par le nombre des molécules, le gaz le plus compressible doit entrer en combinaison sous un volume plus petit que celui qu'indique la loi.

Ce ne sont pas là des conséquences que me suggère la discussion actuelle.

Après avoir dit, dans mon *Traité de la Chimie*, tome II, page 653 (1830), en parlant de l'hypothèse du même nombre des molécules sous le même volume : « Cette hypothèse est fondée sur ce que les gaz sont également compressible et également dilatables, » j'ajoute en note : « J'ai reconnu récemment que les gaz ne sont pas également compressibles. » C'était assez pour mettre en doute la rigueur de l'hypothèse.

J'ai parlé, il y a longtemps, à la Société philomatique (Société dont les séances sont publiques), d'un appareil semblable au thermoscope de Rumfort, dont chaque boule serait remplie d'un gaz particulier, comme d'un appareil propre à constater l'inégale dilatation des gaz. M. Fourier vivait encore et assistait à la séance ; plus d'un membre actuel de l'Académie devait s'y trouver aussi.

Je ne cite pas cet appareil pour revendiquer la moindre part dans le mérite du travail de M. Magnus et du travail de M. Regnault, sur l'inégale dilatation des gaz. Je veux seulement montrer que les conséquences de mes expériences ne m'avaient point échappé.

Je peux encore ajouter que, chaque année, au cours de la Sorbonne, après avoir constaté l'inégale compressibilité et l'accroissement de la compressibilité des gaz, sous les yeux des auditeurs, je développe les conséquences du fait général que j'ai constaté, je pourrais dire que j'ai découvert, il y a dix-neuf ans.

L'étendue de ma Note n'est pas d'une demi-page, comme le dit M. Regnault, mais de près de deux pages. Fresnel, qui s'intéressait à tous les faits nouveaux, me fit remarquer, dans le local même de l'Académie, qu'il y avait trop peu de détails dans ma Note. J'ajoutai, sur son observation qui me parut fort juste, le *Supplément* imprimé dans le même volume, page 443. Au reste, les détails qui ont été donnés dans mes Notices, dans mon ouvrage, dans les cours, ont suppléé à la brièveté de la Note. Il a été question de mes expériences dans diverses circonstances, à l'Académie. M. Arago les a présentées. M. Gay-Lussac, M. Poisson, M. Becquerel, M. Pouillet, M. Babinet en ont parlé dans leurs Rapports sur les élections. C'est un titre qui m'est acquis.

M. Regnault rappelle que j'ai dit, dans ma Note de 1827 : « Il est probable que l'air lui-même s'écarte de la loi de Mariotte. » Je ne pouvais guère m'exprimer autrement, en présence de personnes qui admettaient la loi de Mariotte, quoique je fusse convaincu par les expériences de son inexactitude. Je m'étais exprimé plus nettement dans la séance du 27 février 1842 ; néanmoins, j'ai mis encore le mot *probable* dans le *Compte rendu*. Ce n'est pas là un argument qu'on puisse invoquer contre moi ; le nombre des faits observés n'est jamais le nombre total des faits observables du même genre. La conséquence tirée d'un certain nombre de faits qu'on a étudiés et qu'on a toujours vus se reproduire de la même manière, n'est jamais qu'une probabilité. Elle approche d'autant plus de la certitude, que le nombre des faits analogues constatés est plus grand ; mais elle n'est jamais une certitude complète, tant qu'il reste des faits du même genre non examinés, quelque affirmatif que soit le langage de l'auteur des expériences.

M. Regnault doute que mes convictions morales suffisent aux yeux des physiciens pour établir un fait scientifique et tenir lieu d'expériences. Il ne s'agit pas de convictions scientifiques, mais de faits et de conséquences tirées de faits. Les savants que j'ai cités (*Comptes rendus*, tome XXIII, page 842) n'auraient pas considéré mes convictions morales comme un titre scientifique. Je ne les aurais pas non plus considérées comme telles. Des expériences sur sept gaz, dont les propriétés sont différentes, dont cinq ont leurs points de liquéfaction entre 3 et 36 atmosphères, dont deux n'ont jamais été liquéfiés, suffisaient pour porter dans mon esprit, pour porter dans l'esprit d'un observateur quelconque, la conviction de l'existence

d'un fait général. J'étais donc autorisé à tirer la conséquence que j'ai tirée. C'était une induction légitime, une induction qui a été confirmée par les expériences ultérieures.

