HAL
open science

Sur la détente adiabatique des fluides saturés (2e partie)

E. Mathias

To cite this version:

E. Mathias. Sur la détente adiabatique des fluides saturés (2e partie). J. Phys. Theor. Appl., 1909, 8 (1), pp.888-908. 10.1051/jphystap:019090080088801 . jpa-00241505

HAL Id: jpa-00241505

https://hal.science/jpa-00241505

Submitted on 4 Feb 2008

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.

SUR LA DÉTENTE ADIABATIQUE DES FLUIDES SATURÉS (2e partie);

Par M. E. MATHIAS.

§ 1. — Dans mon précédent mémoire sur la question [1], je m'étais surtout proposé d'établir, de la façon la plus élémentaire possible et en attaquant d'emblée le cas général d'un mélange de liquide et de vapeur saturée de titre x, les formules très condensées :

$$(4) \qquad \frac{d\theta}{dv} = -\frac{l}{c_x} \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dv} = \frac{m_x}{(u' - u)\, c_x} \qquad (6)$$

qui résolvent immédiatement le problème de la détente adiabatique du mélange saturé. Entraîné inconsciemment par mon étude antérieure sur la détermination expérimentale des points d'inversion de l'anhydride sulfureux [2], j'ai donné la discussion de la variation adiabatique du titre x d'un mélange saturé détendu ou comprimé dans le cas d'un corps présentant à l'état de vapeur saturée deux points d'inversion de la chaleur spécifique m'. Or ce cas n'est pas à lui seul le cas général.

J'ai, en effet, montré dans ma thèse, dès 1890 [3], qu'il était possible que certains corps eussent un point d'inversion double, et que d'autres n'eussent aucun point d'inversion. Je suis revenu sur cette

(1) Voir *J. de Phys.*, 4e série, t. VII, p. 618; août 1908.
(2) Voir *J. de Phys.*, 3e série, t. V, p. 381; 1896.
(3) Voir *J. de Phys.*, 2e série, t. IX, p. 449; 1890.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphystap:019090080088801

question dans mon mémoire *sur l'étude calorimétrique complète des liquides saturés* (1) pour établir, indépendamment de toute conception théorique et contrairement à une hypothèse de Ladislas Natanson, qu'il n'était pas possible d'admettre que les lois des états correspondants fussent applicables, en bloc, aux températures d'inversion. D'un autre côté, ce résultat a été obtenu dès janvier 1896 (2) par H. Kamerlingh Onnes en appliquant aux états correspondants le principe de la similitude en mécanique et développé plus tard dans un important mémoire sur les surfaces réduites de Gibbs (3) qu'il convient de joindre, ainsi que la *Communication* n° 23, à la bibliographie que j'ai donnée dans la première partie de cette étude.

Je me propose, dans ce qui suit, de compléter et même de rectifier légèrement la discussion du paragraphe 5 de la première partie de cette étude, de donner ensuite une indication rapide sur les corps qui présentent, suivant les cas, deux points d'inversion de la vapeur saturée, ou pas du tout, et enfin de reprendre l'étude de la détente adiabatique des mélanges et de leurs points d'inversion par une nouvelle méthode géométrique.

§ 2. — Le cas d'un point d'inversion double de m' est à peine différent du cas des deux points d'inversion distincts. Il me suffira, pour le traiter, de généraliser la construction employée pour la *fig.* 3 (voir § 4 de la première partie).

La *fig.* 1 parle d'elle-même. Pour $x \leqq 0{,}5$, il n'y a qu'un seul point d'inversion pour les mélanges. Pour $x > 0{,}5$, il y a deux points d'inversion, lesquels se confondent en un seul dans le cas de la vapeur saturée ($x = 1$).

Si on détend légèrement la vapeur saturée à la température du point double DE, il y a un faible abaissement de température, mais le titre ne change pas.

L'hypothèse qu'il n'y a pas de point d'inversion de m' donne une discussion plus intéressante, pour laquelle il suffit de regarder la *fig.* 2. Le cas $x \geqq 0{,}5$ ne change pas et continue à ne présenter qu'un seul point d'inversion, à cause de la persistance des proprié-

---

(1) *Annales de la Fac. des Sc. de Toulouse*, 1re série, t. X; 1896.

(2) *Verslagen der Afdeeling Natuurkunde der Kon. Akademie van Wetenschappen*, t. IV (1895-1896), traduit dans la *Communication* n° 23 du Laboratoire de Leyde.

(3) *Arch. Néerlandaises*, vol. jubilaire du professeur Lorentz, 2e série, t. V, p. 665, et *Comm.* n° 66 du Laboratoire de Leyde, 1900.

tés de la courbe $\frac{m+m'}{2} = f(t)$, dont l'ordonnée limite $c_c - l_c \frac{\alpha}{\Delta^2}$, à la température critique, est essentiellement positive.

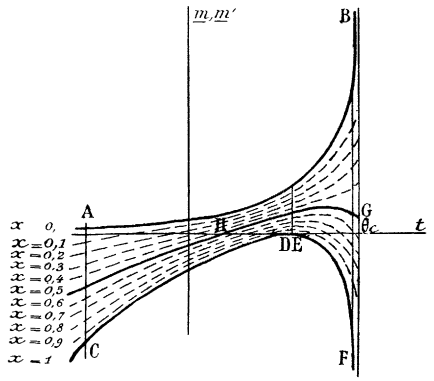

Fig. 1.

