

LIVRE IV

CHALEUR

CHAPITRE I

Définitions. — Thermométrie.

§ I. — DÉFINITIONS.

La chaleur est la cause de nos sensations de chaud et de froid; quant à son origine et son essence, des hypothèses vraisemblables ont été faites, mais on ne peut donner d'elle une définition exacte. C'est donc par ses effets que nous pourrions seulement définir la chaleur : elle fait fondre les solides, transforme en vapeurs les liquides, fait augmenter le volume des corps, etc.

Bien que l'on ne puisse, avec certitude, donner une définition de la chaleur, souvent la terminologie usitée lui attribue les qualités d'un fluide matériel, impondérable; on parle de quantités de chaleur, on dit que des corps perdent de la chaleur; ce ne sont là que des manières commodes de parler et d'écrire. En réalité, l'hypothèse la plus vraisemblable est que les molécules des corps chauds seraient animées d'un mouvement vibratoire rapide; les quantités de chaleur ne seraient donc autres que de la force vive.

§ II. — THERMOMÉTRIE.

On reconnaît à la main que tous les corps ne sont pas au même état calorifique, mais nos sens ne nous permettent pas d'évaluer les différences très petites qui peuvent exister entre deux corps.

Si les sensations produites par deux objets sont iden-

tiques, nous disons qu'ils sont à la même température ; si l'un produit une sensation de chaud, l'autre de froid, on dit que l'un est à une température plus élevée que l'autre. La notion de température naît donc des différentes sensations que nous éprouvons.

Mais ces sensations ne sont pas assez précises, a-t-on dit ; aussi faut-il employer des appareils sensibles et constamment identiques à eux-mêmes pour déterminer les températures ; on utilise pour cela un des effets de la chaleur sur les corps, la dilatation.

Les physiciens, qui ont en vue des expériences très précises, emploient des appareils compliqués qui tirent leurs indications de la dilatation des gaz ; pour les expériences de précision ordinaire et tous les cas de la pratique, c'est la dilatation des liquides qui est utilisée. On parlera donc des deux types couramment employés : thermomètre à mercure, thermomètre à alcool.

§ III. — THERMOMÈTRE A MERCURE.

1. *Avantages du mercure.* — Le mercure a de nombreux avantages comme liquide thermométrique : il se dilate très régulièrement ; en sa qualité de métal, il se met rapidement en équilibre de température avec le milieu ambiant ; enfin, il peut servir dans des limites assez étendues, ne se congelant pas facilement et n'entrant en ébullition qu'à une haute température.

2. *Construction.* — Une tige de verre A, forée d'un canal capillaire, se termine à une extrémité par un réservoir R, à l'autre extrémité par une ampoule ouverte G. Dans cette dernière, on met du mercure et on chauffe le réservoir R de façon que l'air contenu dans R et A, s'échauffant, se dilate et s'en aille en passant à travers le mercure de G. Quand la température baisse, l'air se contracte, le mercure pénètre dans la partie capillaire et rentre dans R (fig. 63).

On recommence plusieurs fois cette opération, jusqu'au moment où, le réservoir R étant presque plein, on fait bouillir le mercure qui envahit A et expulse devant lui l'air restant; après cette opération, tout est plein de mercure.

On détache alors G et on chauffe l'appareil jusqu'à avoir du mercure dans toute la tige A; on ferme alors à la lampe le tube; l'appareil est construit.

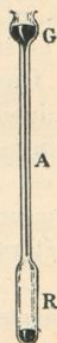


Fig. 65.

3. *Graduation du thermomètre.* — Il faut tracer sur l'appareil une échelle que devra parcourir le niveau du mercure aux différentes températures.

Pour cela, on commence par marquer deux points fixes correspondant à deux températures bien déterminées et faciles à reproduire.

On verra, en étudiant les changements d'état, que, lorsqu'un corps change d'état, sa température reste constante pendant toute la durée du changement d'état¹.

