



**HAL**  
open science

## Sur la forme des courbes [voir pdf]

R. Loisy

► **To cite this version:**

R. Loisy. Sur la forme des courbes [voir pdf]. Journal de Physique et le Radium, 1951, 12 (7), pp.735-739. 10.1051/jphysrad:01951001207073500 . jpa-00234466

**HAL Id: jpa-00234466**

**<https://hal.science/jpa-00234466>**

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 FORME DES COURBES $-\left(\frac{1}{\frac{\partial \log p}{\partial v}}\right)_T = f(v)$

Par R. LOISY.

Laboratoire du magnétisme du C. N. R. S., Bellevue.

**Sommaire.** — Les courbes  $-\left(\frac{1}{\frac{\partial \log p}{\partial v}}\right)_T = f(v)$  ont des formes moins simples et plus variées qu'on ne pourrait le penser. Il se pourrait qu'on puisse tirer de leur tracé précis et détaillé des indications sur les variations de structure du fluide au cours de la compression.

Nous avons établi (1), pour les fluides sans moment dipolaire permanent, une équation approchée donnant, à la température critique, la variation de  $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{1}{\frac{\partial \log p}{\partial v}}\right)_T$  en fonction du volume.

Cette équation permet de vérifier que le facteur  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$  ( $P$  et  $V$ , pression et volume réduits) est, au point critique, sensiblement le même pour tous les fluides considérés. On trouve qu'il oscille autour de  $-2$ . On en déduit une relation entre les constantes critiques beaucoup plus exacte que celle de Van der Waals :  $\frac{p_c v_c M}{RT_c} = \frac{3}{8}$ .

D'autre part, la fonction  $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  a une signification physique précise. Elle représente le facteur d'action du système que constitue le fluide lorsqu'on le définit par les variables  $p$  et  $T$ . Elle est homogène à un volume et la fonction  $f(v) = \frac{-1}{\left(\frac{\partial \log p}{\partial v}\right)_T}$  indique comment ce volume varie avec celui du fluide.

Enfin, s'il existe un covolume  $b$ , on a

$$-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = (v - b) \varphi(v).$$

$\varphi(v)$  tend vers 1 pour  $v$  augmentant indéfiniment. Aux très hautes pressions, lorsque  $v$  tend vers  $b$ ,  $\varphi(v)$  tend vers une constante  $k$  et  $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  tend vers  $k(v - b)$ .

C'est-à-dire que, aux très basses et aux très hautes pressions,  $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  devrait tendre vers une droite et que ces deux droites devraient se couper au point  $v = b$ ,  $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = 0$ .

(1) Loisy R. — *J. de Chimie Physique*, 1950, 47, 8.

On peut donc espérer tirer des courbes

$$f(v) = -\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$$

des indications au sujet du covolume.

Pour toutes ces raisons, ces courbes semblent donc particulièrement intéressantes, et nous avons été amené à en tracer un certain nombre à partir des données expérimentales dont on dispose sur les isothermes de compressibilité.

Les résultats sont consignés dans le tableau et les graphiques (2) ci-après.

Les principales particularités de ces courbes sont les suivantes :

1° Pour les solides et les liquides étudiés :

a. Il semble qu'il existe, en général, pour

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$$

un maximum vers les très hautes pressions, maximum qui est parfois atteint;

b. Dans certains cas (courbes 24, fig. 2 et 25, fig. 3), la forme est encore plus compliquée;

c. Les changements d'états (2) paraissent souvent

(2) Pour des raisons de commodité dans le tracé des courbes, on a pris généralement des échelles différentes pour les abscisses et les ordonnées, bien que  $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$  et  $v$  soient mesurés avec les mêmes unités.

Les plus significatives de ces courbes sont seules reproduites ici. Pour le plus grand nombre d'entre elles, on s'est borné à indiquer dans le texte leurs principales caractéristiques.

(3) Lors des changements d'états (passages à pression constante d'un état 1 à un état 2)  $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$  est infini entre les volumes correspondant, à la même pression, aux états 1 et 2.  $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$  ne pouvant alors être figuré sur le graphique, on a réuni par un trait en pointillé les deux fractions de la courbe avant et après le changement d'état.

