

La réfraction des adiabatiques : étude particulière de cette réfraction aux basses températures

G. Bruhat

► **To cite this version:**

G. Bruhat. La réfraction des adiabatiques : étude particulière de cette réfraction aux basses températures. *J. Phys. Radium*, 1921, 2 (9), pp.287-296. <10.1051/jphysrad:0192100209028701>. <jpa-00204288>

HAL Id: jpa-00204288

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00204288>

Submitted on 1 Jan 1921

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**LA RÉFRACTION DES ADIABATIQUES : ÉTUDE PARTICULIÈRE DE CETTE
RÉFRACTION AUX BASSES TEMPÉRATURES**

Par M. G. BRUHAT.

I. **Formules générales.** — J'appellerai p la pression; T , la température absolue; L , la chaleur latente de vaporisation; u et u' , les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur; m et m' , leurs chaleurs spécifiques le long de la courbe de saturation; c , C , c' et C' , leurs chaleurs spécifiques à volume et à pression constants; v , le volume total de l'unité de masse du fluide et x , le titre, c'est-à-dire le rapport de la masse de vapeur à la masse totale. Je prendrai pour équation d'état du fluide homogène l'équation $p = f(v, T)$.

A partir d'un point de la courbe de saturation, par exemple à partir d'un point de la branche vapeur ($x = 1$, $v = u'$), on peut considérer deux transformations adiabatiques, l'une, sans condensation, relative à la vapeur pure; l'autre, avec condensation, relative au mélange de vapeur et de liquide.

Dans la première transformation, les variations dv et dp sont liées par la formule classique :

$$(1) \quad C' \frac{\partial f}{\partial v} dv - c' dp = 0; \quad \text{avec} \quad C' - c' = - \frac{T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)^2}{J \frac{\partial f}{\partial v}}.$$

L'angle β de l'adiabatique avec l'axe des v dans la représentation de Clapeyron est par suite donné par la relation :

$$(2) \quad \cot \beta = \frac{dv}{dp} = - \frac{Jc'}{T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)^2 - Jc' \frac{\partial f}{\partial v}}$$

Si l'on considère la seconde transformation, dv et dT sont liés par la formule classique :

$$(3) \quad \frac{dv}{dT} = -\frac{m'}{L}(u' - u) + \frac{du'}{dT}$$

A l'aide des relations :

$$(4) \quad L = \frac{T}{J}(u' - u) \frac{dp}{dT}, \quad m' = c' + \frac{T}{J} \frac{\partial f}{\partial T} \frac{du'}{dT}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\partial f}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{du'}{dT},$$

il est aisé de calculer la pente de l'adiabatique :

$$(5) \quad \cot \alpha = \frac{dv}{dp} = -\frac{1}{\left(\frac{dp}{dT}\right)^2} \left[\frac{Jc'}{T} - \frac{\partial f}{\partial v} \left(\frac{du'}{dT}\right)^2 \right].$$

Cette formule présente sur la formule classique (3) l'avantage de mettre en évidence le fait que $\frac{dv}{dp}$ est toujours négatif, ainsi que l'exige d'ailleurs la stabilité de l'équilibre (1) : en effet, la quantité entre crochets est toujours positive, c' étant toujours positif, et $\frac{\partial f}{\partial v}$ toujours négatif.

Des formules (2) et (5) on déduit la réfraction de l'adiabatique (2) :

$$(6) \quad \cot \beta - \cot \alpha = -\frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\left(\frac{Jc'}{T} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{du'}{dT}\right)^2}{\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \left[\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^2 - \frac{Jc'}{T} \frac{\partial f}{\partial v} \right]} = \frac{J}{T} \cdot \frac{m'^2}{C \left(\frac{dp}{dT}\right)^2}.$$

Comme C' est essentiellement positif, cette formule montre que, en valeur absolue, l'adiabatique du gaz fait toujours un angle plus petit avec l'axe des pressions que l'adiabatique du mélange. M. Raveau, qui a le premier signalé la réfraction des adiabatiques (3), a montré que ce fait était une conséquence des lois générales du déplacement de l'équilibre (4). Il a également donné (5) de la formule (6) une démonstration géométrique particulièrement simple. qu'il a bien voulu m'autoriser à reproduire ici.

