



HAL
open science

Contribution à la théorie des gaz de J. Duclaux

Jean Jacques Moreau

► **To cite this version:**

Jean Jacques Moreau. Contribution à la théorie des gaz de J. Duclaux. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1963, 60, pp.1185-1186. 10.1051/jcp/1963601185 . hal-01740619

HAL Id: hal-01740619

<https://hal.science/hal-01740619>

Submitted on 22 Mar 2018

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.

SOMMAIRE

L'étude mathématique de la fonction

$$f(\lambda, h) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-h\lambda^n}$$

permet de préciser la structure des isothermes de la théorie de J. DUCLAUX, spécialement pour les états très condensés du gaz où le calcul numérique direct des séries est inabordable.

I. — Notations et définitions.

Nous reprenons les notations de l'article de M. DUCLAUX, inséré au présent numéro du Journal de Chimie Physique.

Si on pose $\lambda = C_1/D$ et

$$f(\lambda, h) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^h} \quad (1)$$

les séries de M. DUCLAUX ont les expressions

$$S_1 = Df(\lambda, h), \quad (2)$$

$$S_2 = Df(\lambda, h-1). \quad (3)$$

Si D et h dépendent seulement de la température, on a pour *représentation paramétrique d'une isotherme* (à un facteur près, x est le volume et y la pression) :

$$x - x_0 = \frac{D(V-b)}{1000} = \frac{1}{f(\lambda, h-1)}, \quad (4)$$

$$y = \frac{1000 P}{DRT} = f(\lambda, h). \quad (5)$$

L'étude qualitative et le calcul des isothermes découle alors de propriétés mathématiques de la fonction f que nous allons résumer, sans développer les démonstrations (*).

(*) Pour une étude mathématique plus complète de la fonction f , ainsi que pour les techniques de calcul numérique à employer lorsque λ est voisin de 1, on pourra se reporter à : A. ERDELYI. *Higher transcendental functions*, (McGraw-Hill, ed.), vol. I, pp. 27-31 ou à : C. TRUESDELL. *On a function which occurs in the theory of the structure of polymers*, *Annals of Math.* 46 (1945), pp. 144-157.

II. — Convergence de la série f ; variations.

Seules les valeurs positives de λ ont un intérêt physique; par contre, dans (3), $h-1$ prend, des valeurs négatives jusqu'à -1 et l'expression de dérivées $d^n y/dx^n$ invoquera des valeurs négatives encore plus basses du deuxième argument de f . On étudie donc f dans la bande E: $0 \leq \lambda \leq 1$ du plan des (λ, h) . On montre que la série f converge dans cette bande partout sauf sur la demi-droite $\lambda = 1, h \leq 1$. La fonction positive f ainsi définie est continue, croissante par rapport à λ , décroissante par rapport à h , nulle sur l'axe $\lambda = 0$. Pour $\lambda = 1, h > 1, f$ se réduit à la fonction de Riemann :

$$f(1, h) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^h} = \zeta(h).$$

dont on possède des tables (*). En chaque point de la demi-droite de divergence $\lambda = 1, h \leq 1$, la fonction f tend vers $+\infty$.

De tout cela résulte la forme des isothermes, décrites par M. Duclaux: courbe à deux branches infinies (asymptotes $y = 0$ et $x = x_0$) si $h \leq 1$, courbe à *point d'arrêt* si $h > 1$.

La fonction f admet pour dérivée partielle en λ :

$$f'_\lambda(\lambda, h) = \frac{1}{\lambda} f(\lambda, h-1) \quad (6)$$

en tout point de la bande E, sauf sur la demi-droite $\lambda = 1, h \leq 2$ où cette dérivée tend vers $+\infty$. On tire de (4) et (5) la *penche de l'isotherme* :

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{f'_\lambda(\lambda, h-1)}{f(\lambda, h-2)} \quad (7)$$

et, si besoin est, on exprime de même les dérivées d'ordre supérieur $d^n y/dx^n$.

III. — Valeurs entières de h .

Pour $h = 0$ la série (1) est une série géométrique, de somme

$$f(\lambda, 0) = \frac{\lambda}{1-\lambda}$$

et (6) fournit alors, par dérivation, les expressions exactes de f pour toutes les valeurs entières négatives de h ; de même, par intégration, on obtient

$$f(\lambda, 1) = -\text{Log}(1 - \lambda)$$

puis

$$f(\lambda, 2) = \int_0^\lambda \frac{-\text{Log}(1-u)}{u} du.$$

Cette dernière intégrale n'est pas élémentaire mais, en raison de l'importance du cas $h = 2$ signalons qu'une transformation facile donne

$$f(\lambda, 2) = \frac{\pi^2}{6} - \text{Log } \lambda \text{Log}(1 - \lambda) - f(1 - \lambda, 2).$$

Cette deuxième forme est précieuse pour le calcul numérique lorsque, λ étant voisin de 1, la série $f(\lambda, 2)$ converge lentement: en ce cas, en effet, c'est la série $f(1 - \lambda, 2)$ qui converge rapidement.