Nature du produit.	N° de la courbe	Pressions extrêmes.	Unite de volume	Bibliographie
Eau à 13°.....	(1)	1-1500 kg:cm <sup>2</sup>	{ Volume à la pression } atmosphérique }	[5]
Cadmium.....	2	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Soufre.....	3	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Nitrate d'ammonium.....	4	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Zinc.....	5	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Sodium.....	6	10 <sup>4</sup> 10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Nitrate de cæsium.....	7	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Rubidium.....	(8)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Calcium.....	(9)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Potassium.....	(10)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Lithium.....	(11)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Chlorure de cæsium.....	(12)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Bromate d'argent.....	(13)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Plomb.....	(14)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Bromure de thallium.....	(15)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[3]
Baryum.....	(16)	10 <sup>4</sup> 10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Indium.....	(17)	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Strontium.....	(18)	10 <sup>4</sup> 10 <sup>5</sup> »	»	[1]
Chloroforme.....	(19)	5.10 <sup>2</sup> 4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Bromure d'éthylène.....	(20)	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Caprylène.....	21	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
<i>n</i> heptane.....	22	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
<i>n</i> -amyléther.....	23	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Chlorure de méthylène.....	24	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Dipentène.....	(25)	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
<i>n</i> -Octane.....	(26)	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Cumène.....	(27)	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Chlorobenzène.....	(28)	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Cyclohexane.....	(29)	5.10 <sup>2</sup> -4.10 <sup>4</sup> »	»	[2]
Hydrogène, 30°.....	30	2.10 <sup>3</sup> -13.10 <sup>3</sup> kg:cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup> :g	[4]
Hydrogène, 65°.....	31	3.10 <sup>3</sup> -13.10 <sup>3</sup> »	»	[4]
Ammoniac, 30°.....	(32)	10 <sup>3</sup> -12.10 <sup>3</sup> »	»	[4]
Azote, 68°.....	(33)	2,5.10 <sup>3</sup> -15.10 <sup>3</sup> »	»	[4]
Argon, 55°.....	(34)	2.10 <sup>3</sup> -15.10 <sup>3</sup> »	»	[4]
Hélium, 65°.....	35	3.10 <sup>3</sup> -15.10 <sup>3</sup> »	»	[4]
Hydrogène, — 236°83 (température critique)...	(36)	{ 13,625 } atm 33,047 } Pression critique 12,800 atm }	Volume normal	[6]
Oxygène, — 116°99.....	(37)	{ 20,684 } atm 52,072 }	»	[8]
Azote — 144°46.....	38	{ 24,86 } atm 42,19 }	»	[7]
Cyclohexane, 300°6.....	(39)	{ 12 910 } mm Hg 79 660 }	cm <sup>3</sup> :g	[9]
Cyclohexane gaz, 180°27.....	(40)	{ 2 646 } mm Hg 7 313 }	»	[9]
Cyclohexane liquide, 180°27.....	(41)	{ 7 535 } mm Hg 69 465 }	»	[9]
	(42)	{ 3 435 } mm Hg 17 230 }	»	[9]
	(43)	{ 17 230 } mm Hg 30 700 }	»	[9]
Cyclohexane, 281°2 (température critique)....	(44)	{ 30 700 } mm Hg 31 180 } Pression critique 30 835 atm }	»	[9]
	(45)	{ 31 180 } mm Hg 79 270 }	»	[9]

Les numéros entre parenthèses sont ceux des courbes non reproduites dans cet article.

annoncés par un maximum de la courbe [courbes 22 et 24, fig. 2 par exemple (\*)].

2<sub>o</sub> En ce qui concerne les gaz étudiés :  
 a. H<sub>2</sub>(courbes 30 et 31, fig. 4) et NH<sub>3</sub> présentent, à des pressions très élevées, un minimum pour  $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$

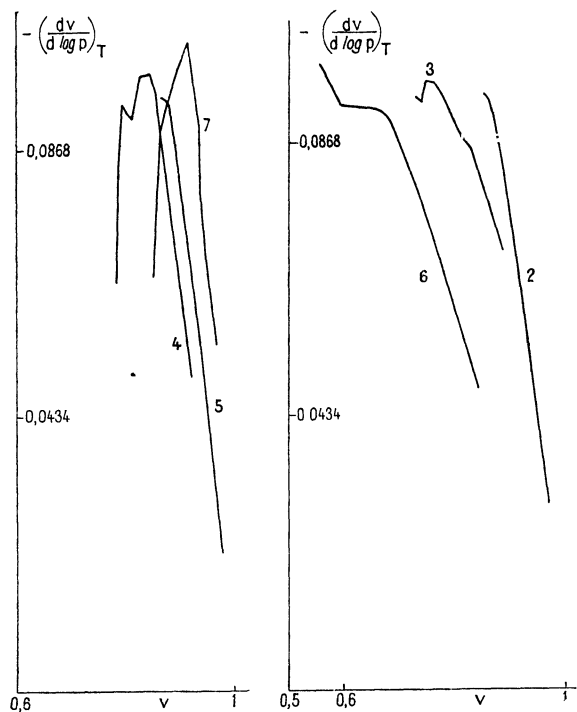


Fig. 1.

