



HAL
open science

Sur les chaleurs spécifiques de l'acide carbonique et de l'isopentane - (Réponse aux remarques faites à ce sujet par M. E. Mathias)

C. Dieterici

► **To cite this version:**

C. Dieterici. Sur les chaleurs spécifiques de l'acide carbonique et de l'isopentane - (Réponse aux remarques faites à ce sujet par M. E. Mathias). *J. Phys. Theor. Appl.*, 1905, 4 (1), pp.562-570. 10.1051/jphystap:019050040056200 . jpa-00241033

HAL Id: jpa-00241033

<https://hal.science/jpa-00241033>

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 CHALEURS SPÉCIFIQUES DE L'ACIDE CARBONIQUE ET DE L'ISOPENTANE

(Réponse aux remarques faites à ce sujet par M. E. Mathias);

Par M. C. DIETERICI.

M. E. Mathias a fait dans ce journal ⁽¹⁾ quelques remarques concernant mon travail ⁽²⁾ sur les chaleurs spécifiques que je ne peux pas laisser sans réponse. D'abord M. E. Mathias se plaint que, à part une citation de sa thèse concernant l'acide carbonique, je n'aie pas fait mention de ses mémoires sur l'acide sulfureux et qu'il soit obligé de rappeler qu'il a donné le premier la solution expérimentale et théorique de la question. Je regrette profondément de n'avoir pas eu l'occasion de prendre connaissance de ces ouvrages, et je n'hésite pas un moment à concéder que M. E. Mathias a employé avant moi, en étudiant l'acide sulfureux, la même méthode expérimentale que celle que j'ai employée moi-même plus tard pour l'acide carbonique. Mais il convient de remarquer que je n'ai pas eu l'intention de présenter la méthode expérimentale comme nouvelle; car je crois que, depuis le commencement de la calorimétrie, on a employé la même méthode pour la détermination des chaleurs spécifiques des liquides; on a rempli un vase fermé avec un poids de liquide exactement connu, on l'a chauffé et observé dans un calorimètre la chaleur dégagée, et par la différence de la chaleur du vase vide et du vase rempli on a obtenu la chaleur spécifique. C'est la méthode expérimentale bien connue depuis longtemps. En l'utilisant pour les liquides qui exercent une forte pression sur les parois du vase aux températures employées, nous rencontrons deux difficultés, l'une expérimentale parce qu'on doit faire le vase assez résistant et par là on est obligé d'augmenter la chaleur absorbée par le vase vide, et l'autre théorique parce qu'on doit déterminer quelle partie de la chaleur dégagée par la substance est due au liquide et quelle partie est due à la vapeur saturée qui s'ajoute au liquide.

1° Si M est la masse (poids) totale de substance renfermée dans un vase de volume V , la partie (poids) m sera à l'état de vapeur saturée et la masse $(M - m)$ à l'état liquide. La masse m est fonction de

(1) *J. de Phys.*, 4^e série, t. III, p. 939-946; 1904.

(2) *Ann. d. Phys.*, Bd. 12, p. 134-185; 1903.

la température. Si un tel mélange est chauffé à la température t° C. et plongé dans un calorimètre dont la température finale soit ϑ (en employant le calorimètre de Bunsen, nous avons $\vartheta = 0^{\circ}$ C.), la chaleur dégagée de la substance sera, d'après la formule que j'ai donnée,

$$(1) \quad [Q]_{\vartheta}^t = [m\rho]_{\vartheta}^t + Mc_{im}(t - \vartheta),$$

dans laquelle ρ est la chaleur interne de vaporisation, c_{im} la chaleur spécifique moyenne du liquide. Cette chaleur est définie par l'équation :

$$C_i = C_s + p_s \frac{dv_1}{dt}$$

qui exprime que la chaleur spécifique interne est la chaleur spécifique du liquide C_s sous la pression de saturation p_s diminuée du travail externe dû à la dilatation du liquide $\frac{dv_1}{dt}$ sous la même pression, C_i étant l'augmentation de l'énergie du liquide. Le vase est considéré comme ayant un volume V indépendant de la température.

M. E. Mathias avait d'abord douté que cette formule fût rigoureuse, mais il a révoqué ses doutes dans une note ultérieure ⁽¹⁾; il n'existe plus dès lors de différence théorique entre nos manières respectives de voir. Il me semble, malgré cela, qu'il peut y avoir avantage pour le problème à ce que je donne ici une démonstration générale qui fasse connaître la relation qui existe entre la formule employée par moi et celles qui avaient été employées auparavant par M. E. Mathias. La manière de traiter le problème nous amènera aux formules bien connues de la théorie mécanique de la chaleur ⁽²⁾. Après cela je passerai aux remarques de M. Mathias concernant les expériences.