Le cas $x > 0{,}5$ se partage de lui-même en deux autres. Soit, en effet, y la valeur du titre pour laquelle la courbe $m_y = \psi(t)$ est tan-

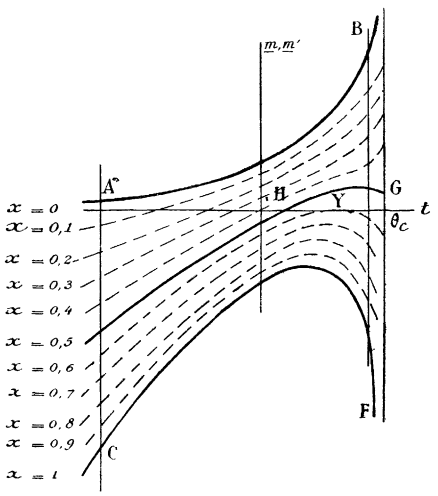

Fig. 2.

gente à l'axe des abscisses [1], reproduisant ainsi *pour un mélange* le cas du point d'inversion double étudié précédemment.

[1] Dans la *fig.* 2, le cas se présente pour le titre $x = 0{,}6 = y$.

Pour x compris entre 0,5 et y, il y a deux points d'inversion θ'_x et θ''_x pour chaque mélange et la discussion se fait comme dans la première partie de cette étude.

Pour $x = y = 0{,}6$, on a un point d'inversion double.

Pour x compris entre $y = 0{,}6$ et 1, aucun mélange n'a de point d'inversion ; m_x est toujours négatif comme $\frac{dx}{dv}$, la détente se faisant toujours avec abaissement du titre.

Comment déterminer le titre y? Remarquons d'abord que la température du point de tangence Y de m'_y avec l'axe des abscisses est déterminée géométriquement par la condition que les tangentes aux points H et K des courbes $m = f(t)$, $m' = \varphi(t)$, points situés sur une même ordonnée, se coupent en un point M de l'axe des abscisses. Dès lors, la courbe $m'_y = \psi(t)$, qui passe par le point Y, admet nécessairement pour tangente en Y l'axe des abscisses, puisque toutes les tangentes concourent en M [1], et l'on a $y = \frac{HY}{HK}$.

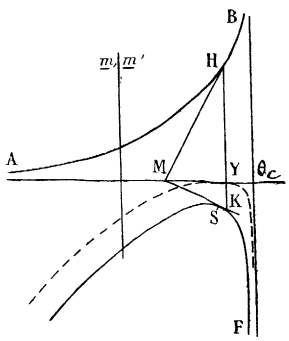

FIG. 3.

Ce qui précède exige que le coefficient angulaire en K soit négatif, c'est-à-dire que le point K soit compris entre la température critique et le sommet S de la courbe $m' = \varphi(t)$.

Pour terminer la discussion relative à la détente des mélanges saturés, il me suffira de faire deux remarques, dont la première se rapporte aux mélanges pour lesquels le titre est extrêmement voisin de

(1) Voir *J. de Phys.*, 3e série, t. VII, p. 405 ; 1898. — Toutes les courbes doivent avoir pour asymptote l'ordonnée critique, ce qui n'est figuré que d'une façon très imparfaite dans les *fig.* 1 et 2 en particulier.

zéro. *Quelque soit le nombre des points d'inversion de m'*, c'est-à-dire quel que soit le cas de figure que l'on considère, pour x suffisamment voisin de zéro, la courbe $m_x = f(t)$ reste toujours au-dessus de l'axe des abscisses, même à la température de solidification du liquide. *Pratiquement, il n'y a donc pas de point d'inversion pour ces mélanges très pauvres en vapeur saturée.*

La seconde remarque est relative à la première partie de ce travail, au paragraphe 6 de laquelle le lecteur est prié de bien vouloir se reporter. Il contient, en effet, quelques lignes relatives aux mélanges dont le titre x est compris entre 0,5 et des valeurs extrêmement voisines, mais un peu plus grandes, qui sont entièrement à supprimer, car les mélanges pour lesquels on a $x > 0,5$ ont toujours deux points d'inversion, que x soit de 0,5 ou voisin de 1.

§ 3. — On peut se demander maintenant quels sont les corps qui admettent deux points d'inversion de la chaleur spécifique de vapeur saturée et quels sont ceux qui n'en admettent aucun. La question revient à chercher quels sont les corps pour lesquels *le premier point d'inversion* θ' existe ou n'existe pas ; en effet, si θ' existe, *le second point d'inversion* θ'' existe nécessairement, et si θ' n'existe pas, θ'' n'existe pas non plus. L'avantage de cette manière de poser la question provient de ce que, la plupart du temps, la *valeur réduite* de la température du premier point d'inversion est inférieure à 0,75, c'est-à-dire correspond à une pression de la vapeur saturée de quelques atmosphères seulement, auquel cas on peut admettre que la vapeur saturée suit grossièrement les lois des gaz parfaits. La conclusion de tout ceci est la possibilité de traiter d'une façon tout à fait simple la question posée au début de ce paragraphe.

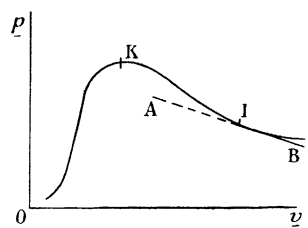

FIG. 4.

Considérons la courbe de saturation d'un corps tracée dans le plan des pv et l'adiabatique AB intérieure à la courbe de saturation et tangente en I à la branche vapeur; I est le premier point d'inversion.

