

---

SUR LES

# PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES FLUIDES SATURÉS,

PAR M. E. MATHIAS,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.



1. *Détente adiabatique des vapeurs saturées.* — Soit un poids, égal à 1<sup>gr</sup>, d'une vapeur saturée sèche; à la température absolue  $\theta = 273 + t$ , le volume est  $v$  et le titre  $x = 1 - \epsilon$ . La théorie montre (1) que, pour une variation  $dv$  du volume, la variation *adiabatique*  $dx$  du titre est donnée par

$$(1) \quad \frac{dv}{dx} = u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta},$$

$m'$  étant la chaleur spécifique de la vapeur saturée à  $\theta^\circ$ ,  $L$  la chaleur de vaporisation,  $u'$  et  $u$  les volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide saturé à la même température.

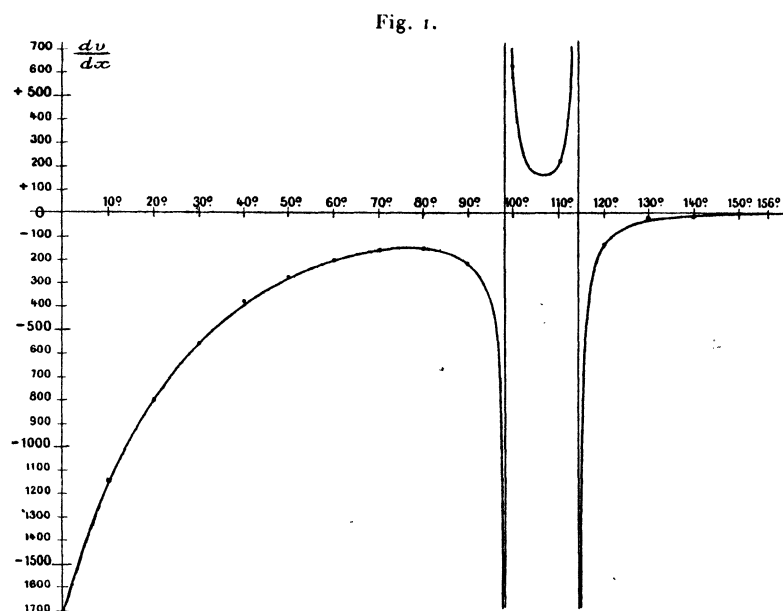
Pour les températures extérieures aux points d'inversion de  $m'$ , ( $m' < 0$ ), le signe du second membre de l'équation (1) n'est pas apparent, celui-ci se présentant sous la forme d'une différence. Les expériences calorimétriques que j'ai faites sur l'acide sulfureux permettent, au moins pour ce corps, de lever l'incertitude, comme le montre ce Tableau :

$v$ .	$m'$ .	$u' - u$ .	$\frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta}$ .	$\frac{dv}{dx}$ .
0 .....	-0,410	+220,05	+1967,5	-1747,45
10 .....	-0,390	152,20	+1294,1	-1141,9
20 .....	-0,357	106,23	+ 907,3	- 801,1
30 .....	-0,330	75,31	+ 638,2	- 562,9
40 .....	-0,300	54,20	+ 443,5	- 389,3
50 .....	-0,270	40,90	+ 313,4	- 272,5

(1) Voir LIPPMANN, *Thermodynamique*, p. 174.

$t^\circ$ .	$m'$ .	$u' - u$ .	$\frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta}$ .	$\frac{dv}{dx}$ .
60	-0,235	31,30	+ 237,5	- 206,2
70	-0,205	24,95	+ 182,9	- 158,0
80	-0,165	19,95	+ 176,4	- 156,4
90	-0,095	15,67	+ 239,5	- 223,8
1 <sup>er</sup> point d'inversion.	0	»	$\pm \infty$	$\mp \infty$
100	+0,027	12,19	- 637,2	+ 649,0
110	+0,062	9,40	- 207,3	+ 216,7
2 <sup>e</sup> point d'inversion.	0	»	$\mp \infty$	$\pm \infty$
120	-0,078	7,11	+ 122,1	- 115,0
130	-0,306	5,21	+ 23,4	- 18,2
140	-0,620	3,49	+ 8,38	- 4,89
145	-0,848	2,69	+ 4,88	- 2,19
150	-1,253	+ 1,96	+ 2,62	- 0,66

Si l'on porte en abscisses les températures et en ordonnées les valeurs de  $\frac{dv}{dx}$ , on obtient la courbe figurée ci-après (*fig. 1*).



De l'examen du Tableau et de la courbe résultent les conséquences suivantes :

1<sup>o</sup> Aux températures inférieures au premier point d'inversion,  $\frac{dv}{dx}$  reste toujours négatif mais passe par un maximum vers 75°, la variation  $dx$  du titre étant alors la plus grande possible pour une même variation  $dv$  du volume.