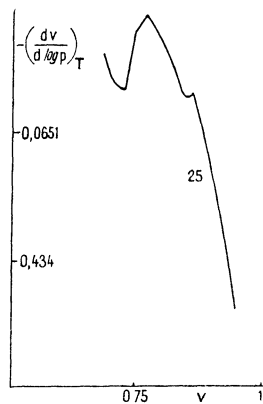


Fig. 3.

On constate également pour H<sub>2</sub> à la température critique un minimum à une pression qui n'est guère éloignée de la pression critique.

b. Pour N<sub>2</sub> un minimum paraît également s'amorcer aux très hautes pressions. Après ce minimum, aux pressions plus faibles, la courbe présente une partie à peu près rectiligne. La valeur de *b* calculée en prolongeant cette droite jusqu'à

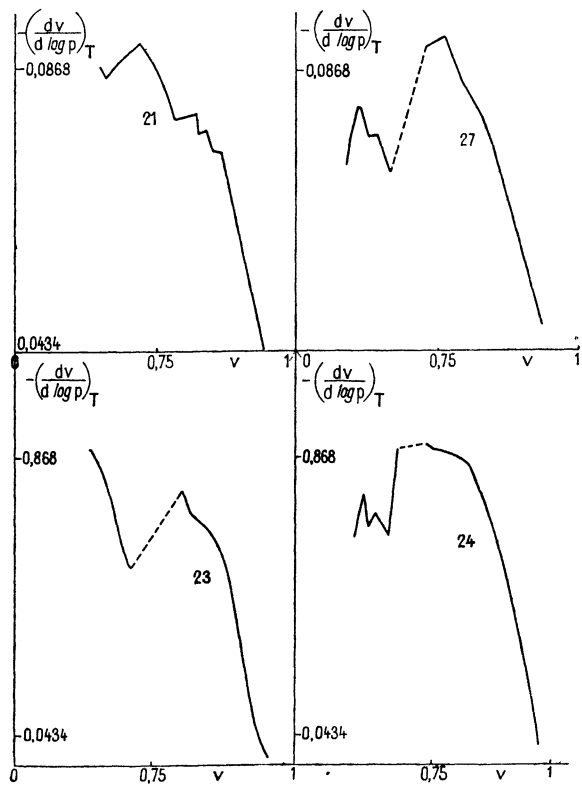


Fig. 2.

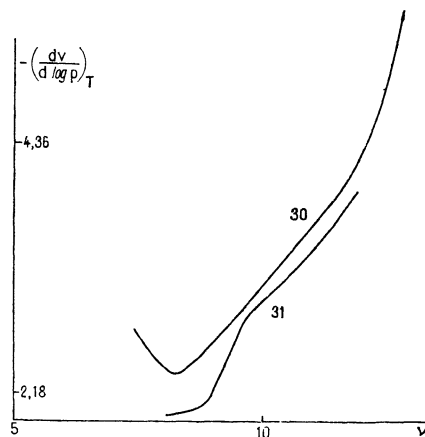


Fig. 4.

$-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = 0$  donne sensiblement la valeur de *b* calculée d'après la valeur de la polarisation aux basses pressions. Il en est de même pour l'hydrogène, quoique les courbes présentent bien moins nettement une partie rectiligne.

Par contre, dans le cas de l'hélium aux très hautes pressions, la courbe s'enroule nettement autour

(\*) Sur la figure 2 II<sup>o</sup>, lire 22 au lieu de 27.

d'une droite qui donne, pour  $b$ , quatre fois la valeur calculée d'après la polarisation (courbe 35, fig. 5). L'hélium et l'argon ne présentent pas de minimum.

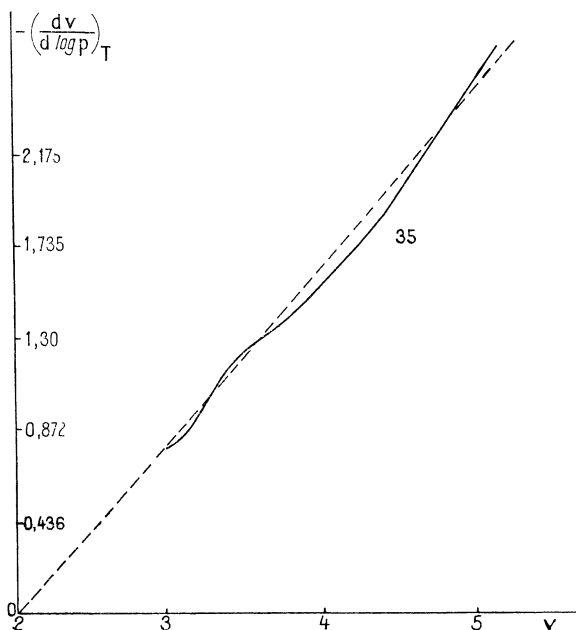


Fig. 5.