Il suffit donc d'exprimer que l'adiabatique est l'isotherme d'un gaz parfait (en tant que représentant pour les grands volumes la branche de vapeur de la courbe de saturation) sont tangentes. Or les équations de l'isotherme et de l'adiabatique s'écrivent :

$$(1) \qquad pv = R\theta, \qquad pv^{\gamma} = C^{te}, \qquad \left(\gamma = \frac{C}{c}\right), \qquad (2)$$

ou, avec la notation des états correspondants [1] :

$$(1)' \qquad \pi\omega = \frac{8}{3}\tau, \qquad \pi\omega^{\gamma} = C^{te}. \qquad (2)'$$

Nous aurons, en introduisant les dérivées logarithmiques, les équations simultanées :

$$(1)' \qquad \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\omega}{\omega} = \frac{d\tau}{\tau}, \qquad \frac{d\pi}{\pi} + \gamma\frac{d\omega}{\omega} = 0, \qquad (2)''$$

d'où enfin

$$(3) \qquad (\gamma - 1)\frac{d\omega}{\omega} + \frac{d\tau}{\tau} = 0 \text{ [2]}.$$

On trouve ainsi très simplement une condition qui, jointe à (1)' et à la relation [3],

$$(4) \qquad -\mathcal{L}\pi = 3{,}4\,\frac{1-\tau}{\tau},$$

conduit, comme H. Kamerlingh Onnes l'a montré, à la solution approchée :

$$(5) \qquad \tau = 3{,}4\,\frac{\gamma - 1}{\gamma}.$$

τ, étant la température réduite de la vapeur saturée, est nécessairement inférieure à 1, d'où la condition évidente :

$$3{,}4\,\frac{\gamma-1}{\gamma} \leqq 1 \qquad \text{ou} \qquad \gamma \leqq \frac{3{,}4}{2{,}4} \qquad \text{ou} \qquad \gamma \leqq 1{,}417.$$

Pour que la température réduite du premier point d'inversion des-

(1) En posant

$$p = \pi p_c, \qquad v = \omega v_c, \qquad \theta = \tau\theta_c,$$

p_c, v_c, θ_c sont les constantes critiques et π, ω, τ les *grandeurs réduites*.

(2) H. Kamerlingh Onnes, *Arch. Néerlandaises*, 2e série, t. V, p. 676.

(3) Indiquée par H. Kamerlingh Onnes pour représenter la pression de vapeur saturée en fonction de la température dans le cas d'un corps qui suit l'isotherme de Van der Waals.

cende au-dessous de $\tau = 0{,}75$, par exemple, il faut :

$$3{,}4\,\frac{\gamma - 1}{\gamma} \leqq 0{,}75 \qquad \text{ou} \qquad \gamma < \frac{3{,}4}{2{,}65} \qquad \text{ou} \qquad \gamma \leqq 1{,}302.$$

Ce n'est pas le lieu de refaire ici une discussion qui a été très bien faite par H. Kamerlingh Onnes et qui montre que les corps dénués de points d'inversion de m' sont ceux pour lesquels le rapport $\gamma = \frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques est très grand ($\gamma > 1{,}42$ environ).

Au contraire, les corps pour lesquels γ est petit présentent le premier point d'inversion à très basse température et par suite ont deux points d'inversion qui sont d'autant plus séparés que γ est plus voisin de 1.

En d'autres termes, les corps dénués de point d'inversion de m' sont des corps dont la molécule contient un nombre d'atomes égal à 1 ou à 2 au plus.

Les corps à deux points d'inversion contiennent en général dans leur molécule un nombre d'atomes plus considérable, et plus ce nombre est grand, plus s'abaisse la température réduite du premier point d'inversion.

§ 4. — A propos de la question posée et traitée au paragraphe précédent, on doit faire une remarque d'un caractère général. La relation (1)'

$$(1)' \qquad \pi\omega^{\gamma} = C^{te}$$

montre que l'équation réduite de l'adiabatique d'un gaz parfait renferme, à côté des grandeurs réduites π et ω, la constante *spécifique* $\gamma = \frac{C}{c}$. Cela prouve que, même pour les gaz parfaits, les lois des états correspondants ne s'appliquent aux adiabatiques que dans des *groupes* caractérisés par une valeur constante de γ et, par conséquent, sensiblement caractérisés par un même nombre d'atomes dans la molécule.

Pour les gaz parfaits monoatomiques, $\gamma = \frac{5}{3}$; le groupe de ces gaz parfaits est très homogène et les adiabatiques satisfont à la loi des états correspondants.

Pour les gaz parfaits diatomiques, γ est voisin de 1,41 ; mais il y a déjà un peu de flottement dans la valeur de γ et les adiabatiques sont

déjà un peu moins comparables entre elles au point de vue des états correspondants. Pour les gaz contenant un nombre d'atomes beaucoup plus grand que deux, les choses sont plus compliquées, mais l'observation précédente demeure dans ses grands traits.

Rappelons que H. Kamerlingh Onnes a démontré [1] que, pour les substances normales ayant le même nombre de degrés de liberté (le même nombre d'atomes) dans la molécule, les états correspondants de Van der Waals sont aussi correspondants au point de vue thermodynamique. Il s'ensuit qu'une classification des corps dans des groupes possédant le même nombre d'atomes dans la molécule est tout indiquée.