Pour les températures décroissantes fort éloignées du premier point d'inversion, comme pour les températures croissantes qui en sont très voisines, la variation du titre tend vers zéro pour une même variation  $dv$  du volume.

2° *Aux températures supérieures au deuxième point d'inversion*,  $\frac{dv}{dx}$  reste toujours négatif comme  $m'$ , mais *tend vers zéro* lorsque la température tend vers sa valeur critique. Dans une grande partie de l'intervalle compris entre le second point d'inversion et la température critique, la valeur absolue de  $\frac{dv}{dx}$  reste très petite, un petit accroissement de volume produisant une condensation très abondante de la vapeur.

Visiblement, la courbe  $\frac{dv}{dx} = f(\theta)$  admet, au point critique, une tangente très voisine de l'axe des abscisses.

Ainsi, conformément aux conclusions de Clausius (1),  $\frac{dv}{dx}$  est toujours du signe de  $m'$ . Il s'ensuit que  $\frac{dv}{d\theta}$  (2), qui est égal à

$$- \frac{m'}{L} \left( u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta} \right),$$

est toujours négatif et que *la détente adiabatique d'une vapeur saturée produit toujours un abaissement de température*.

2. *Chaleur spécifique, à volume constant, des fluides saturés.* — La théorie des propriétés thermiques des fluides saturés ne peut être faite qu'à la faveur d'une hypothèse sur une chaleur spécifique (3). Celle de M. Raveau, qui conduit à des conséquences que j'ai vérifiées, suppose que la chaleur spécifique, *à volume constant*, des fluides saturés reste finie même à la température critique. Mes expériences sur l'acide sulfureux permettent de démontrer directement l'exactitude de cette hypothèse qui est d'accord avec la construction géométrique de Dahlander (*Journ. de Phys.*, [2], t. VIII, p. 323; 1889).

(1) Voir CLAUSIUS, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 172. Trad. Folie et Ronkar.

(2) Voir LIPPMANN, *loc. cit.*, p. 175.

(3) On a supposé successivement que la chaleur spécifique du liquide saturé (Mathias), puis que la chaleur spécifique à pression constante (Duhem), puis que la chaleur spécifique à volume constant (Raveau, Duhem, L. Natanson) restait finie à la température critique.

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1<sup>er</sup> d'un mélange de liquide et de vapeur saturée de titre  $x$ , pour une transformation infiniment petite, est, en appelant  $c_x$  la chaleur spécifique à volume constant et  $l$  la chaleur latente de dilatation,

$$dQ = c_x d\theta + l dv.$$

Soient  $c_0$  et  $c_1$  ce que devient  $c_x$  quand, dans son expression, on fait successivement  $x = 0$  et  $x = 1$ . On a

$$(2) \quad c_x = x c_1 + (1 - x) c_0 = x(c_1 - c_0) + c_0,$$

équation facile à interpréter. Si  $c_0$  et  $c_1$  restent finis toujours, il en sera de même de  $c_x$ . Les Tableaux suivants et les courbes qui suivent donnent les valeurs de  $c_0$  et de  $c_1$ , pour l'acide sulfureux, calculées par les formules

$$(3) \quad c_0 = m - l \frac{du}{d\theta}, \quad c_1 = m' - l \frac{du'}{d\theta}, \quad l = \frac{L}{u' - u},$$

$m$  désignant la chaleur spécifique du liquide saturé à  $\theta^\circ$ .

*Calcul des valeurs de  $c_0$ .*

$t^\circ$ .	$m$ .	$l \frac{du}{d\theta}$ .	$c_0$ .
0.....	Cal +0,317	Cal +0,0006	Cal +0,316
10.....	0,3195	0,0008	0,319
20.....	0,324	0,0012	0,323
30.....	0,330	0,0016	0,328
40.....	0,338	0,0024	0,336
50.....	0,347	0,0034	0,344
60.....	0,359	0,0046	0,354
70.....	0,372	0,0059	0,366
80.....	0,387	0,0080	0,379
90.....	0,403	0,0113	0,392
100.....	0,422	0,0158	0,406
110.....	0,442	0,0228	0,419
120.....	0,470	0,0359	0,434
130.....	0,510	0,0637	0,446
140.....	0,620	0,137	0,483
145.....	0,720	0,201	0,519
150.....	0,872	0,370	0,502
152.....	0,980	0,491	0,490
154.....	+1,355	+0,776	+0,569

*Calcul des valeurs de  $c_1$ .*

$t^\circ$ .	$m'$ .	$l \frac{du'}{d\theta}$ .	$c_1$ .
0.....	Cal —0,410	Cal —3,666	Cal +3,256
10.....	—0,390	3,316	2,926
20.....	—0,357	3,049	2,692
30.....	—0,330	2,796	2,466
40.....	—0,300	2,447	2,147
50.....	—0,270	2,069	1,799
60.....	—0,235	1,785	1,550
70.....	—0,205	1,503	1,298
80.....	—0,165	1,459	1,294
90.....	—0,095	1,449	1,354
100.....	+0,025	1,411	1,438
110.....	+0,062	1,367	1,429
120.....	—0,078	1,339	1,261
130.....	—0,306	1,378	1,072
140.....	—0,620	1,489	0,869
145.....	—0,848	1,538	0,690
150.....	—1,253	1,677	0,424
152.....	—1,650	—1,759	+0,109