En résumé, mes expériences n'étaient pas des expériences isolées, comme M. Regnault les considère dans son historique ; elles avaient un caractère particulier. Elles faisaient connaître des faits entièrement nouveaux, qui infirmaient la loi de Mariotte, qui mettaient en doute la rigueur de l'hypothèse du même nombre des molécules sous le même volume, qui montraient dans quel sens doit pencher la loi des combinaisons gazeuses, qui faisaient fortement pressentir et qui entraînaient pour ainsi dire l'inexactitude de la loi de l'égalité de dilatation des gaz.

Le fait de l'accroissement de la compressibilité des gaz est un fait aujourd'hui acquis à la science.

Le fait de l'inégalité de la compressibilité des gaz est un second fait également acquis à la science.

À qui doit-on la découverte de ces deux faits ?

Boyle, Mariotte, Sulzer, Robison ne se sont occupés que de l'air atmosphérique.

Les expériences de MM. Oersted et Schwendsen, en 1826, les expériences de MM. Arago et Dulong, en 1830, ont assez montré que les écarts considérables observés par Sulzer et Robison, dans la compression de l'air, tenaient à l'imperfection des procédés et ont dissipé, comme le dit M. Regnault, les derniers doutes qui pouvaient rester sur la loi de Mariotte appliquée à l'air. Personne ne songera donc sérieusement à attribuer la moindre part, dans la découverte de l'accroissement de la compressibilité des gaz, ni à Sulzer ni à Robison.

Quant à l'inégale compressibilité des gaz, la découverte en est due à M. Oersted, à M. Pouillet, à M. Regnault ou à moi.

M. Oersted a admis la loi de Mariotte pour tous les gaz. J'ai rapporté (*Comptes rendus*, tome XXIII, page 840) le texte des conclusions de son Mémoire. On ne peut pas raisonnablement lui attribuer une découverte contraire à son opinion, à ses conclusions si nettement exprimées.

M. Pouillet ne peut pas prétendre, il ne prétend pas à la priorité dans ce sujet. Il cite lui-même ses expériences et la conséquence que j'en ai tirée. (Voyez son *Traité de Physique*, tome 1^{er}, page 328.)

C'est donc à M. Regnault ou à moi qu'appartient la priorité de la découverte de l'inégale compressibilité des gaz et de l'accroissement de la compressibilité avec la compression.

Or le choix ne sera pas douteux, dès qu'on joindra à mes expériences citées par M. Regnault lui-même, les conséquences que j'en ai tirées.

Annexe : programme Python pour le traitement des mesures de Regnault

Le fichier **DataAir.xlsx** contenant les données de Regnault sur l'air est fourni avec ce document.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import xlrd
import numpy as np

document = xlrd.open_workbook("DataAir.xlsx")
f1 = document.sheet_by_index(0)
cols = f1.ncols
rows = f1.nrows

V = []
P = []
T = []

for i in range(1, rows):
    V += [f1.cell_value(rowx=i, colx=1)]
    P += [f1.cell_value(rowx=i, colx=2)]
    T += [f1.cell_value(rowx=i, colx=3)]

print(V)
print(P)
print(T)
print(rows)

XPV=[]
YPV=[]
Combi=[]
XT=[]
B=[]

for k in range(rows-1):
    for j in range(rows-1):
        if j!=k:
            if T[k]==T[j]:
                if V[j]>1.3*V[k]:
                    XT.append(T[k])
                    XPV.append(P[k]*V[k])
                    YPV.append(P[j]*V[j])
                    B.append((P[j]*V[j]-P[k]*V[k])/(P[k]*V[k]/V[j]-P[j]*V[j]/V[k]))
                    Combi.append([j+1, k+1])

Bissec=np.linspace(1, 25e6, 10)

plt.figure(1)
plt.scatter(XPV, YPV, s=2, c="r")
plt.plot(Bissec, Bissec)
plt.savefig("PVdePV.eps")
plt.show()

plt.figure(2)
plt.scatter(XT, B, s=2, c="b")
plt.savefig("BdeT.eps")
plt.show()

print(Combi)
print(B)
```