Considérons deux points A (p, T) et B ($p + dp, T + dT$) de la courbe

(1) DUHEM. *Traité de Mécanique Chimique*, t. iv, chap. v.

(2) BRUHAT. *C. R.*, 1920, t. CLXXI, p. 162.

(3) RAVEAU. *Journ. de Phys.*, 1892, (3), t. 1, p. 461.

(4) RAVEAU. *C. R.*, 1909, t. CXLVIII, p. 767.

(5) RAVEAU. *C. R.*, 1920, t. CLXXI, p. 235. La démonstration donnée par M. Raveau est tout à fait générale et s'applique à un titre x quelconque; je la reproduis ici en l'appliquant à un point de la courbe de saturation.

de saturation (fig. 1). Nous pouvons imaginer que l'on passe de l'un à l'autre par la transformation stable (avec condensation) formée par la

transformation adiabatique AC et la transformation isotherme CB, ou par la transformation métastable (sans condensation) formée par la transformation adiabatique AD et la transformation isotherme DB. Si l'on considère la transformation fermée ADBCA, elle ne donne lieu à des échanges de chaleur qu'à la température $T + dT$; donc l'aire du cycle correspondant est nulle. Si P est le point d'intersection, purement géométrique, des deux courbes BC et AD, les aires des triangles APC et BPD sont égales. La

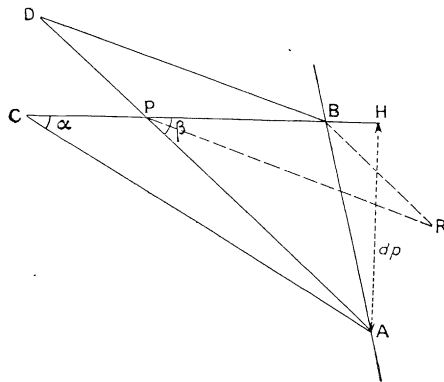


Fig. 1.

première est égale à $\frac{1}{2} PC \times AH = \frac{1}{2} (\cot \beta - \cot \alpha) dp$. La seconde est la moitié de l'aire du cycle de Carnot, relatif aux transformations sans condensation, BDPR; elle est égale à $\frac{1}{2} J dQ \frac{dT'}{T}$, en désignant par dQ la chaleur absorbée dans la transformation DB et par dT' la variation de température entre les points P et D de l'adiabatique métastable AD. Comme AD est une adiabatique, la quantité de chaleur dQ est la même que celle qui est absorbée dans la transformation AB, soit $m' dT$, et aussi la même que celle qui est absorbée dans la transformation PB, considérée comme une transformation métastable à pression constante, correspondant à une variation de température dT' , soit $C' dT'$. On a donc $dT' = \frac{m' dT}{C'}$ et l'égalité des deux aires donne bien la relation (6) :

$$(6) \quad \cot \beta - \cot \alpha = \frac{J m'^2}{T C' \left(\frac{dp}{dT} \right)^2}.$$

II. Valeurs de m' et L aux basses températures. — Lorsque la température diminue, le volume spécifique u' de la vapeur augmente, et il augmente au delà de toute limite quand T tend vers 0. On pourra donc, au-dessous d'une certaine température, considérer la vapeur comme un gaz parfait : son équation d'état est $pv = RT$; ses deux chaleurs spécifiques

c' et C' sont fonctions de la température seule, et sont liées par la relation $J(C' - c') = R$.