Aux températures inférieures à  $150^\circ$ ,  $\frac{du}{d\theta}$  et  $\frac{du'}{d\theta}$  sont généralement calculés au moyen des formules

$$\frac{u_{\theta+10} - u_{\theta-10}}{20} \quad \text{et} \quad \frac{u'_{\theta+10} - u'_{\theta-10}}{20}.$$

Au voisinage immédiat de la température critique, on a employé les formules

$$\frac{du}{d\theta} = -\frac{1}{\delta^2} \frac{d\delta}{d\theta}, \quad \frac{du'}{d\theta} = -\frac{1}{\delta'^2} \frac{d\delta'}{d\theta},$$

les densités  $\delta$  et  $\delta'$  étant données au moyen des formules empiriques que j'ai fait connaître, dans un Mémoire antérieur, et qui satisfont à la loi des états correspondants;  $m$ ,  $m'$  et  $l = \frac{L}{u' - u}$  sont tirés de mes expériences calorimétriques sur l'acide sulfureux.

L'examen du premier Tableau montre que la chaleur spécifique à volume constant  $c_0$  reste longtemps fort peu différente de la chaleur spécifique  $m$  du liquide saturé; elle est positive et plus petite que  $m$  et va constamment en croissant jusqu'à la température critique.

Les valeurs un peu irrégulières observées à  $150^\circ$  et  $152^\circ$  sont dues très

probablement à ce que le terme  $l \frac{du}{d\theta}$  est un produit dont les deux facteurs sont mal connus au voisinage immédiat du point critique.

Le second Tableau montre que la chaleur spécifique  $c_1$  est toujours positive comme  $c_0$ , mais prend aux basses températures des valeurs très élevées qui décroissent d'abord régulièrement lorsque la température s'élève. Vers  $75^\circ$ ,  $c_1$  passe par un minimum voisin de  $1^{\text{cal}}, 250$  suivi, vers  $110^\circ$ , d'un maximum égal à  $1^{\text{cal}}, 43$  environ. A partir de ce maximum,  $c_1$  décroît constamment jusqu'à la température critique.

Les valeurs relatives à  $150^\circ$  et  $152^\circ$  ne sont rapportées sur le deuxième Tableau que pour constater que, malgré l'incertitude des termes de la différence qui donne  $c_1$ , on trouve encore une différence positive.

En résumé, on voit donc que  $c_0$  et  $c_1$  *restent toujours finis et positifs* (1).

*Remarques théoriques sur  $c_0$  et  $c_1$ .* — De la relation classique

$$\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{\theta}{E} \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}$$

on tire immédiatement, en passant de l'état de vapeur saturée à celui du liquide saturé :

$$(4) \quad c_1 - c_0 = A \theta (u' - u) \frac{d^2 p}{d\theta^2}.$$

A la température critique,  $u' = u$ , donc  $c_1 = c_0$ .

$c_1$  et  $c_0$  *tendent vers une limite commune au point critique.*

Le seul facteur du deuxième membre de (4) qui serait, comme  $u' - u$ ,

(1) En d'autres termes, lorsqu'on élève de  $1^\circ$  la température de  $1^{\text{gr}}$  de liquide saturé ou de vapeur saturée de manière que la saturation persiste,  $c_0$  et  $c_1$  mesurent le *travail intérieur*, qui est toujours positif, tandis que  $l \frac{du}{d\theta}$  ou  $l \frac{du'}{d\theta}$  mesurent le *travail extérieur* de dilatation ou de contraction.

Pour la vapeur saturée, extérieurement aux points d'inversion de  $m'$ , le travail intérieur est légèrement inférieur à la valeur absolue du travail extérieur qui est alors négatif; le contraire se produit entre les deux points d'inversion. Aux points d'inversion, les deux travaux sont égaux et de signes contraires. Tout à fait au voisinage du point critique, le travail intérieur n'est plus que la moitié ou le tiers du travail extérieur.

Pour le liquide saturé, le travail intérieur est presque toujours très grand par rapport au travail extérieur de dilatation et ce n'est qu'au voisinage du point critique que le travail extérieur devient comparable au travail intérieur.

susceptible de s'annuler est  $\frac{d^2 p}{d\theta^2}$ . Or, jusqu'ici, les expérimentateurs qui ont déterminé les pressions de vapeur saturée des différents corps n'ont jamais signalé de point d'inflexion dans la courbe des pressions, rapportée à la température.