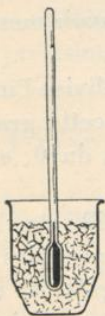


Fig. 66.

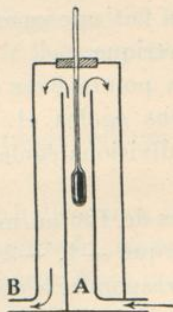


Fig. 67.

On utilise cette propriété pour marquer sur le thermomètre deux points caractérisés par la fusion de la glace et l'ébullition de l'eau, qui seront marqués 0 et 100 sur l'échelle.

1. On appelle changements d'état les transformations en liquide d'un solide ou d'un gaz, en gaz ou vapeur, d'un solide ou d'un liquide, et les transformations inverses.

Le thermomètre est placé dans un vase qui contient de la glace râpée et additionnée d'eau distillée; le niveau s'arrête à un point qui est repéré et constitue le 0.

Quand un thermomètre vient d'être construit, on détermine le 0 et on le marque sur la tige; si l'on refait quelque temps après cette détermination on trouve un autre point; c'est ce qu'on appelle le déplacement du zéro. Dans les mesures de précision on doit vérifier, avant de faire des déterminations, que le zéro n'a pas subi de déplacement.

La détermination du second point fixe se fait dans la vapeur d'eau saturée; mais on verra que sa température varie avec la pression extérieure; on prend la vapeur d'eau saturée sous la pression de 760^{mm} de hauteur barométrique.

Le thermomètre est placé dans une enveloppe double; la vapeur est amenée en A au centre, puis elle passe autour de la première enveloppe et s'en va en B; on évite ainsi les inégalités de température qu'introduiraient les condensations dues à la température extérieure.

Si la pression extérieure n'est pas exactement 760^{mm} de mercure, on fait une correction après avoir mesuré la hauteur barométrique.

Ces deux points fixes marqués, on divise l'intervalle en 100 divisions égales et on prolonge cette graduation au moyen de divisions égales, au-dessous du 0, et au-dessus de 100.

Au-dessus de 100 on marque 101, 102, etc.; au-dessous de 0 on marque -1, -2. Ces divisions égales sur la tige doivent correspondre à des capacités égales du canal capillaire; la tige doit donc être bien régulière et bien calibrée; elle est vérifiée avant la construction.

§ IV. — THERMOMÈTRE A ALCOOL.

1. *Construction.* — Le liquide employé est l'alcool, légèrement teinté pour rendre la lecture plus facile; la construction de l'appareil est facile: on chauffe l'ampoule

et la tige qui n'est pas encore fermée et on plonge l'extrémité dans de l'alcool qui, au refroidissement, monte dans l'ampoule ; on redresse l'appareil et on fait bouillir l'alcool, ce qui est facile puisqu'il bout à 79° . On chasse ainsi l'air et l'humidité. On renverse à nouveau dans l'alcool qui remplit toute la tige et l'ampoule ; car les vapeurs se condensent et le liquide remonte par la pression atmosphérique.

On chauffe pour faire sortir l'excès de l'alcool et on ferme en laissant un peu d'air qui comprime la colonne d'alcool et l'empêche de se séparer en plusieurs tronçons.

2. *Graduation.* — On peut fixer le 0 dans la glace fondante comme on l'a fait pour le thermomètre à mercure ; mais on ne peut fixer le point 100 puisqu'il y a ébullition beaucoup plus tôt. On gradue par comparaison avec un appareil à mercure en limitant la graduation aux environs de 60° .

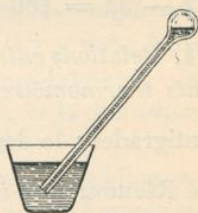


Fig. 68.

Ce thermomètre est économique, mais d'une précision moindre que le thermomètre à mercure.

§ V. — ÉCHELLES THERMOMÉTRIQUES.