Les relations (4) donnent alors, en calculant successivement $\frac{dp}{dT}$, $\frac{du'}{dT}$ et m' , et négligeant u devant u' :

$$(7) \quad m' = C' - \frac{L}{T}.$$

La valeur de L est liée aux énergies U et U' du liquide et de la vapeur en équilibre par la relation :

$$(8) \quad JL = (U' + pu') - (U + pu),$$

où l'on a :

$$(9) \quad U' + pu' = \int_0^T JC' dT + b';$$

$$(10) \quad U + pu = \int_0^T JC dT + b;$$

b' est une constante; dans la relation (10), l'intégrale est prise sous la pression constante p ; b est une fonction de la pression, qu'on peut considérer comme une constante, si l'on néglige le volume du liquide au zéro absolu ($\frac{db}{dp} = v_0$). On a donc, en posant $b' - b = JL_0$ ⁽¹⁾ :

$$(11) \quad L = L_0 + \int_0^T C' dT - \int_0^T C dT;$$

$$(12) \quad m' = \frac{-L_0 + C'T - \int_0^T C' dT + \int_0^T C dT}{T}.$$

On peut chercher de différentes manières jusqu'à quelle température les hypothèses faites sont légitimes, et, en particulier, si les formules sont encore applicables à la température, qui n'est plus très basse, du second point d'inversion. A cette température θ , on a $m' = 0$, et la relation (7) devient :

$$(13) \quad L_0 = C'\theta.$$

⁽¹⁾ La relation (11) est une formule classique; on la trouvera, par exemple (dans le cas où C' est constant), dans les *Leçons de Thermodynamique* de Planck (édit. franç., p. 277). J'en ai répété la démonstration, pour bien mettre en évidence les hypothèses sur lesquelles elle s'appuie et montrer, en particulier, qu'elle est indépendante du principe de Nernst.

Pour l'*anhydride sulfureux* :

$$\theta = 97,5 + 273; \quad C = 0,154; \quad C'\theta = 57; \quad L_0 = 58.$$

Pour le *chloroforme* :

$$\theta = 80 + 273; \quad C = 0,157; \quad C'\theta = 55; \quad L_0 = 39.$$

Si l'on suppose, de plus, qu'entre les températures T et θ les chaleurs spécifiques C et C' sont constantes, la relation (12) peut s'écrire :

$$(14) \quad m' = \frac{-L_0 + C'\theta - \int_0^\theta C \, dT + \int_0^T C \, dT + C(T - \theta)}{T},$$

ou, comme pour $T = \theta$ on a $m' = 0$:

$$(15) \quad m' = C \left(1 - \frac{\theta}{T} \right).$$

Pour le benzène, la valeur moyenne de C de 0° à 60° est 0,414, et on a $\theta = 101^\circ + 273$. On obtient ainsi :

	$T = 273 +$	0°	70°	140°	210°
m' calculé =		-0,155	-0,037	+0,039	+0,093
m' observé =		-0,155	-0,038	+0,048	+0,104

On voit que, dans l'ensemble, les hypothèses faites sont encore approximativement valables au voisinage du point d'inversion inférieur : les vérifications en ce point donnent des écarts inférieurs à 10 pour 100. Dans le cas du benzène, les écarts n'apparaissent qu'à des températures supérieures à celle de ce point; il n'est pas douteux que les hypothèses sur lesquelles est basée la formule (15) sont vérifiées entre 0° et 100° . Aux températures très basses. l'hypothèse de la constance de C et de C' n'est sans doute plus vérifiée; au contraire, l'assimilation de la vapeur à un gaz parfait est d'autant plus exacte que la température est plus basse : il est certain que c'est par la formule (12) qu'il convient de représenter les phénomènes dans tout le domaine de température qui s'étend au-dessous du point d'inversion inférieur, et que l'approximation est d'autant plus grande que la température est plus basse.