2° Prenons dans un volume invariable la masse M , et supposons que v_2 soit le volume spécifique de la vapeur saturée, v_1 le volume spécifique du liquide à la température t , la masse m de la vapeur saturée sera donnée par la formule :

$$(2) \quad m_t = \left(\frac{V - Mv_1}{v_2 - v_1} \right)_t$$

Dans le diagramme de la *fig. 1*, on a représenté pour la masse M

⁽¹⁾ Ce volume p. 76.

⁽²⁾ Voir aussi mes déductions, *Ann. d. Phys.*, t. VI, p. 861: 1901.

de substance les deux isothermes t et ϑ , et la ligne de saturation S avec son sommet au point critique. Supposons que le volume V soit donné par l'abscisse OA , le point a représente l'état du mélange à la température t . Si la température du mélange est abaissée jusqu'à ϑ à volume constant, les changements dans l'état de la masse sont représentés par la ligne aa' ; la chaleur dégagée, qui est observée dans le calorimètre, est égale au changement de l'énergie U de la substance, parce que, pour tout changement à volume constant, le travail externe exigé par la substance est nul :

$$(3) \quad [Q]_{\vartheta}^t = [U]_{\vartheta}^t.$$

Le changement d'énergie est le même, quel que soit le chemin que

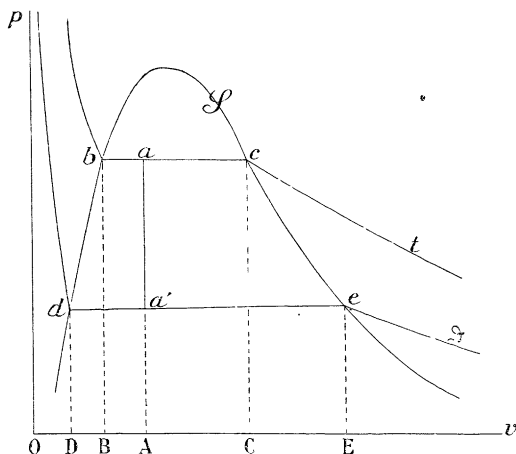


FIG. 1.

nous prenons; nous prenons le chemin $abda'$ et le chemin $acea'$ du diagramme. C'est-à-dire :

Chemin $abda'$: a) nous diminuons avec un piston, à la température constante t et sous la pression constante de la saturation, la masse m_t de la vapeur saturée. La chaleur dégagée pendant cette opération sera :

$$q_1 = m_t \lambda_t;$$

si λ_t est la chaleur totale de vaporisation, le changement de l'énergie

sera :

$$u_1 = m_t \cdot \rho_t.$$

b) Nous refroidissons la substance, qui est entièrement liquide, de t à ϑ en maintenant la pression de saturation. La chaleur dégagée sera :

$$q_2 = M \cdot \int_{\vartheta}^t c_s dt = Mc_{sm} (t - \vartheta),$$

et le changement de l'énergie :

$$u_2 = M \int_{\vartheta}^t c_l dt = Mc_{im} (t - \vartheta).$$

c) Nous augmentons le volume, à la température constante ϑ et sous la pression constante de saturation p_s , de M_v' à V pour atteindre le point a' du diagramme. La chaleur absorbée par la substance sera :

$$q_3 = m_{\vartheta} \cdot \lambda_{\vartheta};$$

le changement de l'énergie :

$$u_3 = m_{\vartheta} \cdot \rho_{\vartheta}.$$

Le changement total de l'énergie entre a et a' est donné par :

$$(4) \quad [U]_{\vartheta}^t = u_1 + u_2 + u_3 = m_t \rho_t - m_{\vartheta} \rho_{\vartheta} + Mc_{im} (t - \vartheta);$$

il est donc, d'après l'équation (3), le même que la chaleur observée. Nous aurons alors l'équation employée dans mon travail :

$$(1) \quad [Q]_{\vartheta}^t = [m\rho]_{\vartheta}^t + Mc_{im} (t - \vartheta).$$

Évidemment on peut choisir la route $acea'$ pour le passage de l'état du mélange du point a au point a' du diagramme. Il suffit de noter les quantités de l'énergie dégagée du système dans ce chemin par :

$$(7) \quad [U]_{\vartheta}^t = [Q]_{\vartheta}^t = -[(M - m)\rho]_{\vartheta}^t + Mh_{im} (t - \vartheta),$$

où h_{im} est la chaleur spécifique moyenne interne de la vapeur satu-

rée. La grandeur h_i est définie de même manière que c_i par :

$$h_i = h_s - p_s \frac{dv_2}{dt},$$

c'est-à-dire que h_i est la chaleur spécifique de la vapeur saturée h_s (1) moins le travail externe ou le changement de l'énergie le long de la ligne de saturation.