Dans les expériences si précises de M. Sydney Young (1), faites sur des corps très purs (pentane normal, isopentane, hexane normal),  $\frac{dp}{d\theta}$  est toujours croissant en même temps que la température, même au voisinage le plus immédiat du point critique. Donc  $\frac{d^2 p}{d\theta^2}$  est toujours positif.

Il en est de même dans les expériences de M. Amagat (2) sur l'acide carbonique, bien que les points représentatifs des pressions relatives à 30°, 30°, 5-31° et 31°, 35 soient rigoureusement en ligne droite, ce qui fait supposer la proximité d'un point d'inflexion, si l'on imagine la courbe des pressions se continuant au delà de la température critique.

On en doit donc conclure que les courbes  $c_1 = f(\theta)$  et  $c_0 = \varphi(\theta)$  n'ont d'autre point commun que leur point de rencontre à la température critique. Par suite, au-dessous de cette température on a toujours  $c_1 > c_0$  et, si l'on se reporte à l'équation (2), on verra que, à température constante,  $c_x$  est une fonction croissante de  $x$ .

Comment se fait le raccordement de  $c_1$  et de  $c_0$  à la température critique?

Pour le voir, dérivons par rapport à  $\theta$  les deux membres de l'équation (4) : il vient alors

$$\frac{dc_1}{d\theta} - \frac{dc_0}{d\theta} = \Lambda(u' - u) \left( \frac{d^2 p}{d\theta^2} + \theta \frac{d^3 p}{d\theta^3} \right) + \Lambda \theta \frac{d^2 p}{d\theta^2} \frac{d(u' - u)}{d\theta}.$$

A la température critique  $u' - u = 0$ ,  $\frac{du'}{d\theta} = -\infty$ ,  $\frac{du}{d\theta} = +\infty$ , d'où

$$(5) \quad \lim \frac{dc_1}{d\theta} - \lim \frac{dc_0}{d\theta} = -\infty.$$

La différence des coefficients angulaires des courbes étant infinie à la température critique, il s'ensuit qu'un, au moins, des coefficients angulaires est infini. Donc, l'une au moins des courbes admet alors une tangente

(1) S. YOUNG, *Proc. of the Phys. Soc. of London*, Session 1894-95 et *Trans. of the Chem. Soc.*, 1895.

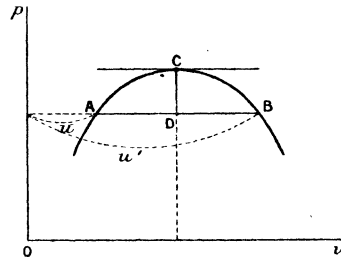
(2) AMAGAT, *Journal de Physique*, [3], t. I, p. 297; 1892.

parallèle à l'axe des ordonnées; mais l'équation (5) ne dit pas laquelle. Tout ce que l'on connaît du parallélisme étroit des propriétés du liquide saturé et de la vapeur saturée autorise à penser que les deux courbes  $c_1 = f(\theta)$ ,  $c_0 = \varphi(\theta)$  se raccordent toutes deux suivant une tangente commune parallèle à l'axe des ordonnées, et à considérer comme impossible l'existence à la température critique d'un point anguleux formé par une tangente parallèle à l'axe des ordonnées avec une tangente oblique à cet axe.

Pour préciser la position des courbes par rapport à la tangente commune, je remarque que,  $\theta$  et  $\frac{d^2 p}{d\theta^2}$  étant toujours finis, au voisinage de la température critique, le second membre de l'équation (4), et par suite  $c_1 - c_0$ , est de l'ordre de  $u' - u$ . Traçons, dans le plan des  $p\nu$ , la partie de la *courbe de saturation* qui est voisine de son sommet C.

Si  $AB = u' - u$  est infiniment petit du premier ordre (voir *fig. 2*),

Fig. 2.



$CD = dp$  est du second ordre, ainsi que  $d\theta$ , puisque  $\frac{dp}{d\theta}$  est toujours fini. Donc, à une distance de la température critique infiniment petite du second ordre,  $c_1 - c_0$  est infiniment petit du premier ordre.

Il s'ensuit que les courbes qui se raccordent sont de part et d'autre de leur point de jonction et non du même côté, sans quoi on aurait un point de rebroussement du second genre et  $c_1 - c_0$  serait du second ordre (1) comme  $d\theta$  et  $dp$ . Donc,  $\lim \frac{dc_0}{d\theta} = +\infty$  et  $\lim \frac{dc_1}{d\theta} = -\infty$ , ce qui satisfait à l'équation (5).

(1) Pour que cette démonstration soit valable, il faut supposer que les courbes  $c_1 = f(\theta)$  et  $c_0 = \varphi(\theta)$  ont, à la température critique, un *contact du même ordre* avec leur tangente commune, ce qui doit être en vertu du parallélisme de propriétés rappelé plus haut.