Dans ce domaine, où la vapeur est assimilable à un gaz parfait, C' est une fonction croissante de la température; la quantité $\varphi(T) = C'T - \int_0^T C' \, dT + \int_0^T C \, dT$ est positive; elle tend vers 0 quand T tend vers 0, et croît avec T . L'existence même de valeurs négatives de

m' exige que la constante L_0 ne soit pas nulle ⁽¹⁾; d'ailleurs, cette quantité, qui représente la limite vers laquelle tend la chaleur de vaporisation quand T tend vers 0, est essentiellement positive. La formule (12) montre donc que pour des températures suffisamment basses m' est négatif, et augmente indéfiniment en valeur absolue quand T tend vers 0 ⁽²⁾. Pour des températures suffisamment élevées, la quantité $\varphi(T)$ pourra devenir égale ou supérieure à L_0 , et la chaleur spécifique m' deviendra positive. L'existence du point d'inversion inférieur est donc parfaitement expliquée par la formule (12); elle fait également comprendre pourquoi pour les corps, tels que l'eau, ayant une valeur élevée de la chaleur de vaporisation, m' reste constamment négatif ⁽³⁾.

III. Réfraction des adiabatiques aux très basses températures. — Cherchons d'abord la pente de la courbe de saturation. Avec les hypothèses faites (vapeur assimilable à un gaz parfait, volume du liquide négligeable), l'équation d'état et l'équation de Clapeyron prennent la forme :

$$(16) \quad pu' = RT, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{JL}{Tu'} = JL \frac{p}{RT^2}.$$

⁽¹⁾ L'hypothèse $L_0 = 0$ a été étudiée dans différentes publications par M. Ariès. Les démonstrations qu'il en donne reviennent toutes à admettre a priori que l'entropie de la vapeur saturée tend vers une valeur finie quand T tend vers 0. C'est ainsi que l'intégration de l'équation de Clapeyron, sur laquelle repose la démonstration donnée à la page 22 de son opuscule *Propriétés générales des fluides* (Hermann, 1920), n'a de sens que si S_0 est fini. Si l'on effectue cette intégration, en remplaçant ΔS par $\frac{L_0}{T} + S_0$, on trouve que $\frac{P}{T}$ tend vers 0, à condition que L_0 soit positif; et si l'on continue le calcul, en remarquant, toutefois, que l'identification des formules (23) et (25), dans lesquelles figurent, d'une part, ΔS et, d'autre part, S , suppose que l'on admet a priori que l'entropie de la phase condensée tend vers 0, on trouve avec M. Ariès

$$S_0 = C \quad \text{et} \quad K = \frac{R}{e^{\frac{m}{m-1} + A}}.$$

⁽²⁾ ДУНЕМ, *loc. cit.*

⁽³⁾ Il serait plus correct de dire que l'inversion ne peut se produire que si la chaleur spécifique C est assez grande par rapport à la chaleur de vaporisation L_0 . La chaleur de vaporisation peut, en effet, se déduire de l'équation d'état par la formule de Clapeyron, tandis que la chaleur spécifique est une donnée indépendante de cette équation. De l'équation d'état, on peut, d'autre part, déduire une relation donnant $C - c$, et il en résulte que le rapport $\frac{C}{c}$ est d'autant plus grand, que C et c sont plus petits. On voit donc qu'un corps ne pourra présenter de points d'inversion que si $\frac{C}{c}$ est assez faible: c'est le résultat donné par J.-P. Dalton [*Phil. Mag.*, 1907, t. XIII, p. 536], qui a calculé les valeurs réduites des températures d'inversion en fonction de la valeur du rapport $\frac{C}{c}$ relative à la vapeur sous une pression infiniment faible.

En différentiant la première relation, et utilisant la seconde, on obtient :

$$(17) \quad \frac{du'}{dT} = -\frac{RT}{p^2} \left(1 - \frac{RT}{JL} \right).$$

Si l'on utilise la relation (11) et si l'on néglige dans la parenthèse les termes infiniment petits par rapport à T , considéré comme infiniment petit, on obtient, pour l'angle σ de la courbe de saturation avec l'axe des volumes, la valeur :

$$(18) \quad \sigma = \frac{dp}{du'} = -\frac{p^2}{RT} \left(1 + \frac{RT}{JL_0} \right).$$