3° Particulièrement au voisinage du point critique on constate que les courbes présentent de nombreuses irrégularités.

Il semble que la théorie chimique des gaz <sup>(5)</sup>

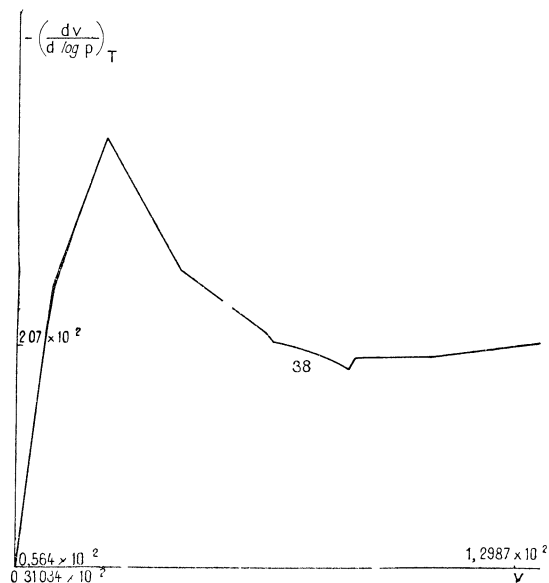


Fig. 6.

<sup>(5)</sup> Voir DUCLAUX, *J. Physique Rad.*, 1924, 5, 331. Divers développements ont été publiés dans des Mémoires ultérieurs.

serait particulièrement indiquée pour essayer d'interpréter les courbes  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T = f(v)$ .

On admet, en effet, dans cette théorie, que les phénomènes de compressibilité peuvent s'expliquer par la formation, au cours de la compression, d'agré-gats moléculaires de plus en plus nombreux et de plus en plus complexes.

Aux très basses pressions, lorsque la compression a simplement pour effet de rapprocher les molécules,  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T$  diminue avec  $v$  d'une manière linéaire. Lorsque les agrégats commencent à se former, le nombre des chocs moléculaires par unité de surface augmente moins vite avec la compression. Donc, à un même  $d \log p$ , correspond une variation plus importante de la surface sur laquelle le fluide exerce sa pression, c'est-à-dire un  $dv$  plus grand;  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T$  diminue moins vite. Il peut même croître si la condensation moléculaire est assez importante (courbe 38, fig. 6).

Lorsque  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T$  passe par un maximum, c'est que l'on assiste à une pause dans le phénomène de condensation.

Le maximum de  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T$  correspond donc sans doute à la formation d'une structure assez particulière du fluide. Cette structure paraît, en outre, susceptible de donner lieu, dans certains cas, à l'apparition d'une nouvelle phase. Nous avons vu, en effet, que les changements d'états suivaient souvent le passage de  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T$  par un maximum.

Enfin, les nombreuses irrégularités des courbes  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T = f(v)$  pourraient être autre chose que la conséquence d'erreurs dans les mesures, et elles pourraient traduire l'apparition ou la disparition de certains agrégats ou de certains ensembles définis d'agré-gats.

Il semble donc qu'il serait intéressant d'effectuer des mesures de compressibilité isotherme permettant des tracés de courbes  $-\left(\frac{dv}{d \log p}\right)_T = f(v)$  assez précis et détaillés pour qu'aucune de leurs singularités éventuelles ne puisse échapper.

On pourrait peut-être tirer de ces tracés des indications sur les lois de formation et la nature des agrégats, c'est-à-dire sur les variations de structure du fluide au cours de la compression.

## BIBLIOGRAPHIE.

- [1] BRIDGMAN. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 351.  
[2] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1949, **77**, 129-146.  
[3] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1945, **76**, 1-24.  
[4] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1924, **59**, 173.  
[5] TAMMAN et ZELLINGHAUS. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1928, **174**, 225.  
[6] CROMMLIN C. A. et SWALLOW J. C. — *Comm. Phys. Lab Leiden*, 1924, 172.  
[7] KANMERLINGH ONNES H. et VAN URK A. TH. — *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1924, 169a.  
[8] KANMERLINGH ONNES H. et KUYPERS H. A. — *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1924, 169.  
[9] NAGORNOW N. N. et ROTNIANZ I. A. — *Ann. de l'Institut d'analyse physico-chimique de Leningrad*, 1924, **2**, 386.
- 
-