*Vérification expérimentale des remarques précédentes.* — Les limites vers lesquelles tendent séparément  $c_1$  et  $c_0$ , à la température critique, sont finies; c'est un fait expérimental qui ressort des Tableaux des pages 4 et 5. Sous ce rapport, l'hypothèse fondamentale de la théorie de M. Raveau est absolument justifiée.

Comme  $c_0$  est positif et va constamment en croissant quand la température s'élève, sa limite est forcément positive et paraît être peu éloignée de  $\sigma^{\text{cal}}, 7$  (voir p. 4).

D'autre part,  $c_1$  peut s'écrire

$$c_1 = m' - \frac{L}{u' - u} \frac{du'}{d\theta} = \frac{m'}{u' - u} \left( u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta} \right).$$

On a vu, au commencement de ce travail, que la parenthèse précédente est toujours du signe de  $m'$ ;  $c_1$  est donc essentiellement positif, et sa limite ne peut être que positive ou nulle. D'après le Tableau de la page 5, cette limite semblerait être peu différente de zéro, en tout cas distincte de la limite de  $c_0$ . Cette contradiction formelle avec la théorie tient évidemment à ce que les données qui entrent dans le calcul de  $c_0$  et  $c_1$  sont un peu incertaines près du point critique.

La régularité de la variation de  $c_0$  et la précision avec laquelle on peut toujours mesurer  $m$  portent à penser que la loi de variation de  $c_0$  est très voisine d'être exacte. La mesure moins précise de  $m'$ , qui correspond à des poids de matière beaucoup plus faibles que  $m$ , concorde avec la valeur erronée de sa limite. Or l'inexactitude de  $m'$  doit se reporter sur la chaleur de vaporisation  $L$  que l'on en déduit en vertu de l'équation

$$(6) \quad m' = m + \theta \frac{dL}{d\theta} \frac{1}{\theta}.$$

La comparaison des valeurs de  $L$  trouvées ainsi et par la formule de Clapeyron pourra nous renseigner sur  $L$  d'abord, puis sur  $m'$ . La difficulté d'une telle comparaison aux températures peu éloignées de la température critique réside dans l'incertitude où l'on est d'une loi exacte de variation de  $p$  avec la température, les nombres trouvés par Sajotchewski paraissant un peu trop grands.

Dans ces conditions, j'ai préféré avoir recours à la formule (b) donnée

par M. J. Bertrand (1)

$$p_b = G \left( \frac{\theta - \lambda}{\theta} \right)^{100}$$

qui représente assez bien les expériences de Regnault en se rapprochant beaucoup de celles de Sajotchewski. Soit donc  $L_b$  la chaleur de vaporisation calculée par la formule de Clapeyron en se servant de  $p_b$ ; on a

$$L_b = A \theta (u' - u) \frac{100\lambda}{(\theta - \lambda)\theta} p = A p (u' - u) \frac{100\lambda}{\theta - \lambda} = r_1 \frac{100\lambda}{\theta - \lambda},$$

$r_1$  étant la chaleur latente externe telle que je l'ai donnée dans un travail antérieur (2); on comparera ainsi  $L_b$  à la somme  $\rho + r_1 = \lambda_1$  :

$t$ .	$\rho$ .	$r_1$ .	$\rho + r_1 = \lambda_1$ .	$L_b$ .
153,6 <sup>o</sup>	12,72 <sup>cal</sup>	2,37 <sup>cal</sup>	15,09 <sup>cal</sup>	16,08 <sup>cal</sup>
143,45	26,80	4,19	30,99	29,18
132,3	38,76	5,96	44,72	42,72
116,35	45,83	7,36	53,19	54,70

A part la valeur de  $\lambda_1$  relative à 153°,6, que l'on sait être un peu faible, on voit que dans un intervalle de 30° ou 35° au-dessous de la température critique, l'expérience a donné des valeurs légèrement par excès de la chaleur de vaporisation, tandis qu'au delà les valeurs de  $\lambda_1$  sont par défaut (3). Cela prouve qu'au voisinage de la température critique  $\frac{dL}{d\theta}$  est trop grand en valeur absolue; par conséquent, en vertu de l'équation (6),  $m'$  est aussi trop grand en valeur absolue. Dès lors, on comprend très bien pourquoi, dans mes expériences, le rapport  $\frac{m'}{m}$ , au lieu de tendre vers — 1 à la température critique, paraît tendre vers une limite plus grande en valeur absolue.

De plus, si  $m'$  est nettement trop petit algébriquement, on voit pourquoi  $c_1$  a des valeurs trop faibles au voisinage immédiat du point critique.

(1) J. BERTRAND, *Thermodynamique*, p. 176.

(2) E. MATHIAS, *Annales de la Fac. des Sc. de Toulouse pour 1896*, p. 43. — Par suite d'une erreur de virgule, la valeur de  $r_1$  pour 153°,6 est 2<sup>cal</sup>,37 et non 0<sup>cal</sup>,24, comme cela est indiqué sur le Mémoire cité.

