



HAL
open science

Sur les variations du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz avec la température et la pression

E.H. Amagat

► **To cite this version:**

E.H. Amagat. Sur les variations du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz avec la température et la pression. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1896, 5 (1), pp.114-123. 10.1051/jphystap:018960050011401 . jpa-00239856

HAL Id: jpa-00239856

<https://hal.science/jpa-00239856>

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 LES VARIATIONS DU RAPPORT DES DEUX CHALEURS SPÉCIFIQUES
DES GAZ AVEC LA TEMPÉRATURE ET LA PRESSION ;

Par M. E. H. AMAGAT.

I. Les lois suivant lesquelles varie le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz avec la température et la pression sont à peu près inconnues ; les déterminations faites sous des pressions voisines de la pression normale, et à des températures supérieures à la température ambiante, ont conduit à des résultats contradictoires, ce qui s'explique assez facilement par les difficultés que comportent ces expériences. Jusqu'à ces derniers temps, la science ne possédait que des valeurs de chaleurs spécifiques sous pression constante et dans des limites de pressions insuffisantes pour en suivre les variations.

Récemment, M. Joly, de Dublin, a déterminé par une méthode ingénieuse les chaleurs spécifiques sous volume constant de l'air, de l'hydrogène et de l'acide carbonique entre 0 et 100° et dans des limites de pression relativement étendues, près de 100 atmosphères pour l'acide carbonique ; d'autre part, la relation bien connue

$$C - c = AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}, \quad \text{soit :} \quad \frac{C}{c} = \frac{c + AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}}{c}$$

permet de calculer le rapport $\frac{C}{c}$ que je désignerai par γ , si on connaît les valeurs du produit $AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}$ que je désignerai par N ; j'ai donné, dans mon dernier mémoire, les données nécessaires dans des limites étendues de température et de pression. Je viens d'avoir tout récemment connaissance d'un travail considérable de M. Lussana, de Padoue, qui a déterminé les chaleurs spécifiques à pression constante

de plusieurs gaz pour la température moyenne de 50°, et jusque vers 40 atmosphères ; j'ai cherché naturellement à me servir de ces résultats pour déterminer le rapport γ , soit en les divisant par ceux de M. Joly, soit en les calculant au moyen des valeurs de N ; malheureusement, outre qu'on n'aurait ainsi que des variations relatives à la pression, et dans des limites restreintes, les deux séries de valeurs en question ne paraissent point satisfaire à la première des relations ci-dessus ; je reviendrai plus loin sur ce point.

Les deux tableaux qui suivent sont relatifs à l'acide carbonique ; ils font connaître : les valeurs de c obtenues au moyen des formules empiriques de M. Joly, celles de C calculées au moyen de c et N, leur rapport γ et les éléments du calcul de N. Les valeurs de c contenues au premier tableau répondent à une densité légèrement différente de celle qui correspond à la formule empirique, mais la différence est telle qu'il ne peut en résulter aucune erreur appréciable.

ACIDE CARBONIQUE.

Sous volume constant pour une densité égale à 0,124.

T	P	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{dv}{dt}$	AT $\frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}$	c	C	$\frac{C}{c} = \gamma$
	atm						
20°	45,1	0,324	0,0001820	0,2094	0,2144	0,4238	1,930
30	48,3	0,318	0,0001697	0,1988	0,2076	0,4064	1,939
40	51,4	0,310	0,0001517	0,1790	0,2018	0,3802	1,884
50	54,5	0,307	0,0001248	0,1504	0,1971	0,3475	1,763
60	57,6	0,303	0,0001145	0,1404	0,1936	0,3340	1,725
70	60,6	0,300	0,0001056	0,1321	0,1911	0,3232	1,691
80	63,5	0,297	0,0000961	0,1224	0,1897	0,3121	1,645
90	66,5	0,295	0,0000902	0,1153	0,1894	0,3047	1,609
100	69,5	0,292	0,0000840	0,1126	0,1902	0,3028	1,592

A la température moyenne de 50°.

50	50 ^{atm}	0,265	0,0001300	0,1353	0,1918	0,3271	1,705
50	60	0,370	0,0001250	0,1815	0,2010	0,3825	1,903
50	70	0,505	0,0001428	0,2831	0,2132	0,4963	2,327
50	80	0,689	0,0001687	0,4563	0,2303	0,6866	2,981
50	90	0,960	0,0002133	0,8040	0,2585	0,9550	3,308
50	100	1,460	0,0002020	1,1105	0,3056	1,4161	4,633

On voit, par le premier tableau, que pour une densité constante égale à 0,124, tandis que c entre 20° et 100° décroît depuis 0,2144 jusqu'à 0,1902, C décroît aussi, mais plus rapidement (de 0,4238 à 0,3028), de telle sorte que le rapport γ décroît de 1,930 à 1,592.