Pour atteindre la variation adiabatique dans le cas général, il est commode de chercher l'expression générale de l'entropie d'un gaz et d'égaler à zéro sa différentielle. Or, Riecke [2] dès 1894 et, après lui, H. Kamerlingh Onnes [3] ont mis cette expression sous une forme analogue à (1)' que l'on peut retrouver ainsi :

$$dS = \frac{dQ}{\theta} = c\,\frac{d\theta}{\theta} + \frac{l}{\theta}\,dv = c\,\frac{d\theta}{\theta} + A\,\frac{\partial p}{\partial \theta}\,dv \qquad \left(l = A\theta\,\frac{\partial p}{\partial \theta}\right).$$

Admettons la formule de Van der Waals :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \qquad \frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{R}{v-b}, \qquad \text{d'où} \qquad dS = c\,\frac{d\theta}{\theta} + AR\,\frac{dv}{v-b}$$

d'où, en considérant c comme une constante :

$$\begin{aligned} S &= c\mathcal{L}\theta + AR\mathcal{L}(v-b) + C^{te}, \\ S_c &= c\mathcal{L}\theta_c + AR\mathcal{L}(v_c-b) + C^{te}. \\ \frac{S-S_c}{AR} &= \frac{c}{AR}\,\mathcal{L}\,\frac{\theta}{\theta_c} + \mathcal{L}\,\frac{v-b}{v_c-b}. \end{aligned}$$

Rappelons-nous maintenant que $C - c = AR$, $v_c = 3b$, et introduisons les grandeurs réduites : il vient :

$$\eta = \frac{S-S_c}{AR} = \frac{1}{\gamma-1}\,\mathcal{L}\tau + \mathcal{L}\,\frac{3\omega-1}{2}.$$

On mettrait, sans plus de difficulté, sous une forme analogue, l'expression de l'énergie interne.

---

(1) H. Kamerlingh Onnes, *Comm. du Lab. de Leyde*, n° 23.

(2) Ed. Riecke, *Wied. Ann.*, t. LIII, p. 379; 1894.

(3) H. Kamerlingh Onnes, *Arch. Néerl.*, vol. jubilaire de Lorentz, 2e série, t. V, p. 665, et *Communication du Lab. de Leyde*, n° 66; 1900.

On voit donc que, partout où interviennent les adiabatiques, les lois des états correspondants ne s'appliquent pas en bloc, mais uniquement dans l'intérieur de groupes caractérisés par une valeur constante de $\gamma = \frac{C}{c}$. Cette idée est d'ailleurs exprimée à plusieurs reprises dans la *Thermodynamique* de Van der Waals.

§ 5. — Dans ce qui précède, nous avons d'abord accepté comme un fait d'observation le déplacement des points d'inversion de m' ; puis, grâce aux propriétés des adiabatiques, nous avons vu comment H. Kamerlingh Onnes expliquait le déplacement du premier point d'inversion.

Géométriquement, si l'on considère la *fig.* 3 de la première partie de cette étude et les *fig.* 1 et 2 de cette seconde partie, tout s'explique par le glissement de l'*ensemble* des courbes $m = f(t)$, $m' = \varphi(t)$ parallèlement à l'axe des ordonnées, la figure étant la plus basse possible pour les corps monoatomiques, la plus élevée possible pour les corps à molécule très compliquée pour lesquels le rapport $\gamma = \frac{C}{c}$ est très voisin de 1.

Considérons la *fig.* 5, qui représente les courbes en question en fonction de la température réduite τ.

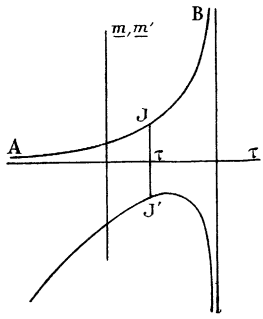

Fig. 5.

A la température absolue θ, on a :

$$JJ' = m - m' = \frac{L}{\theta} - \frac{dL}{d\theta} = -\theta \frac{d}{d\theta}\left(\frac{L}{\theta}\right).$$

Introduisons les quantités réduites :

$$\frac{L}{\theta} = A(u' - u)\frac{dp}{d\theta} = A(\omega' - \omega)v_c \cdot \frac{p_c}{\theta_c}\frac{d\pi}{d\tau}.$$

Comme $\frac{p_c v_c}{\theta_c} = \frac{3}{8}$ R, il s'ensuit :

$$\frac{L}{\theta} = A \frac{p_c v_c}{\theta_c} \cdot (\omega' - \omega) \frac{d\pi}{d\tau} = \frac{3}{8} AR \,.\, (\omega' - \omega) \frac{d\pi}{d\tau}.$$

On voit donc que $\frac{L}{\theta}$ est le produit de la fonction réduite $(\omega' - \omega) \frac{d\pi}{d\tau}$ par $\frac{3}{8}$ AR qui varie avec le poids moléculaire M du corps étudié ; si, au contraire, on s'astreint à ne considérer que la chaleur de vaporisation moléculaire ML = L', alors le produit MR est une constante que l'on sait être voisine de 2, et le quotient $\frac{L'}{\theta}$ est le même pour tous les corps des températures correspondantes. $\frac{dL'}{d\theta}$, ayant les mêmes dimensions que $\frac{L'}{\theta}$, a également la même valeur à température correspondante, ce qui veut dire que les courbes $L' = \psi(\theta)$ construites pour les différents corps et ramenées sur un même graphique sont homothétiques par rapport à l'origine des coordonnées de ce graphique, les points K, K', K'', dont les températures sont correspondantes ayant leurs tangentes parallèles et se trouvant sur un même rayon vecteur OKK'K''...

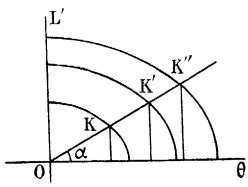

FIG. 6.

Cela étant, il faut admettre que les courbes de la *fig.* 5 représentent les chaleurs spécifiques moléculaires du liquide et de la vapeur saturée et que l'axe des abscisses représente des températures réduites.