En éliminant $[Q]_{\mathfrak{S}}^t$ entre les équations (1) et (7), nous obtenons :

$$(8) \quad (C_{im} - h_{im}) (t - \mathfrak{S}) = -(\rho_t - \rho_{\mathfrak{S}}),$$

ou, si la différence de température est infiniment petite,

$$(8a) \quad C_i - h_i = - \frac{d\rho}{dT}.$$

C'est la même équation que l'équation (4) bien connue de la théorie mécanique de la chaleur :

$$(8b) \quad C_s - h_s = \frac{\lambda}{T} - \frac{d\lambda}{dT},$$

car il suffit d'ajouter aux deux membres de l'équation (8a) les mêmes travaux externes, et de se rappeler de la formule de Clapeyron :

$$(9) \quad \lambda = T \cdot \frac{dp_s}{dT} (v_2 - v_1),$$

pour transformer une équation dans l'autre. Nous avons donc obtenu, en calculant le changement d'énergie le long de deux chemins différents, une vérification de l'une des formules les plus importantes de la théorie mécanique de la chaleur.

Il est évident que si on détermine L_{iv} par des expériences et que l'on connaisse la chaleur de vaporisation interne ρ on peut calculer la grandeur h_i par l'équation (8a). C'est le procédé de calcul employé dans mon mémoire concernant l'acide carbonique et l'isopentane.

On peut aussi déterminer c_i et h_i par des expériences et calculer ρ ; c'est le procédé employé par M. E. Mathias dans ses mémoires concernant l'acide sulfureux.

(1) Les signes c_s et h_s sont ceux de Clausius.

En revenant à la formule, on peut remarquer que le premier terme est le produit des deux fonctions de la température m et ρ . D'après l'équation (2), nous avons :

$$m_t = \frac{V - Mv_1}{v_2 - v_1},$$

et d'après (9) :

$$\rho = (v_2 - v_1) \left(T \frac{dp_s}{dT} - p_s \right);$$

dans le produit ($m \cdot \rho$), la différence ($v_2 - v_1$) des volumes spécifiques disparaît et il reste :

$$m\rho = (V - Mv_1) \left(T \cdot \frac{dp_s}{dT} - p_s \right) = (V - Mv_1) \rho_1.$$

C'est un heureux accident ; car on sait bien que le terme

$$\rho_1 = \left(T \cdot \frac{dp_s}{dT} - p_s \right),$$

c'est-à-dire la chaleur de vaporisation interne pour 1 centimètre cube de vapeur saturée, peut être calculé avec exactitude, parce qu'il ne contient que la pression de saturation. L'incertitude qui se rencontre toujours dans le calcul de la chaleur de vaporisation est due presque entièrement à l'incertitude sur le volume spécifique de la vapeur saturée v_2 , tandis que le volume v_1 du liquide peut être déterminé avec une beaucoup plus grande précision. Nous pouvons donc écrire :

$$[Q]_{\mathfrak{S}}^t = [(V - Mv_1) \rho_1]_{\mathfrak{S}}^t + Mc_{im} (t - \mathfrak{S}),$$

et nous voyons que le premier terme ne contient que la chaleur de vaporisation interne pour le nombre de centimètres cubes que le volume V laisse au-dessus du liquide, et ce nombre peut toujours être déterminé avec une grande sûreté. Le premier terme contient donc une correction bien certaine.

M. E. Mathias emploie une formule analogue à la formule (7) pour la vapeur saturée, dans le cas seulement où la température t est telle que le vase soit rempli entièrement par le liquide ou par la vapeur. Dans ce cas :

$$V = M \cdot v_1,$$

et le premier membre de la correction devient nul. Mais rien n'empêche d'employer la formule pour toute température inférieure à cette température maxima, d'autant plus que les deux parties de la correction se compensent partiellement, et, pour chaque masse M et volume V , on peut trouver une température à laquelle la correction disparaît.

3° M. Mathias doute de l'exactitude de mes expériences : il prend d'abord le premier groupe des observations faites à environ 7° C. avec l'acide carbonique; il est étonné que la différence maxima des observations soit 4 0/0. On ne saurait cependant s'en étonner, car nous avons affaire à un petit abaissement de température de 7°. Comme dans chaque étuve la température n'est jamais exactement constante, on a une incertitude sur la température d'environ 0°,03 C., ce qui veut dire presque 1 0/0 de l'abaissement. Mais cette incertitude sur la température concerne non seulement la substance, mais aussi le vase, et, comme la chaleur absorbée par le vase est trois fois plus grande que celle correspondant à la substance, ou bien comme cette dernière est un quart de la chaleur totale observée, l'erreur sur la température de 1 0/0 atteint 4 0/0 pour la substance. Il est bien connu que cette erreur de température se présente toujours quand l'intervalle de température est petit, et M. Mathias se sera aperçu que les observations devenaient d'autant plus exactes que l'intervalle de température s'agrandissait.