Toutes ces valeurs sont de beaucoup supérieures à celles relatives

à la pression normale qui sont voisines de 1,3 (1,298 d'après le récent travail de M. Maneuvrier, 1,299 d'après mes expériences de 1873) ; on voit donc que dans ces limites γ croît avec la pression d'une façon notable, quoique les variations soient infiniment moindres que celles présentées par le second tableau entre 50 atmosphères et 100 atmosphères ; on voit, en effet, que dans ces limites de pression et à la température moyenne de 50°, c croissant de 0,1918 à 0,3056, C croît aussi, mais bien plus rapidement, de telle sorte que γ croît de 1,705 à 4,633.

Enfin, il résulte de la comparaison des deux tableaux que, sous pression constante, γ décroît assez rapidement quand la température croît.

Il est, du reste, facile de prévoir ce qui arriverait à la température de 50° sous des pressions notablement plus fortes : il suffirait pour cela de considérer la suite des valeurs de N à cette température, et dont voici le tableau :

ACIDE CARBONIQUE.

Valeurs de $AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}$ à 50°.

P		P		P		P	
50 ^{atm}	0,1353	90 ^{atm}	0,6965	200 ^{atm}	0,3452	600 ^{atm}	0,1907
60	0,1815	100	1,1105	300	0,2515	700	0,1819
70	0,2331	125	0,7934	400	0,2222	800	0,1749
80	0,4563	150	0,4780	500	0,2040	900	0,1714

On voit que ces valeurs, après avoir passé par un maximum très prononcé, au voisinage de 100 atmosphères, diminuent ensuite d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement ; il résulte de là qu'à moins de changements brusques dans la valeur de c , qu'on n'a aucune raison de supposer, γ doit aussi passer par un maximum peu éloigné des limites du tableau, pour décroître ensuite régulièrement. Il suffit, pour se rendre compte de ces variations rapides, d'examiner sur mon réseau la forme de l'isotherme dans la région correspondante ; on verra que c'est entre 100 atmosphères et 125 atmosphères que cette courbe change subitement d'allure avant de couper le lieu des ordonnées minima. A une température plus rapprochée de la température critique ces variations seraient encore plus prononcées ; les données expérimentales pour pousser sérieusement l'examen jusqu'au point critique font défaut.

Au contraire, à des températures plus élevées, ces variations s'affaiblissent graduellement, et le maximum par lequel passent les valeurs de γ finirait par disparaître; ici encore les données font défaut; j'y suppléerai par l'examen de corps se rapprochant de l'état parfait comme l'air et l'hydrogène; je ferai enfin remarquer que les variations que nous venons d'étudier dépendent surtout de celles des valeurs de N et, par suite, les lois de ces variations pourraient encore rester les mêmes s'il existait des erreurs systématiques assez considérables dans la détermination de c ; par exemple, en supposant ce coefficient constant, on retrouverait encore les mêmes lois, il faudrait pour le modifier admettre des erreurs qui paraissent inadmissibles même en tenant compte de la difficulté que présentent des recherches aussi délicates.

II. Malheureusement, l'examen de l'air et de l'hydrogène ne peut être fait dans les mêmes conditions que pour l'acide carbonique, parce que M. Joly n'a déterminé leur chaleur spécifique c que jusque sous des pressions moins élevées que la limite inférieure de mes tableaux, que les circonstances ne m'ont point permis de terminer.

Toutefois, si on construit pour une température donnée les courbes des valeurs du produit N , leur forme est telle que le raccordement avec les pressions inférieures pour lesquelles Regnault a donné les deux coefficients de dilatation, peut se faire avec assez d'exactitude pour l'air; je me suis servi aussi des coefficients de dilatation donné par M. Witkowski. Le tableau qui suit montre que les variations des valeurs de N sont infiniment moindres que pour l'acide carbonique, quoique le maximum existe encore pour l'air vers 350 atmosphères, et même aussi pour l'hydrogène, mais réduit à être à peine sensible.