(3) Aux températures voisines de 65°,  $L_b$  donne, comme je m'en suis assuré directement, des valeurs supérieures de plusieurs unités à celles que donnent les nombres de Regnault introduits dans la formule de Clapeyron; il est donc illusoire de vouloir comparer  $\lambda_1$  et  $L_b$  aux basses températures.

Sous le bénéfice de ces remarques, on peut dire qu'il n'y a pas contradiction entre la théorie et l'expérience.

3. *Propriétés des courbes de titre constant.* — Les courbes  $c_1 = f(\theta)$ ,  $c_0 = \varphi(\theta)$  sont des courbes de titre constant, ceux-ci ayant pour valeurs 1 et 0. Quelle serait la forme de la courbe correspondant au titre constant  $x$ , c'est-à-dire de la courbe  $c_x = \psi(\theta)$ ?

L'équation (2) montre que cette courbe est tout entière comprise entre celles des titres 0 et 1. Si l'on dérive par rapport à  $\theta$  les deux membres de cette équation, il vient

$$\frac{dc_x}{d\theta} = x \frac{dc_1}{d\theta} + (1-x) \frac{dc_0}{d\theta}.$$

D'où l'on voit immédiatement que, pour une valeur fixe de  $\theta$ , les tangentes à toutes les courbes de titre constant sont concourantes.

Étant données les deux courbes  $c_1 = f(\theta)$  et  $c_0 = \varphi(\theta)$ , on construira donc aisément celle qui correspond à un titre constant donné.

A la température critique, la construction de la tangente indiquée ci-dessus devient illusoire, car  $\frac{dc_x}{d\theta}$  a une valeur moyenne entre  $\frac{dc_0}{d\theta}$  dont la limite est  $+\infty$  et  $\frac{dc_1}{d\theta}$  dont la limite est  $-\infty$ . Or il ne peut y avoir qu'une seule valeur de  $x$  pour laquelle la limite de  $\frac{dc_x}{d\theta}$  soit finie (1); pour les valeurs de  $x$  plus grandes que celle-là, la limite de  $\frac{dc_x}{d\theta}$  sera  $+\infty$ ; pour les valeurs de  $x$  plus petites, la limite sera  $-\infty$ .

Ainsi toutes les courbes de titre constant ont, à la température critique, la même tangente commune parallèle à l'axe des ordonnées, sauf une qui rencontre cette tangente sous un angle fini. Par analogie avec ce qui se passe pour la courbe de saturation dans le plan des  $pv$ , il est permis de supposer que c'est la courbe de titre 0,5, pour laquelle

$$c_{0,5} = \frac{c_0 + c_1}{2},$$

qui, à la température critique, rencontre toutes les autres sous un angle

---

(1) Il n'est pas démontré mathématiquement que cette valeur de  $x$  existe; cependant je l'admettrai.

fini. Les équations (3) donnent, par addition,

$$c_0 + c_1 = m + m' - l \frac{d(u + u')}{d\theta} = (m + m') - l \frac{dp}{d\theta} \frac{d(u + u')}{dp}.$$

Or l'expérience montre que la limite  $\frac{d(u + u')}{dp}$  est finie; d'autre part,  $\frac{dp}{d\theta}$  est toujours fini; la limite de  $c_1 + c_0$  étant  $2a$ , il s'ensuit que la limite de  $m + m'$  est également finie.

Soit un mélange de liquide et de vapeur de poids 1 et de titre  $x$  que l'on chauffe en maintenant la saturation; sa chaleur spécifique à titre constant  $\mu_x$  est de la forme

$$\mu_x = x m' + (1 - x) m.$$

Pour le titre constant  $x$ , la variation de  $\mu_x$  en fonction de  $\theta$  donne une courbe comprise entre celle de  $m = F(\theta)$  et celle de  $m' = \Phi(\theta)$  (1). Les tangentes à toutes les courbes  $\mu_x = \Psi(\theta)$ , pour une même valeur de  $\theta$ , sont concourantes, car on a

$$\frac{d\mu_x}{d\theta} = x \frac{dm'}{d\theta} + (1 - x) \frac{dm}{d\theta}.$$

La limite de  $\frac{dm'}{d\theta}$  étant  $-\infty$ , celle de  $\frac{dm}{d\theta}$  étant  $+\infty$ , la limite de  $\frac{d\mu_x}{d\theta}$  sera  $\pm\infty$  suivant les cas. On pourra donc répéter ici, mot pour mot, ce qui a été dit à la page précédente pour  $c_x$ , à savoir : il est extrêmement probable qu'il existe une valeur  $x$  du titre pour laquelle la courbe  $\mu_x = \Psi(\theta)$  admet, à la température critique, une tangente non parallèle à l'axe des ordonnées. Il faut, pour cela, que la valeur limite de  $\mu_x$  soit finie, puisque les courbes de titre constant ne peuvent couper les courbes extrêmes; comme la courbe de titre 0,5 a précisément une valeur limite finie  $\frac{m + m'}{2}$ , il s'ensuit que ce ne peut être qu'elle qui admette, à 156°, une tangente oblique à la direction de l'axe des ordonnées.

