**CALCUL ÉLÉMENTAIRE DES VALEURS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES
D'UN LIQUIDE ET DE SA VAPEUR SATURÉE À LA TEMPÉRATURE CRITIQUE;**

Par M. H. MONNORY.

La chaleur spécifique d'un liquide au contact de sa vapeur et la chaleur spécifique de la vapeur saturée éprouvent, quand la température s'élève, des variations bien connues depuis les expériences de M. Mathias et les recherches théoriques de MM. Duhem et Raveau. On sait en particulier que les valeurs de ces chaleurs spécifiques tendent respectivement vers $+\infty$ et vers $-\infty$, si la température croît jusqu'au point critique.

On peut s'en rendre compte aisément par un raisonnement élémentaire; il suffit d'observer que, si la température s'élève, le volume d'une masse liquide augmente, tandis qu'au contraire on doit diminuer le volume d'une masse de vapeur pour la maintenir à la tension maxima. En d'autres termes, si l'on désigne par u et u' les volumes spécifiques d'un liquide et de sa vapeur, à la température t et sous la tension maxima correspondante p , on a :

$$\frac{du}{dt} > 0, \quad \frac{du'}{dt} < 0.$$

On peut d'ailleurs écrire :

$$\frac{du}{dt} = \frac{du}{dp} \frac{dp}{dt}, \quad \frac{du'}{dt} = \frac{du'}{dp} \frac{dp}{dt}.$$

Or, quand la température s'élève jusqu'au point critique, $\frac{dp}{dt}$ tend vers une valeur finie; au contraire, les valeurs absolues de $\frac{du}{dp}$ et de $\frac{du'}{dp}$ tendent vers l'infini, puisque la tangente au point critique à l'isotherme correspondante est parallèle à l'axe des volumes.

On a donc à la température critique :

$$(1) \quad \frac{du}{dt} = +\infty, \quad (2) \quad \frac{du'}{dt} = -\infty.$$

Supposons maintenant qu'on élève la température de l'unité de masse de la vapeur de t à $t + dt$, en portant sa pression à la nouvelle tension maxima $p + dp$. Son volume variera de la quantité négative

tive du' , et il faudra lui fournir la quantité de chaleur dQ' . Soit m' la chaleur spécifique de la vapeur saturée, à la température t ; on a :

$$dQ' = m'dt.$$

On sait d'ailleurs que l'on a également :

$$dQ' = c'dt + l'du',$$

c' désignant la chaleur spécifique à volume constant, et l' la chaleur latente de dilatation à la température t de la vapeur *sèche*. On peut supposer en effet que la vapeur est d'abord chauffée à volume constant de t à $t + dt$, puis comprimée à température constante jusqu'à la pression $p + dp$, et, pendant ces deux opérations, elle n'est pas saturante.

Pendant la compression à température constante, il se produit à la fois un travail interne qu'on peut représenter par la quantité de chaleur $l'du'$ (l' désignant la chaleur latente *interne* de dilatation), et un travail externe qui a pour expression pdu' . On a ainsi :

$$l'du' = \left(l'_1 + \frac{p}{E} \right) du'.$$

L'expression de dQ' devient finalement :

$$dQ' = m'dt = c'dt + \left(l'_1 + \frac{p}{E} \right) du',$$

et en divisant par dt :

$$(3) \quad m' = c' + \left(l'_1 + \frac{p}{E} \right) \frac{du'}{dt}.$$

Si l'on désigne par c la chaleur spécifique à volume constant, par l_1 la chaleur latente interne de dilatation du liquide à la température t , on aurait de même pour expression de la chaleur spécifique m du liquide au contact de sa vapeur, à la température t :

$$(4) \quad m = c + \left(l_1 + \frac{p}{E} \right) \frac{du}{dt}.$$

Considérons la dernière relation. Toutes les quantités qui figurent dans le second membre sont positives, et à la température critique :

$$\frac{du}{dt} = + \infty.$$

Donc la chaleur spécifique de la vapeur, en présence de sa vapeur, est certainement positive; finalement, qu'elle ne s'élève jusqu'au point critique.

Considérons enfin le second membre de la relation (3). Le premier terme, c' , est positif, ainsi que le premier facteur du deuxième terme; mais le dernier facteur $\frac{du'}{dt}$ est négatif et devient égal à $-\infty$ à la température critique.

Donc la chaleur spécifique de la vapeur saturée peut être négative ou positive tant que la température est éloignée du point critique, mais elle est nécessairement négative et tend vers $-\infty$ quand la température devient de plus en plus voisine de la vapeur critique.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DE LA VAPEUR D'EAU SATURÉE.

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est-elle toujours négative, ou présente-t-elle deux points d'inversion, comme celle de l'anhydride sulfureux?

On sait que la relation bien connue

$$m' = m + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \quad (4)$$

permet de calculer la chaleur spécifique d'une vapeur saturée quand on connaît la chaleur totale et la chaleur latente de vaporisation. Les valeurs de ces deux quantités ont été déterminées par Regnault jusqu'à la température de 193° (468° absolus). En tenant compte des résultats classiques des expériences de Regnault, la relation précédente devient :

$$(5) \quad m' = -\frac{800,8}{T} + 1,056 - 0,00002237T + 0,0000003T^2.$$

Si on regarde cette dernière équation comme exacte dans les limites des expériences de Regnault, il est facile de voir que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée reste constamment négative.

(1) On peut remarquer qu'à la température critique le second membre de cette relation prend la forme $(\infty - \infty)$, il ne peut donc pas faire connaître la valeur de m au point critique.

Traçons (fig. 1) la branche AB de la courbe représentée par cette équation, entre les limites précitées, les coordonnées du point extrême B étant $T = 468^\circ$ et $m = -0,695$, et menons la tangente à la courbe au point B. On peut connaître le coefficient angulaire de cette tangente, en prenant la dérivée du second membre de l'équation (5),

FIG. 1.

et calculer ensuite l'abscisse de son point de rencontre D avec l'axe OT. On trouve ainsi 655° . Cette valeur est supérieure à celle de la température critique absolue de l'eau, qui, d'après MM. Cailletet et Colardeau, est égale à 638° absolus. Soit C le point ayant pour abscisse cette température critique. La courbe représentant les valeurs m' est asymptote à la parallèle CC' menée par le point C à l'axe OM'; elle doit se trouver, d'ailleurs, tout entière au-dessous de la tangente BD. Elle ne peut donc pas rencontrer l'axe des températures, et sa forme doit être voisine de celle représentée par la figure.

On est ainsi conduit à regarder la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée comme constamment négative; elle passe par un maximum qui ne paraît pas être supérieur à $-0,30$.