IV. — Représentation intégrale.

Nous montrons que, pour tout x réel positif, on a

$$f(\lambda, h) = \frac{1}{(\alpha - 1)!} \int_0^1 \frac{1}{u} (-\text{Log } u)^{\alpha-1} f(\lambda u, h - \alpha) du$$

La valeur numérique de $(\alpha - 1)! = \Gamma(\alpha)$ est à lire dans les tables (*) de la fonction eulérienne Γ . En prenant $\alpha = h$ (si $h > 0$) ou $\alpha = h + n$ (n entier positif tel que $h > -n$) on obtient des *représentations intégrales* utiles pour l'évaluation numérique de f lorsque λ est voisin de 1. On en tire notamment que si $p = 1 - \lambda$ est infiniment petit et si $h < 1$, la fonction f est un *infiniment grand équivalent* à $(-h)! p^{h-1}$.

V. — Étude des isothermes au voisinage du point d'arrêt.

La connaissance de la partie principale de f lorsque λ est voisin de 1 permet en premier lieu d'utiliser (7) pour déterminer la pente de la *tangente au point d'arrêt* d'une isotherme ($h > 1$); les résultats sont les suivants:

- pour $h > 3$: pente finie (négative)
- pour $3/2 < h < 3$: pente nulle
- pour $h = 3/2$: pente finie $dy/dx = -2\pi$
- pour $1 < h < 3/2$: pente infinie (tangente verticale).

(*) Cf. par exemple, JAHNKE-EMDE-LÖSCH. — *Tafeln Höherer Funktionen. Tables of higher functions* (Teubner, 1960), ou éditions plus anciennes des tables de JAHNKE-EMDE.

On voit que si $1 < h < 2$ l'étude mathématique ne concorde pas avec les conclusions que M. DUCLAUX tire d'une évaluation numérique directe des séries. On se l'explique lorsqu'on exprime *les dérivées secondes au point d'arrêt*. Donnons seulement les résultats de ce calcul pour $1 < h < 2$:

- pour $5/3 < h < 2$: $d^2y/dx^2 = 0$
- pour $3/2 < h < 5/3$: d^2y/dx^2 infini négatif
- pour $3/2 < h < 1$: d^2y/dx^2 infini positif.

Pour $h = 5/3$, la dérivée seconde au point d'arrêt a la valeur finie négative $-3 [(-2/3)!]^3$; nous n'avons pas de résultat pour $h = 3/2$.

On voit par là que, si $1 < h < 5/3$, la dérivée dy/dx varie très rapidement au voisinage du point d'arrêt, puisque la dérivée seconde est infinie. Or la sommation numérique des séries S_1 et S_2 n'est possible que si λ n'est pas trop voisin de 1; on comprend que l'extrapolation de M. DUCLAUX ait été incertaine dans ce cas.

VI. — Conclusion, caractérisation de l'isotherme critique.

La courbe $h = 2$ donne bien, comme le présuait M. DUCLAUX, une dérivée seconde nulle au point d'arrêt; en fait le calcul des dérivées de tous ordres en ce point est facile dans ce cas, en utilisant les résultats du paragraphe 3: *toutes ces dérivées successives sont nulles*, ce que confirme l'aspect très aplati de la courbe. Il y a de fortes raisons d'interpréter la courbe $h = 2$ comme isotherme critique, mais elles ne sont pas absolument impérieuses. Comme il est dit dans l'article de M. DUCLAUX, la loi de distribution des C_n exige une légère retouche pour rendre complètement compte du comportement du gaz au voisinage de l'état critique. A la rigueur, dans l'état actuel de la théorie, la courbe $h = 5/3$ qui est *la plus haute isotherme à présenter une tangente horizontale avec une dérivée seconde finie* pourrait aussi être interprétée comme critique. Avec les chiffres donnés par M. DUCLAUX, cela fournirait pour l'azote une température critique de 140° qui tombe, cette fois, en dessus de la valeur expérimentale 126°. Le fait que les diverses valeurs « quasi critiques » de l'actuelle théorie encadrent de la sorte la valeur expérimentale autorise un très bon pronostic pour l'avenir: si les efforts de M. DUCLAUX pour retoucher la loi des C_n parviennent à concentrer sur une seule isotherme les caractères critiques actuellement un peu diffus, il y a tout lieu d'espérer une prévision très correcte de la température critique expérimentale.