Valeurs de $AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}$.

	atm. 1	atm. 20	atm. 50	atm. 100	atm. 200	atm. 500	atm. 1000	atm. 1500	atm. 2000
Air à 0°	0,0683	0,0753	0,0850	0,1015	0,1287	0,1390	0,1207	0,0955	0,0955
— à 50°	0,0682	0,0728	0,0816	0,0924	0,1150	0,1237	0,1183	0,1050	0,0930
Hydrogène à 0° .	0,984	1,008	1,034	1,062	1,079	1,063	0,953	0,903	0,860
— à 50° .	0,984	0,998	1,018	1,044	1,071	1,084	0,953	0,929	0,899

D'autre part, j'ai cherché à me servir des nombres de M. Lussana: mais, comme je l'ai déjà dit, la différence ($C - c$) déduite de ces *J. de phys.*, 3^e série, t. V. (Mars 1896.)

résultats et de ceux de M. Joly, qui devrait être égale aux valeurs correspondantes de N, en diffère de quantités inadmissibles, et précisément de sens contraire aux erreurs qui auraient le plus de chance de se produire dans le raccordement des courbes dont je viens de parler ; c'est ce que montre le tableau suivant qui donne les valeurs de C_L de M. Lussana, de c de M. Joly, leurs différences ($C_L - c$) et les rapports γ obtenus :

Soit en divisant C_L par c , soit au moyen de N et de l'une ou l'autre de ces valeurs.

Air à 50°.

P	C	c	$C_L - c$	AT $\frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}$	$\frac{C_L}{c}$	$\frac{C}{c}$	$\frac{C}{c}$
	LUSSANA	JOLY				calc. avec C_L	calc. avec c
1 ^{atm}	0,2371	0,1715	0,0656	0,0683	1,382	1,416	1,396
10	0,2506	0,1718	0,0808	0,0702	1,458	1,390	1,410
20	0,2656	0,1721	0,0935	0,0732	1,543	1,380	1,425
30	0,2806	0,1724	0,1076	0,0756	1,627	1,369	1,436
40	0,2956	0,1727	0,1229	0,789	1,712	1,360	1,457
50	0,3610	0,1730	0,1376	0,0816	1,795	1,356	1,472

On voit que les résultats sont fort différents ; les rapports calculés au moyen de C_L et de N iraient en diminuant, ce qui ne conduirait plus à un maximum qu'on peut prévoir pour l'air, au moins d'après ce qui arrive pour l'acide carbonique, non seulement en faisant le calcul au moyen du nombre de M. Joly, comme ci-dessus, mais encore en divisant les C_L par les c .

On remarquera la rapidité avec laquelle croissent, même aux pressions supérieures les C_L , ce qui serait, comme le fait du reste remarquer l'auteur, en désaccord formel avec les expériences de Regnault : les valeurs de C calculées au moyen des c varient beaucoup moins rapidement, et l'accroissement qui correspondrait aux limites des expériences de Regnault, presque insignifiant ; d'autre part enfin, d'après les nombres de M. Lussana, les variations de C avec la pression seraient presque du même ordre pour l'hydrogène, l'air et l'acide carbonique, ce qui paraît peu probable ; les résultats de M. Joly paraissent donc mieux cadrer sous certains rapports avec l'ensemble des faits, quoique sa formule empirique donne pour l'acide carbonique, sous la pression normale, une valeur de c qui paraît un peu trop forte.

Pour l'hydrogène, l'ensemble des résultats de M. Joly paraît indi-

quer pour c , la pression croissant, une diminution à peine sensible et qui doit certainement être très petite ; par suite, si on considère que pour ce gaz les valeurs de N varient fort peu, on en conclura que, surtout à partir de la pression au-delà de laquelle les variations de N et de c seraient de même sens, γ doit extrêmement peu varier.

Pour l'acide carbonique, les variations considérables de ce rapport qui se produisent un peu avant le minimum du produit pv sont corrélatives des variations également considérables de N ; ces dernières disparaîtraient sous des pressions de plus en plus fortes, et certainement aussi, sous une pression donnée, à des températures suffisamment élevées ; c'est ce que confirme le tableau ci-dessus relatif à l'air et à l'hydrogène, où, surtout pour ce dernier gaz, les variations de N sont extrêmement faibles, et du reste sensiblement indépendantes de la température.