Dans ces conditions, l'asymptote critique sera la même pour toutes les courbes. D'autre part :

$$JJ' = -\tau \frac{d}{d\tau}\left(\frac{L}{\theta}\right) = -\tau \frac{d}{d\tau}(\text{tang}\,\alpha).$$

Cela veut dire que JJ' est uniquement fonction des quantités

réduites. Lorsque τ croît de $\frac{1}{2}$ à 1 [1] le produit passe par un minimum pour lequel les tangentes en J et en J′ sont parallèles ; il en est alors de même pour tous les mélanges dont le titre varie de 0 à 1, en vertu de la propriété des tangentes rappelée à la page 891 de ce mémoire.

Ainsi les deux courbes de la *fig.* 5 rapportées à la molécule et à la température réduite sont, pour ainsi dire, rivées l'une à l'autre ; si l'une vient à glisser le long de son asymptote, ce qui fournit tous les cas de figure que l'on a eu à considérer dans les deux parties de ce travail, l'autre doit suivre. Or, si l'une ou l'autre des chaleurs spécifiques moléculaires Mm ou Mm' suivait rigoureusement les lois des états correspondants, les deux courbes de la *fig.* 5 seraient fixes et avec elles les valeurs réduites des points d'inversion de m', ce qui est contraire à l'expérience ; on ne peut donc pas admettre que les chaleurs spécifiques moléculaires Mm et Mm' suivent en bloc les lois des états correspondants.

Or on a :

$$m = c_0 + l\frac{du}{d\theta}, \qquad m' = c_1 + l\frac{du'}{d\theta},$$

c_0 et c_1 étant les chaleurs spécifiques à volume constant du liquide et de la vapeur saturée.

Introduisons les grandeurs critiques, il vient :

$$m = c_0 + \mathrm{A}\theta\frac{\partial p}{\partial\theta}\frac{du}{d\theta} = c_0 + \mathrm{A}\frac{p_c v_c}{\theta_c}\tau\frac{d\pi}{d\tau}\frac{d\omega}{d\tau}$$
$$m' = c_1 + \mathrm{A}\theta\frac{\partial p}{\partial\theta}\frac{du'}{d\theta} = c_1 + \mathrm{A}\frac{p_c v_c}{\theta_c}\tau\frac{d\pi}{d\tau}\frac{d\omega'}{d\tau}$$

d'où :

$$\mathrm{M}m = \mathrm{M}c_0 + \frac{3}{8}\mathrm{A}(\mathrm{MR})\tau\frac{d\pi}{d\tau}\frac{d\omega}{d\tau}, \qquad \mathrm{M}m' = \mathrm{M}c_1 + \frac{3}{8}\mathrm{A}(\mathrm{MR})\tau\frac{d\pi}{d\tau}\frac{d\omega'}{d\tau}.$$

Les équations auxquelles on arrive montrent que les chaleurs spécifiques moléculaires Mm et Mm' se partagent en deux parties, dont l'une, celle qui correspond au travail extérieur, obéit aux états correspondants, l'autre partie étant la chaleur spécifique moléculaire à volume constant dont mes expériences sur l'anhydride sulfureux

---

[1] $\frac{1}{2}$ est en général la limite inférieure réduite du domaine de l'état liquide.

ont donné la variation avec la température, représentée par la *fig.* 7 [1], qui montre que c_0 et c_1 (ou Mc_0 et Mc_1), toujours positifs, ont une limite finie commune à la température critique, ce qui est d'accord avec l'hypothèse de Raveau.

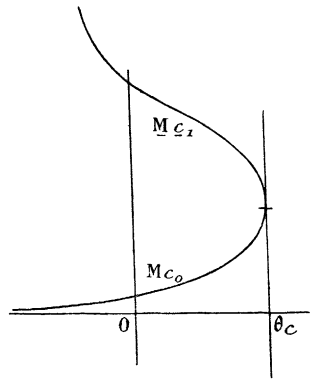

FIG. 7.

Il suit de là que les quantités Mc_0 et Mc_1 ne doivent pas obéir en bloc aux lois des états correspondants, mais seulement à l'intérieur de groupes définis par la constance de $\gamma = \frac{C}{c}$. L'expérience est trop peu avancée relativement à la connaissance de c_0 et de c_1 pour vérifier ce dernier point.

§ 6. — Lorsque j'ai rédigé la première partie de ce travail, j'avais surtout en vue de n'introduire dans les formules (4) et (5), qui donnent la solution complète de la question, que des fonctions telles que l, $u' - u$, c_x, m_x — d'un signe toujours bien déterminé et dérivant de l'expérience directe par des opérations arithmétiques très simples.

Dans cet ordre d'idées, je devais considérer une modification adiabatique comme n'étant pas réalisable par l'*expérience directe*, et la solution du problème posé par l'intersection des adiabatiques intérieures à la courbe de saturation avec les courbes de titre constant (méthode de Raveau) comme n'étant pas dans la forme désirée.

Il n'est que juste de remarquer que, si les adiabatiques ne sont pas connues en tant que résultat de l'*expérience directe*, elles peuvent résulter *indirectement* de l'expérience par une voie plus ou moins com-

(1) Voir *J. de Phys.*, 3e série, t. VII, p. 400; 1898.

pliquée. Le point de vue simpliste développé dans le paragraphe 8 de la première partie doit alors être complètement abandonné ainsi que la critique qu'il conduisait à faire à la méthode de Raveau.

Les résultats auxquels j'ai été conduit touchant les points d'inversion des mélanges saturés et la variation du titre de la détente adiabatique de ces mélanges peuvent être retrouvés à l'aide d'une autre méthode géométrique.

Imaginons la surface de Gibbs, relative à l'unité de masse d'un corps pur, dont les coordonnées sont le volume v, l'entropie S et l'énergie intérieure U. Dans la région des phases coexistantes, cette surface présente un *pli;* les points de contact d'un plan tangent à cette surface en deux points des bords du pli déterminent les phases coexistantes à la température absolue θ. Le lieu de ces points de contact est une ligne (*connode*) dont les deux branches se raccordent au point critique ; la forme de la projection de cette connode sur le plan des (S, v), dont j'aurai besoin dans ce qui suit, peut être considérée comme connue dans ses grands traits, grâce aux travaux de H. Kamerlingh Onnes [1].

