UNE PROPRIÉTÉ DE LA CHALEUR DE VAPORISATION DES GAZ LIQUÉFIÉS ;

Par M. GERRIT BAKKER.

Dans un travail remarquable, M. Mathias a construit la courbe qui relie la chaleur de vaporisation r à la température T et trouvé, pour CO^2 et Az^2O , que la tangente à cette courbe (obtenue en prenant la température pour abscisse et la chaleur de vaporisation pour ordonnée) est, pour la température critique, perpendiculaire à l'axe des abscisses ; c'est-à-dire que l'on a, à cette température,

$$\frac{dr}{dT} = -\infty.$$

On peut prouver, de la manière suivante, que c'est là une propriété générale de la chaleur de vaporisation.

Soient s et σ les volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide, p la pression de la vapeur saturée, A l'inverse de l'équivalent mécanique de la calorie, on a :

$$(1) \quad AT \frac{dp}{dt} = \frac{r}{s - \sigma}.$$

A la température critique $s = \sigma$, $r = 0$, de sorte que le second membre de cette égalité se présente sous la forme illusoire $\frac{0}{0}$.

D'après le théorème de L'Hôpital, on doit avoir, à la température critique,

$$(2) \quad AT \frac{dp}{dt} = \frac{\frac{dr}{dT}}{\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT}}.$$

D'après la forme des isothermes, la tangente à la courbe des volumes spécifiques étant horizontale au point critique, on a $\frac{dp}{d\sigma} = \frac{dp}{ds} = 0$.

Au voisinage du point critique on a, ϵ et ϵ' étant de petites quantités positives,

$$\frac{dp}{d\sigma} = +\epsilon, \quad \frac{dp}{ds} = -\epsilon'.$$

On a évidemment:

$$\frac{dT}{d\sigma} = \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dp}{d\sigma}.$$

Au point critique $\frac{dT}{dp}$ a une valeur finie, $\frac{dp}{d\sigma} = +\epsilon$; donc :

$$\frac{dT}{d\sigma} = +\infty.$$

On trouverait de la même manière, au point critique,

$$\frac{ds}{dT} = -\infty.$$

Par suite, dans ces conditions,

$$\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT} = -\infty.$$

La fraction

$$\frac{\frac{dr}{dT}}{\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT}}$$

est finie au point critique en vertu de la relation (1), parce que $\frac{dp}{dT}$ est fini et positif; on doit donc avoir nécessairement dans ces conditions

$$\frac{dr}{dT} = -\infty.$$

C. Q. F. D.

Pour la chaleur de vaporisation interne ρ , qui est reliée à r par l'équation

$$\rho = r - Ap(s - \sigma),$$

la même propriété subsiste, car

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{dr}{dT} - Ap\left(\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT}\right) - A(s - \sigma)\frac{dp}{dT}.$$

Le dernier terme du second membre est nul au point critique. L'ensemble des deux autres peut s'écrire, en vertu de (2),

$$\frac{d\rho}{dT} = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\left(\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT}\right).$$

L'expression $T\frac{dp}{dT} - p$ étant essentiellement finie et positive (parce que l'accroissement relatif de pression est supérieur à l'accroissement relatif correspondant de la température), il s'ensuit qu'au point critique $\frac{d\rho}{dT}$ a pour limite $-\infty$.