L'ensemble de ces remarques permet de présumer, avec une grande probabilité, que pour tous les gaz les variations de c et de N diminuent progressivement quand la température s'élève, et aussi quand la pression croît, à partir du voisinage de l'ordonnée minima, région vers laquelle les variations sont les plus grandes, et que, par suite, le rapport des deux chaleurs spécifiques tend à devenir de plus en plus constant quand on s'avance vers cette région du réseau où les isothermes (construites sur p et pv) ont une courbure à peine sensible, et sont presque parallèles ; on retrouverait ainsi, dans la région de grande condensation, une loi simple analogue, mais non identique (je reviendrai plus loin sur ce point), à celle qui caractérise l'état pour ainsi dire opposé de gaz parfait ; c'est, du reste, un fait général que j'ai eu plusieurs fois l'occasion de faire remarquer à propos des lois de compressibilité et de dilatation des fluides : le retour des lois compliquées provenant du voisinage des changements d'état aux lois limitées simples, caractérisant les états opposés, se fait soit par l'élévation de température, soit par l'accroissement de la pression ; c'est bien aussi quelque chose d'analogue qui a lieu, ainsi que je l'ai montré en détail, relativement aux perturbations dues au maximum de densité de l'eau.

III. Les gaz pour lesquels, sous la pression normale, γ diffère peu de 1,4 appartiennent au groupe de ceux dont on considère la molécule comme formée de deux atomes (hydrogène, oxygène, azote, air, oxyde de carbone, acide chlorhydrique, etc.). Les autres gaz dont la molécule est plus compliquée et la valeur de γ notablement inférieure,

pourraient probablement être rangés d'après leur constitution moléculaire par groupes, pour les différents corps de chacun desquels les valeurs de γ s'écarteraient peu d'une valeur moyenne caractéristique du groupe; on s'éloignerait ainsi graduellement, par groupes successifs, de la valeur théorique maxima que réaliserait la vapeur mercurielle d'après les expériences de MM. Kundt et Warburg. Les différences dues à l'état d'imperfection doivent être, *pour de faibles pressions*, par exemple sous la pression normale, notablement moindres que celles qui dépendent de la complication moléculaire; en tout cas, pour l'acide carbonique en particulier, sous la pression normale, on sait que C croît avec la température; comme du reste le produit $\frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}$, qu'on ne peut calculer qu'approximativement, tend plutôt à diminuer, il en résulte que γ ne peut que décroître quand on élève la température; le sens de cette variation est donc le même sous toutes les pressions.

IV. Les variations de la chaleur spécifique c , avec la pression, peuvent donner lieu à quelques remarques intéressantes.

1° On sait que, même à partir du voisinage de la courbe de liquéfaction, le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$ pour un volume donné, varie extrêmement peu avec la température, on l'a considéré comme constant; dans mes calculs, j'ai fait souvent cette hypothèse, au moins à titre d'assez grande approximation; s'il en était rigoureusement ainsi, la relation bien connue

$$\frac{dc}{dv} = AT \frac{d^2p}{dt^2}$$

exigerait que c fût rigoureusement indépendant du volume, tandis qu'il présente des variations qui, par exemple pour l'acide carbonique, sont considérables à une température donnée, résultat qui serait en désaccord avec l'opinion vers laquelle paraissent incliner MM. W. Ramsay et Syd. Young et M. Barus, que le coefficient de pression est fonction du volume seul; cependant, en faisant le calcul au moyen de la relation ci-dessus, on trouve que les variations même notables de c correspondent à des variations du coefficient de pression extrêmement petites et de l'ordre de grandeur de celles qu'on croit pouvoir attribuer aux erreurs expérimentales; on ne saurait donc, pour le moment, dire qu'il y ait incompatibilité entre les résultats

de M. Joly et ceux que l'expérience a fournis pour les coefficients de pression ;

2° Si on désigne par M l'énergie moléculaire totale, l'une des relations de la théorie dynamique peut être mise sous la forme suivante :

$$dq = A \left(\frac{3}{2} \frac{d(pv)}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[\Sigma r\varphi(r)]}{dt} + \frac{dM}{dt} \right) dt + (\pi' + p) dv,$$

dans laquelle $\frac{1}{2} \Sigma r\varphi(r)$ est le viriel des forces intérieures, et π' est égal à $\frac{1}{3} \Sigma r\varphi(r)$.

On peut (voir ma note du 4 mars 1895) écrire pour une isotherme quelconque :

$$\frac{1}{2} \Sigma r\varphi(r) = 3(p_0v_0 - pv),$$

p_0 et v_0 se rapportant à une pression assez faible pour que, sous cette pression, le viriel intérieur soit nul ; en substituant cette valeur du viriel dans la première relation et en réduisant, il vient :

$$dq = A \left(\frac{3}{2} \frac{d(p_0v_0)}{dt} + \frac{dM}{dt} \right) dt + pdv.$$

Par suite :

$$c = A \left(\frac{3}{2} \frac{d(p_0v_0)}{dt} + \frac{dM}{dt} \right) = A \left(C^{te} + \frac{dM}{dt} \right),$$

puisque sous la pression p_0 l'ordonnée p_0v_0 croît proportionnellement à la température ; il résulte de là que, pour les gaz, la valeur de $\frac{dM}{dt}$, et par suite celle de M, dépend du volume, puisque c, pour une température donnée, en dépend, *même aux pressions inférieures* ; ainsi, même dans ces conditions, l'énergie moléculaire n'est point fonction de la température seule, comme on l'admet généralement dans la théorie, ce qui revient au fond, quant à l'hypothèse de mouvements stationnaires très petits relativement aux distances intermoléculaires, à une conclusion analogue à celle que j'ai déjà formulée dans la note que je viens de rappeler.