Si, au lieu de considérer une phase pure (liquide ou vapeur saturée), on considère un mélange de titre x, à cause des propriétés additives de S et de U, les mélanges correspondant aux différentes valeurs de x, à une température donnée, seront représentés par les points de la droite MM,′ qui joint les points de contact M et M′ du plan bitangent à la surface de Gibbs pour la température en question. Si l'on partage MM′ en dix parties égales, les points obtenus représentent respectivement les mélanges dont les titres suivent :

0 (liquide) — 0,1 — 0,2 — 0,3 — 0,4 — 0,5 — 0,6
— 0,7 — 0,8 — 0,9 — 1 (vapeur saturée).

Cette propriété se conservera évidemment dans toutes les projections planes.

Considérons maintenant la projection sur le plan des (S, v) ; elle a, suivant les corps, trois formes différentes. La *fig.* 8 donne la forme de la connode dans le cas de la *fig.* 3 de la première partie de ce travail. L'axe des abscisses (entropie nulle) nous est indifférent ; me-

---

(1) H. Kamerlingh Onnes, *Comm. du Lab. de Leyde*, n° 65 ; et *Arch. Néerlandaise*, vol. de Lorentz ; 1900.

nons sa parallèle passant par le point C, sommet de la connode, c'est-à-dire le point critique.

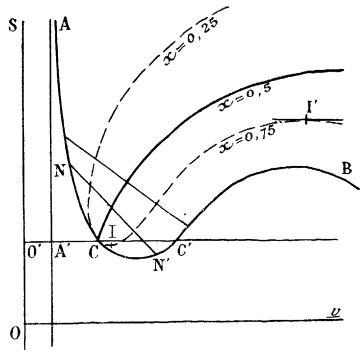

FIG. 8.

En C, le coefficient angulaire de la tangente est *négatif*. La branche CA, relative au liquide, a pour asymptote la parallèle AA' à OS, pour laquelle on a sensiblement :

$$O'A' = \frac{1}{3}\, O'C.$$

CB est la branche relative à la vapeur saturée ; elle a ici une forme telle qu'elle coupe en trois points la parallèle O'C à l'axe des abscisses, la partie infinie de cette branche ayant une allure parabolique. Il s'ensuit que la branche CB admet en deux points une tangente horizontale (parallèle à O), tandis que CA n'en admet aucune.

Les couples de points N, N', projections des points de contact M, M' (dans l'espace) du plan bitangent à la surface de Gibbs, sont réunis par des droites partagées en quatre parties égales : les lieux de ces points de division sont les courbes de titre constant (*isopsychres*) relatives à $x = 0{,}25$, $x = 0{,}5$, $x = 0{,}75$. Sauf l'isopsychre $x = 0{,}5$, qui rencontre la connode sous un angle fini, toutes les autres admettent au point C la même tangente que la connode.

Une droite parallèle à l'axe des abscisses représente une modification à entropie constante, donc une modification adiabatique. D'autre part, soit une isopsychre de titre x et un point I de cette isopsychre pour lequel la tangente est horizontale. En ce point, une modification adiabatique infiniment petite ne modifie pas le titre du mélange ; on est donc à un point d'inversion. *La recherche des points*

d'inversion des mélanges saturés se ramène ainsi à la recherche des points des isopsychres pour lesquels la tangente est horizontale.

Nous savons qu'il ne saurait y en avoir pour le liquide et qu'il y en a deux pour la vapeur saturée dans le cas de la *fig.* 8.

Étudions de près le cas des mélanges. Les isopsychres relatives à des valeurs de x voisines de zéro restent voisines de CA ; le coefficient angulaire de leur tangente, quel que soit son signe, reste toujours grand en valeur absolue ; comme les courbes sont limitées à la partie supérieure de la figure par le phénomène de la solidification du liquide, il en résulte que les mélanges en question ne peuvent pas présenter de point d'inversion.

Pour les valeurs de x inférieures ou égales à 0,5, mais pas trop petites, le coefficient angulaire, d'abord négatif, devient positif, puis nul et de nouveau négatif. Il y a donc un point d'inversion, et un seul correspondant à des valeurs du volume et de l'entropie d'autant plus grandes que x est plus petit.

Le cas de $x > 0,5$ est très différent du précédent parce que les isopsychres coupent cette fois-ci en trois points la parallèle à Ov menée par le point C, l'un de ces points d'intersection étant voisin du point C tandis que l'autre en est très éloigné. Dès lors il y a, sur chaque isopsychre, deux points I et I′ où la tangente est horizontale, d'où, par suite, deux points d'inversion ; l'un d'eux correspond à un volume du mélange voisin du volume critique, l'autre à un volume beaucoup plus grand ; il y a donc un point d'inversion voisin de la température critique et un point d'inversion beaucoup plus éloigné de cette température.

Cette recherche des points d'inversion des mélanges nous ayant amenés à préciser la forme générale des isopsychres, la discussion géométrique de la détente adiabatique des fluides saturés devient d'une simplicité extrême.

En effet, soit J et J′ les points de CB pour lesquels la tangente est horizontale ; menons les tangentes à CB en J et J′. Ou bien la parallèle à Ov, qui définit la détente adiabatique des mélanges saturés, est au-dessus de la tangente en J, ou elle est intermédiaire entre cette tangente et la droite O′C, ou elle est située entre O′C et la tangente en J′.