En ce qui concerne l'isopentane. « Ce cas me semble plus grave encore », dit M. Mathias, parce que sur une seule observation l'erreur est de 3 0/0. J'aurais pu ici employer l'expression dont s'est servi M. Mathias en discutant ses résultats relatifs à l'acide sulfureux (1) : « si on laisse de côté la dixième expérience, qui est visiblement fautive », car tous les expérimentateurs savent bien qu'une seule expérience peut ne pas réussir.

Partant de mes observations de c_i , j'ai calculé la grandeur h_i en employant la formule (8a). Le calcul me semblait plus sûr que l'observation directe de cette grandeur; car, grâce aux observations de M. Amagat, la chaleur interne de vaporisation C de l'acide carbonique peut être calculée avec sûreté, et le résultat du calcul est confirmé par les observations de M. Mathias mentionnées dans mon travail.

En étudiant l'acide sulfureux, M. Mathias a fait des expériences directes. Doit-on considérer des expériences directes comme compor-

(1) *J. de Phys.*, 3^e série, t. V, p. 387; 1896.

tant une plus grande certitude? Je ne le crois pas. Voyons par exemple l'observation n° 8 de M. Mathias, qui s'accorde bien avec les autres. La masse totale était 3^{sr},7065, la température initiale 105°,30, la température finale 21°,008; la chaleur totale observée était 1658,3 calories, dont 1397,92 calories sont dues à la chaleur du vase; le reste, 260,38 calories ou la sixième partie, est dû à la substance. Mais cette chaleur est, d'après la formule (7), produite presque exclusivement par la condensation qu'on évalue à environ 240 calories, et il ne reste ainsi que 260 — 240 = 20 calories. Cette différence, qui n'est que 1,25 0/0 de la chaleur totale observée, fait connaître la chaleur spécifique interne de la vapeur. Vraiment je ne crois pas qu'on puisse atteindre de cette manière une certitude supérieure à celle du calcul.

En employant les nombres observés pour c_i et calculés pour h_i , j'ai essayé de calculer les deux chaleurs spécifiques c_v et h_v à volume constant. Les formules employées paraissent à M. Mathias sans « aucune réalité », quoique ces formules soient celles, bien connues, que M. Mathias emploie lui-même.

Les formules sont les suivantes :

$$C_s = C_v + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{dv_1}{dT}, \quad h_s = h_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{dv_2}{dT}$$

ou

$$C_i = C_v + \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \frac{dv_1}{dT}, \quad h_i = h_v + \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \frac{dv_2}{dT}.$$

J'ai pris les coefficients différentiels $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ et $\frac{dv_s}{dT}$, d'après les observations de M. Amagat, et j'ai calculé c_v et h_v .

M. Mathias « relève simplement l'absurdité des valeurs négatives de c_v pour l'acide carbonique liquide au-delà de 29°, et les valeurs négatives de h_v pour la vapeur saturée du même corps entre 28° et 30°, et la vapeur saturée de l'isopentane au voisinage immédiat du point critique ».

Mais écoutons donc ce que j'ai dit dans mon travail (1) : les grandeurs c_v et h_v sont toujours positives dans l'intervalle de température 0° et 25°, où le calcul peut être considéré comme assez sûr. Au delà de 25° C., le calcul devient complètement incertain, parce qu'il est impossible de déterminer dans le voisinage du point critique

(1) *Ann. d. Phys.*, t. XII, p. 171; 1903.

les coefficients différentiels. Et je continue (p. 172) : « Vu que le résultat du calcul de c_v et h_v n'est pas assez sûr, j'ai essayé de déterminer directement ces grandeurs. Un tube de verre est rempli d'une masse d'acide carbonique telle que le tube soit complètement rempli de liquide à $3^{\circ},2$ C. Ce tube est surchauffé à $19^{\circ},3$ C., et j'ai observé la chaleur dégagée. De cette manière j'ai expérimenté sur huit tubes en changeant le poids du contenu, et j'ai constaté que la chaleur spécifique c_v est positive et a la valeur $0,24$ pour $v = 1^{\text{cm}^3},115$, que cette grandeur augmente avec le volume, atteint un maximum $0,33$ pour le volume critique, et qu'au delà la valeur h_v diminue avec le volume.

« Ces observations étaient assez dangereuses, car la pression interne croît énormément quand on surchauffe un tube complètement rempli de liquide de 20 ou 30° , et plusieurs explosions ont eu lieu. »

Je doute que des expériences de ce genre aient déjà été faites. M. algrécela, M. Mathias dit : « La détermination des quantités c_{im} est la seule partie expérimentale du travail de M. Dieterici; une fois ces nombres admis, tout le reste est calcul et ne comporte pas de vérification. »