4. *Remarques sur les adiabatiques tracées dans le plan des  $p\theta$  à l'intérieur de la courbe de saturation.* — Reprenons le mélange de titre  $x$  et de poids 1; une transformation adiabatique infiniment petite sera donnée

---

(1) Voir E. MATHIAS, *Sur l'étude calorimétrique complète des liquides saturés* (Ann. de la Fac. des Sc. de Toulouse, t. X, p. 41; 1896).

par l'équation

$$c_x d\theta + l dv = 0.$$

Le corps de transformation restant toujours saturé,  $p$  est fonction de  $\theta$ , mais non de  $x$ . On a donc  $d\theta = \frac{d\theta}{dp} dp$ , et l'équation différentielle d'une adiabatique, dans le plan des  $p\nu$ , est donnée par

$$c_x \frac{d\theta}{dp} dp + l dv = 0.$$

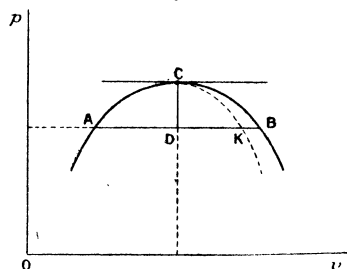
Son coefficient angulaire, au point  $(p, \nu)$ , est donc

$$(6) \quad \frac{dp}{d\nu} = - \frac{l \frac{dp}{d\theta}}{c_x}.$$

Comme  $l, \frac{dp}{d\theta}$  et  $c_x$  sont essentiellement positifs, on voit que le coefficient angulaire est toujours négatif, la pression diminuant toujours quand le volume augmente.

Au point critique,  $l, \frac{dp}{d\theta}$  et  $c_x$  sont finis; donc l'adiabatique qui passe par le sommet de la courbe de saturation coupe celle-ci sous un angle fini. Elle ne peut être tangente à la courbe de saturation, car la limite de

Fig. 3.



$c_x$  est finie, et elle ne peut pas la couper orthogonalement, parce que la limite de  $c_x$  n'est pas nulle. On peut retrouver ces deux résultats à l'aide des considérations suivantes qui utilisent la méthode de réduction à l'absurde.

1° Soit la courbe de saturation dans le plan des  $p\nu$ ; supposons que l'adiabatique  $CK$  passant par le sommet  $C$  soit tangente en ce point à la courbe

de saturation; soit l'isotherme AB voisine du sommet C; si l'on considère  $AB = u' - u$  comme étant un infiniment petit du premier ordre,  $CD = dp$  est du second ordre, ainsi que  $d\theta$  (puisque  $\frac{dp}{d\theta}$  est fini). KB est au moins du second ordre, donc l'aire curviligne CKB est au moins du quatrième ordre.

Appliquons le principe de l'équivalence au cycle CKB supposé parcouru dans le sens inverse des aiguilles d'une montre; si  $l$  est la chaleur latente de dilatation ou chaleur fournie par unité de longueur tout le long de l'isotherme AB, on a, en remarquant que CK ne fournit rien et en négligeant le quatrième ordre devant le second,

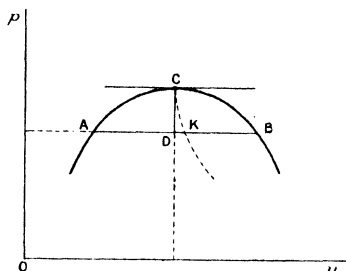
$$lBK + m' d\theta = 0.$$

Le produit  $lBK$  est du second ordre comme  $d\theta$ ; il s'ensuivrait donc que  $m'$  est négatif, *mais a une limite finie* (1) à la température critique, ce qui est formellement contraire à mes expériences. L'adiabatique passant par le point C n'est donc pas tangente à la courbe de saturation, et la limite de  $c_x$  n'est pas infinie.

2° Supposons maintenant que la limite  $a$  de  $c_0, c_1, c_x$  soit nulle. Alors l'adiabatique CK est tangente à l'ordonnée CD.

L'équation (4) montre alors que  $c_1 - c_0$  est de l'ordre de  $(u' - u)$ , c'est-

Fig. 4.



à-dire du premier ordre; donc, tout le long de l'isotherme AB, définie comme dans la *fig. 4*,  $c_x$  est du premier ordre.