Plaçons-nous dans le premier cas : la parallèle PP′ à v, qui définit l'entropie constante avec laquelle s'effectue la détente adiabatique, est au-dessus de JJ_1.

Dans ces conditions, il y a une isopsychre et une seule tangente à PP′ au point I ; soit z le titre de cette isopsychre. Si l'on effectue la détente à partir du liquide saturé, on voit sur la *fig.* 9 que, le volume augmentant d'une façon continue depuis le volume spécifique du liquide en D jusqu'au volume correspondant au point I, le titre va constamment en augmentant depuis zéro jusqu'à z ; puis, le volume continuant à augmenter indéfiniment, le titre diminue constamment à partir de z.

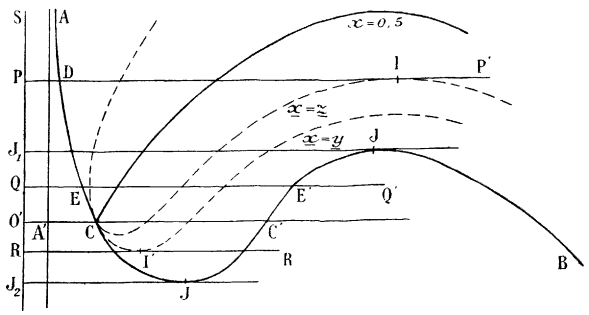

Fig. 9.

Lorsque la détente s'effectue suivant la tangente JJ_1, le titre va d'abord de 0 à 1, puis diminue à partir de 1 d'une façon constante. Le cas est donc identique au cas précédent, à cela près que $z = 1$.

Supposons maintenant une parallèle QQ′ à Ox intermédiaire entre JJ_1 et O′C ; dès lors, quand on va de E en E′, le titre va constamment en croissant de 0 à 1 sans passer deux fois par la même valeur.

Un cas particulier intéressant est celui pour lequel QQ′ est très voisin de CC′. On voit alors qu'une détente adiabatique très faible à partir d'un liquide saturé dont la température est très peu inférieure à la température critique amène le titre du mélange au voisinage de 0,5, c'est-à-dire le partage du système en deux masses sensiblement égales, l'une liquide, l'autre gazeuse. Si la détente continue, le titre croît constamment des environs de 0,5 à 1.

Si la détente s'effectue suivant la droite O′C elle-même, la détente commence à partir de l'état critique ; si l'augmentation de volume est infiniment faible, le titre est égal à $0,5 + \varepsilon$, ε étant une quantité positive extrêmement petite ; si la détente continue à se produire, le titre augmente constamment de $0,5 + \varepsilon$ à 1, lorsque le point figuratif se déplace de C en C′.

Supposons enfin le dernier cas, celui dans lequel la parallèle RR′ est intermédiaire entre O′C et J_2J'. Il y a alors une isopsychre et une seule tangente à RR′ en I′; soit y le titre de cette isopsychre. Dans ce cas, la détente commence à partir de la vapeur saturée, c'est-à-dire avec le titre 1; lorsque le volume augmente à partir de la vapeur saturée, le titre diminue jusqu'à y, après quoi il croît de nouveau jusqu'à 1.

§ 7. — Nous avons étudié dans le paragraphe précédent ce qui se passe quand la chaleur spécifique de vapeur saturée présente deux points d'inversion.

Considérons maintenant le cas de transition et tout à fait exceptionnel pour lequel il y a un point d'inversion double de la vapeur saturée; alors la branche CB de la connode présente un point d'inflexion JJ′ à tangente horizontale.

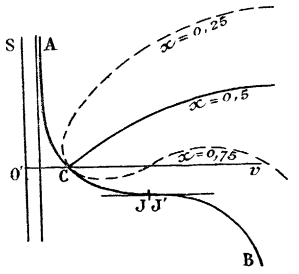

Fig. 10.

Pour la recherche des points d'inversion, on est amené à une discussion absolument identique à celle du cas précédent. Pour x très voisin de zéro, il n'y a pas de point d'inversion. Pour x compris entre une limite voisine de zéro et 0,5, et pour cette dernière valeur elle-même, il y a un seul point d'inversion, car toutes les isopsychres ont une tangente horizontale et une seule. Pour $x > 0,5$, toutes les isopsychres admettent deux tangentes horizontales, et tous les mélanges ont deux points d'inversion qui tendent l'un vers l'autre à mesure que x tend vers 1.

La discussion de la détente adiabatique des mélanges saturés exige encore plusieurs cas. Lorsque la parallèle PP′ à Ov est au-dessus de O′C, il y a une isopsychre et une seule tangente à PP′ au point I; soit u le titre de cette isopsychre. La détente effectuée à partir du liquide donne un titre variant de zéro à u, puis diminuant

constamment à partir de u lorsque le volume devient infiniment grand.

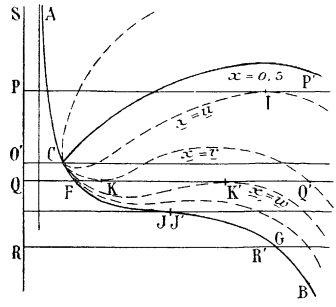

FIG. 11.

Lorsque la parallèle QQ′ est intermédiaire entre O′C et la tangente JJ′, il y a deux isopsychres tangentes à QQ′, l'une en un minimum de l'entropie (soit v son titre), l'autre en un maximum de l'entropie (soit w son titre). On a évidemment $v < w$. De la détente part de la vapeur saturée, lorsque le point figuratif va de F en K, le titre décroît constamment de 1 a v; puis, le volume continuant à augmenter de K en K, le titre croît de v à w, après quoi le titre diminue de nouveau constamment à partir de w.