Cet angle est, à un infiniment petit près, égal à l'angle δ que fait avec l'axe des volumes l'isotherme de la vapeur sèche. $pv = RT$; on a en effet :

$$(19) \quad \delta = \frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v} = -\frac{p^2}{RT}.$$

L'angle β de l'adiabatique du gaz avec l'axe des volumes se déduit des relations (2) et (1), en y remplaçant $f(v, T)$ par $\frac{RT}{v}$. On trouve en posant $\frac{C'}{e'} = \gamma$:

$$(20) \quad \beta = -\gamma \frac{p^2}{RT}.$$

Enfin l'angle α de l'adiabatique du mélange avec l'axe des volumes se déduit aisément de l'équation (3), que l'on peut écrire :

$$(21) \quad \frac{dv}{dp} = -\frac{m'}{L} u' \frac{dT}{dp} + \frac{du'}{dp}.$$

En y remplaçant $\frac{dT}{dp}$ et $\frac{du'}{dp}$ par leurs valeurs tirées des équations (16), utilisant les relations (11) et (12), et négligeant encore dans la parenthèse les termes infiniment petits par rapport à T , on obtient :

$$(22) \quad \alpha = \frac{dv}{dp} = -\frac{p^2}{RT} \left(1 + \frac{2RT}{JL_0} \right).$$

Les 4 angles $\sigma, \delta, \alpha, \beta$ tendent naturellement vers 0 avec T . La comparaison de leurs valeurs montre que l'adiabatique du mélange et l'isotherme

du gaz font des angles égaux, $\delta - \sigma = \sigma - \alpha = \frac{p^2}{JL_0}$, avec la courbe de saturation, et que ces angles sont infiniment petits de l'ordre de T par rapport aux angles que font, avec la courbe de saturation, l'adiabatique du gaz, $\sigma - \beta = (\gamma - 1) \frac{p^2}{RT}$, et l'isotherme du mélange, $\sigma = \frac{p^2}{RT}$ (fig. 2).

4. **Tracé des différentes courbes aux très basses températures.** — Supposons d'abord tracée la courbe de saturation Σ (fig. 3). On peut en déduire le faisceau des courbes Γ à titre constant; pour une valeur x du titre, à une valeur T de la température, correspond la valeur $v_x = u'x$ de l'abscisse.

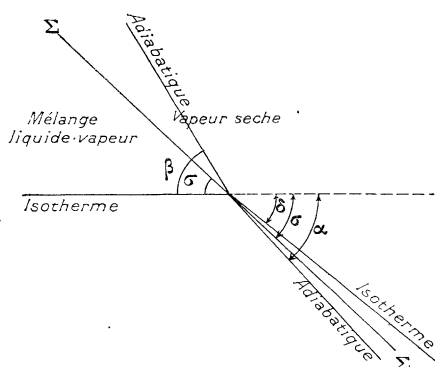


Fig. 2.

Calculons la valeur S' de l'entropie de la vapeur saturante, à des températures suffisamment basses pour que, dans l'expression (12) de m' , le numérateur puisse être réduit à son premier terme — L_0 . Si s' est l'entropie de la vapeur saturée à une température t de ce domaine, son

entropie à la température T est :

$$(23) \quad S' = s' + \int_t^T \frac{m' dT}{T} = s' - \frac{L_0}{t} + \frac{L_0}{T}.$$

On voit que, quand T tend vers 0, l'entropie S' de la vapeur saturante augmente indéfiniment par valeurs positives. Comme, à une température donnée, un gaz est toujours à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante, on peut dire que *l'entropie d'un gaz quelconque devient infinie positivement au zéro absolu*. Il en résulte qu'une adiabatique quelconque du gaz finit toujours par rencontrer la courbe de saturation, et qu'il est théoriquement possible d'arriver à la liquéfaction du gaz par détente adiabatique réversible en partant de conditions initiales quelconques.