Appliquons le principe de l'équivalence au cycle infiniment petit DCK,

(1) L'application du principe de l'équivalence au cycle ACK montre, au contraire, que la limite de  $m'$  est positive et *infinie*; ainsi, dans ce cas, l'une des limites serait finie et l'autre infinie, ce qui est une invraisemblance.

et supposons d'abord que CD soit une tangente *ordinaire* à l'adiabatique CK au point C. Comme CD est du second ordre, DK est du quatrième ordre; on a donc, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur au quatrième, et en désignant par  $l$  la chaleur latente de dilatation le long de AB,

$$(7) \quad c_x d\theta - lDK = 0, \quad c_x \frac{d\theta}{dp} dp = lDK.$$

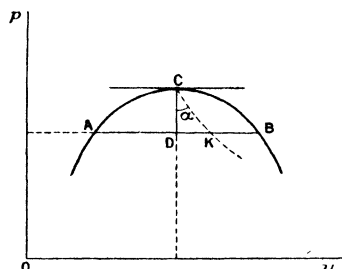
Cette équation est impossible, car le premier terme  $c_x d\theta$  est du troisième ordre, tandis que le second est du quatrième.

Si l'on suppose que le contact de l'adiabatique CK et de l'ordonnée CD est d'ordre supérieur (1), l'impossibilité de l'équation (7) est plus grande encore, si l'on peut s'exprimer ainsi, car  $lDK$  est alors du sixième ordre et ne peut être égal à  $c_x d\theta$  qui est du troisième ordre.

L'adiabatique passant par le sommet de la courbe de saturation ne la coupe donc pas orthogonalement, et la limite  $\alpha$  ne peut être nulle.

L'adiabatique CK coupant obliquement la courbe de saturation, on retrouve géométriquement les résultats trouvés déjà par une autre voie. La

Fig. 5.



considération du triangle rectangle infiniment petit CDK redonne la relation (6). L'application du principe de l'équivalence aux cycles ACK, BCK (fig. 5) donne

$$m d\theta = lAK, \quad m' d\theta = -lKB.$$

Comme AK et BK sont du premier ordre,

$$\lim m = +\infty, \quad \lim m' = -\infty.$$

(1) Si l'on calcule le  $\frac{d^2P}{dv^2}$  de l'adiabatique, on constate que cette expression n'est pas nulle au point critique.

On a, de plus,

$$\frac{m}{m'} = - \frac{AK}{BK}.$$

L'expérience montrant que le lieu des milieux des cordes AB est une droite passant par C, on en déduit

$$\lim \frac{AK}{BK} = 1;$$

d'où

$$\lim \frac{m}{m'} = - 1.$$

C'est la théorie de M. Raveau (1) un peu simplifiée et affranchie des objections qu'on pouvait lui faire.

Lors donc qu'on aura à chercher la limite, à la température critique, d'une expression dans laquelle interviennent les coefficients thermiques des fluides saturés, il pourra être très commode de considérer, avec M. Raveau, la *fig.* 5.

Cherchons, à titre d'exemple, la limite, à la température critique, de l'expression

$$u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta} = (u' - u) \left( 1 - \frac{l}{m'} \frac{du'}{d\theta} \right).$$

La *fig.* 5 donne

$$m' d\theta = - lKB;$$

d'où

$$\frac{l}{m'} = - \frac{d\theta}{KB}.$$

Or

$$BD = - du';$$

d'où

$$\frac{l}{m'} \frac{du'}{d\theta} = + \frac{DB}{KB}$$

et

$$1 - \frac{l}{m'} \frac{du'}{d\theta} = 1 - \frac{DB}{KB} = - \frac{DK}{KB},$$

$$u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{d\theta} = - AB \frac{DK}{KB} = - AB \frac{dp}{KB} \operatorname{tang} \alpha.$$

L'expression considérée a donc pour limite 0, puisque AB et  $dp$  tendent séparément vers 0; de plus, elle est négative.

Le coefficient angulaire de la *fig.* 1 au voisinage du point critique est

(1) G. RAVEAU, *Journal de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. I, p. 461; 1892.



donc

$$\frac{1}{dT} AB \frac{dp}{KB} \operatorname{tang} \alpha = \frac{dp}{dT} \frac{AB}{KB} \operatorname{tang} \alpha.$$

Ce coefficient angulaire est positif et tend vers une limite finie, puisque les trois facteurs qui le composent sont finis séparément. Il serait inutile de multiplier les exemples. Je signalerai seulement la commodité, quand on étudie l'intersection de la courbe de saturation avec une adiabatique intérieure, de la considération du cycle triangulaire infiniment petit formé d'un élément d'adiabatique, d'un élément d'isotherme horizontale et d'un élément de la courbe de saturation. On reconnaît aisément qu'une adiabatique intérieure peut être *tangente* à la branche de droite (vapeur saturée) de la courbe de saturation (aux points où  $m' = 0$ ), tandis qu'elle peut être *normale* à la branche de gauche (côté du liquide saturé). Il en est ainsi aux points où *la quantité de chaleur fournie par unité de longueur le long de la courbe de saturation, projetée sur l'isotherme intérieure, est égale à la quantité de chaleur fournie par unité de longueur à l'isotherme.*