Considérons enfin le cas de la parallèle RR′ située au-dessous de la tangente JJ′. Ici encore la détente, en G, part de la vapeur saturée, et, lorsqu'on augmente le volume indéfiniment, la droite RR′ rencontre des isopsychres dont les titres décroissent constamment de 1 à des valeurs faibles.

§ 8. — Considérons maintenant le cas extrême pour lequel il n'y a pas de point d'inversion de la chaleur spécifique de vapeur saturée. La branche CB de la connode a alors la forme représentée par la *fig.* 12.

Entre $x = 0$ et $x = 0,5$, les isopsychres ont les mêmes formes qu'aux paragraphes 6 et 7. Pour $x > 0,5$, on distingue deux familles d'isopsychres séparées par l'isopsychre $x = t$, qui admet en H un point d'inflexion à tangente horizontale. Pour x compris entre 0,5 et t, les isopsychres admettent deux tangentes horizontales, donc deux points d'inversion des mélanges saturés, lesquels se confondent en un seul pour $x = t$. Pour $x > t$, les isopsychres n'admettent plus de tangente horizontale, et les mélanges n'ont plus de point d'inversion.

Au point de vue de la détente adiabatique des mélanges saturés, il y a ici trois cas encore à distinguer.

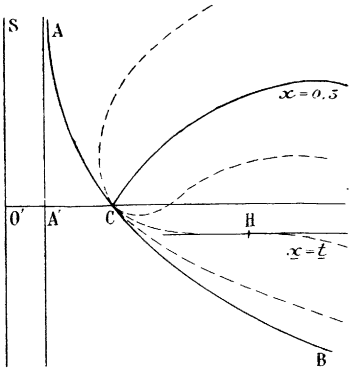

FIG. 12.

Dans le premier, la parallèle PP' à Ov est au-dessus de O'C. Alors elle est tangente en I à une seule isopsychre de titre $x = s$. Dès lors, quand on détend à partir du liquide, lorsque le point figuratif va de L en I, le titre augmente de zéro à s, après quoi le titre va constamment en diminuant à partir de s, lorsque le volume croît indéfiniment.

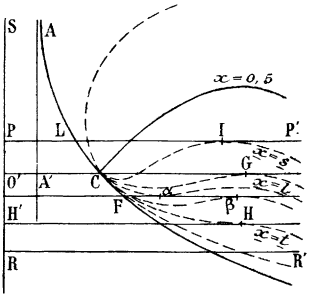

FIG. 13.

Considérons le cas particulier relatif à la parallèle O'C; il présente une singularité qui existerait encore dans le cas de transition du paragraphe 7. OC' est, en effet, tangent en G à l'isopsychre $x = l$. Dès lors, en C, la substance est à l'état critique : une augmentation de volume infiniment petite donne un titre égal à $0,5 + \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$ et

très petit) ; puis, la détente adiabatique continuant, le titre augmente de $0,5 + \varepsilon$ jusqu'à l, après quoi il diminue constamment, quand le volume augmente indéfiniment.

Supposons maintenant une parallèle QQ′ intermédiaire entre O′C et la tangente HH′ au point d'inflexion H. Ici QQ′ est tangent en α à l'isopsychre $x = x'$ en un minimum de l'entropie et en β à l'isopsychre $x = x''$ en un maximum de l'entropie, et l'on a $x'' > x'$. La détente commence en F avec la vapeur saturée et le titre 1 ; puis le point figuratif allant de F à α, le titre baisse de 1 à x' ; de α à β, le titre qui était passé par le minimum x' remonte jusqu'à un maximum x'' ; puis le volume augmentant indéfiniment, le titre décroît à partir du minimum x'' d'une façon constante. La différence $x'' - x'$ entre les titres du maximum et du minimum tend vers zéro à mesure que QQ′ tend vers la tangente HH′.

Le dernier cas à considérer est celui pour lequel la parallèle RR′ à O′C est située au-dessous de HH′. Dans ces conditions, la détente commence avec la vapeur saturée et le titre 1 ; lorsque le volume augmente indéfiniment, le titre diminue constamment à partir de l'unité.

Le cas particulier de la détente adiabatique se faisant suivant la droite HH′ n'est pas essentiellement distinct du cas général précédent. Seulement, tandis que le volume continue à augmenter, lorsque le point figuratif du mélange passe par la position H, le titre demeure très sensiblement constant et égal à t pour des valeurs assez différentes du volume. Ce temps d'arrêt n'empêche pas que, le volume augmentant indéfiniment, le titre ne baisse finalement au-dessous de t, en continuant à diminuer d'une façon constante.

Ce qui précède montrera, je l'espère, avec quelle extrême facilité la méthode géométrique considérée permet de résoudre les deux problèmes de la recherche des points d'inversion des mélanges saturés et de la variation du titre dans la détente adiabatique des mêmes mélanges.

Il est intéressant de remarquer que si la représentation des courbes $m_x = f(t)$ met de suite en évidence d'une façon saisissante les points d'inversion des mélanges, la forme de la connode et des isopsychres dans le plan des (S, v) permet de résoudre de la façon la plus immédiate les cas les plus variés de la détente adiabatique des mélanges saturés. Les deux méthodes se complètent l'une par l'autre et l'identité des résultats auxquels elles conduisent est une confirmation précieuse de l'exactitude des formes de courbes adoptées comme

résultant directement ou indirectement de l'expérience. La forme des courbes $m_x = f(t)$ détermine donc celle de la connode et de ses sopsychres dans le plan de (S,v), et réciproquement. De là des vérifications possibles particulièrement précieuses pour le physicien expérimentateur.