Calculons maintenant l'entropie S du liquide en équilibre avec la vapeur. L'entropie S à la température T est reliée à l'entropie s à la température t par la relation :

$$(24) \quad S = s + \int_t^T \frac{m \, dT}{T}, \quad m = C - \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}$$

Comme $\frac{dp}{dT}$ tend vers 0 et comme le coefficient de dilatation du liquide $\frac{\partial v}{\partial T}$ et sa chaleur spécifique C n'augmentent pas indéfiniment quand T tend vers 0, le terme qui augmente indéfiniment dans l'expression (24) ne croît certainement pas plus vite que $\log T$.

L'équation d'une adiabatique du mélange, correspondant à une valeur S_0 de l'entropie, est :

$$(25) \quad (1 - x)S + xS' = S_0.$$

Quand T tend vers 0, S' croît comme $\frac{1}{T}$ et S croît au plus comme $\log T$; il en résulte que x tend vers 0. Dans une détente adiabatique à partir d'un état initial quelconque correspondant à une valeur arbitraire de S_0 , la liquéfaction tend à devenir complète quand le volume augmente indéfiniment et que la température tend vers le zéro absolu. Cela ne veut évidemment pas dire que le volume du liquide augmente indéfiniment, il est toujours négligeable, mais le volume total est lié à la température et à la pression par une loi telle que la masse de vapeur saturée qui le remplit tend vers 0 quand il augmente indéfiniment.

Le tracé correspondant des adiabatiques est représenté par les courbes A.

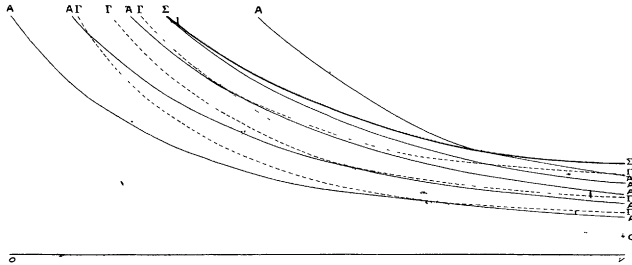


Fig. 3.

Toutes les courbes Σ , Γ , A font des angles infiniment petits avec l'axe des v et tendent asymptotiquement vers cet axe; mais le faisceau des adiabatiques s'en rapproche plus vite que le faisceau des courbes à titre constant. Si l'on compare l'adiabatique S_0 à la courbe de saturation, le rapport des abscisses à la même température — et à la même pression — est donné par la valeur de x tirée de l'équation (25). Si l'on admet avec

Nernst que S tend vers 0; et si l'on remplace S' par le terme principal de l'équation (23), cette valeur est $x = \frac{S_o}{S'} = \frac{S_o T}{L_o}$, elle est de l'ordre de grandeur de T .

La figure (3) a été complétée par la courbe C, lieu des points à partir desquels une détente adiabatique ne produit pas de modification du titre. Son équation est $m + (m' - m) x' = 0$; le rapport de l'abscisse d'un point de cette courbe à l'abscisse du point de la courbe de saturation qui correspond à la même température est $x' = \frac{-m}{m' - m}$; puisque m' est infiniment grand par rapport à m , on peut le remplacer par son terme principal, donné par la relation (12), et l'on a $x' = \frac{mT}{L_o}$: on voit que $\frac{x'}{x} = \frac{m}{S_o}$, et que ce rapport tend vers 0 avec T et m . La courbe C tend plus vite que toutes les autres vers l'axe des v (¹).

(Manuscrit remis le 3 janvier 1921).

(¹) Les valeurs données ci-dessus pour les titres x et x' , correspondant à une adiabatique et à la courbe sans condensation, sont calculées en partant de l'hypothèse de Nernst; mais l'ordre de succession de ces courbes en est indépendant. Si m tendait vers une limite finie m_o , on aurait :

$$x = \frac{m_o T \text{ Log } T}{L_o}, \quad x' = \frac{m_o T}{L_o} \quad \text{et} \quad \frac{x'}{x} = \frac{1}{\text{Log } T}$$

x et $\frac{x'}{x}$ tendraient encore tous deux vers 0 quand T tend vers 0.