V. J'ai examiné plus haut les circonstances dans lesquelles on peut présumer que les variations de γ doivent devenir extrêmement

faibles; dans ces conditions, on peut établir une relation analogue à celle de Laplace, et applicable à titre de formule approchée dans des limites de pression convenablement choisies.

Des relations :

$$Cdt + hdp = cdt + ldv = 0,$$

on tire :

$$\frac{C}{c} = \frac{h}{l} \left(\frac{dp}{dv} \right) = \frac{dv}{dp} \left(\frac{dp}{dv} \right).$$

Ceci étant, en un point d'une isotherme construite en portant p en abscisse et pv en ordonnée, le coefficient angulaire de la tangente est :

$$\varepsilon = \frac{d(pv)}{dp} = p \frac{dv}{dp} + v, \quad \text{d'où:} \quad \frac{dv}{dp} = \frac{\varepsilon - v}{p}.$$

Substituant cette valeur de $\frac{dv}{dp}$, il vient :

$$\frac{C}{c} = \varepsilon - \frac{v}{p} \frac{dp}{dv}, \quad \text{soit:} \quad \frac{C}{c} \frac{dv}{v - \varepsilon} + \frac{dp}{p} = 0,$$

relation qui ne diffère de l'équation différentielle de la formule de Laplace que par le terme ε qui a évidemment la dimension d'un volume; c'est l'équation différentielle de la détente adiabatique dans le cas général; elle s'applique à tous les fluides, mais elle ne peut être intégrée que dans des cas particuliers, puisque ε et $\frac{C}{c}$ sont des fonctions inconnues des variables; or, dans le cas qui nous occupe, ces fonctions étant sensiblement constantes, on pourra, en considérant seulement leurs valeurs moyennes, intégrer, ce qui donne la relation :

$$p (v - \varepsilon)^{\frac{C}{c}} = C^{\text{te}}.$$

Sous de faibles pressions, pour les gaz voisins de l'état parfait comme l'hydrogène, ε peut être négligé devant v , et on retrouve la formule ordinaire de Laplace; mais pour les fluides comprimés ε joue un rôle d'autant plus considérable que la densité est plus grande: pour l'hydrogène, par exemple, il devient égal à la moitié du volume vers 2.000 atmosphères.

Remarque relative au coefficient ε . — Le coefficient ε dont je viens de faire usage pourrait souvent être introduit avec avantage dans les formules de la thermodynamique; je donne comme exemples très simples, outre le cas qui précède, les deux suivants :

1° Si dans l'expression du coefficient de compressibilité, on remplace $\frac{dv}{dp}$ par sa valeur $\frac{\varepsilon - v}{p}$ trouvée ci-dessus, on obtient :

$$\mu = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp} = -\frac{1}{v} \frac{\varepsilon - v}{p}. \quad \text{soit :} \quad \mu = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{\varepsilon}{v}\right),$$

relation qui permet de voir facilement le sens des variations de μ .

Pour les liquides, comme ε varie très lentement, elle peut servir à calculer dans des limites assez étendues de pression, et avec la seule valeur moyenne de ε , le coefficient de compressibilité pour une pression et un volume donnés;

2° La valeur du coefficient de dilatation sous pression constante α peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp} \frac{dp}{dt}.$$

Soit, en y substituant comme ci-dessus la valeur de $\frac{dp}{dt}$,

$$\alpha = -\frac{1}{p} \frac{\varepsilon - v}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \frac{v - \varepsilon}{v}, \quad \text{soit :} \quad \frac{\alpha}{\beta} = 1 - \frac{\varepsilon}{v}.$$

en désignant par β le coefficient sous volume constant.

Cette relation montre, avec une simplicité extrême, comment varie le rapport de deux coefficients de dilatation suivant le signe du coefficient angulaire, c'est-à-dire suivant qu'on est à droite ou à gauche de l'ordonnée minima, autrement dit, suivant que le fluide se comprime plus ou moins que s'il suivait la loi de Mariotte.