1. *Échelle centigrade.* — L'échelle qui a été indiquée précédemment est l'échelle centigrade, marquant 0 dans la glace fondante, 100 dans la vapeur d'eau sous 760^{mm} de pression extérieure. C'est le physicien suédois Celsius qui a introduit cette échelle ; elle est généralement adoptée en France et dans les ouvrages français les températures sont données en degrés centigrades.

2. *Échelle Réaumur.* — Le physicien français Réaumur (1731) proposa les mêmes points fixes, mais en divisant leur intervalle en 80 parties seulement ; le thermomètre Réaumur marque donc 0 dans la glace fondante, 80 dans

la vapeur d'eau bouillante sous la pression de 760^{mm}. Cette échelle est peu usitée.

3. *Échelle Fahrenheit.* — Fahrenheit proposa (1714) une échelle très employée en Hollande, en Angleterre, en Amérique; le 0 correspond à la température obtenue dans un mélange en parties égales de sel ammoniac ($\text{Az H}^4 \text{Cl}$) et de neige; l'autre point fixe est obtenu dans la vapeur d'eau bouillante comme pour les autres échelles. Cet intervalle est divisé en 212 parties.

Dans la glace fondante, le thermomètre Fahrenheit marque 32°; donc les 100 divisions centigrades valent $212 - 32 = 180$ divisions Fahrenheit.

4. *Relations entre les températures marquées par les différents thermomètres.* — Soit C la température en degrés centigrades; le degré centigrade valant $\frac{80}{100} = \frac{4}{5}$ du degré Réaumur, on aura un nombre de degrés Réaumur :

$$R = \frac{4}{5} C.$$

De même la conversion des degrés Fahrenheit se fera en multipliant C par $\frac{180}{100} = \frac{9}{5}$, ce qui donne le nombre de degrés Fahrenheit au-dessus de 0 centigrade, par suite au-dessus de 32 Fahr. Donc en définitive, en échelle

Fahrenheit :
$$F = \frac{9}{5} C + 32.$$

On a donc les relations :

$$R = \frac{4}{5} C \text{ ou } C = \frac{5}{4} R,$$

$$F = \frac{9}{5} C + 32; \text{ ou } : C = (F - 32) \frac{5}{9},$$

qui permettent d'effectuer toutes les transformations.

CHAPITRE II

Dilatations et Densités.

§ I. — DILATATION DES SOLIDES. COEFFICIENTS DE DILATATION.

1. *Définitions.* — Les corps solides sous l'influence d'une élévation de température augmentent de volume; si on a mesuré leurs dimensions, on constate que les longueurs, les surfaces, les volumes ont augmenté. Il y a donc trois manières d'envisager les phénomènes de dilatation : la dilatation linéaire, la dilatation superficielle et la dilatation cubique.

On appelle Coefficient de dilatation linéaire l'allongement que prend l'unité de longueur d'un corps lorsque sa température s'élève de 0° à 1° .

On définirait d'une manière analogue les coefficients de dilatation superficielle et de dilatation cubique.

Les coefficients de dilatation linéaire et de dilatation cubique sont seuls employés en pratique; ils sont liés par une relation simple : le coefficient de dilatation cubique est triple du coefficient de dilatation linéaire.

Soit en effet un cube ayant pour arêtes à 0° l'unité; il est fait d'une substance dont le coefficient de dilatation linéaire est λ ; donc à 1° , ses arêtes sont venues à la longueur $1 + \lambda$. Le volume à 1° est le produit des trois longueurs, soit : $(1 + \lambda)^3 = 1 + 3\lambda + 3\lambda^2 + \lambda^3$.

λ est toujours très petit; λ^2 et λ^3 sont négligeables; le corps à 1° a comme volume très sensiblement : $1 + 3\lambda$. Son volume à 0° étant 1, 3λ est l'accroissement de volume du corps passant de 0 à 1° : c'est la définition du coefficient de dilatation cubique.

2. *Usage des coefficients.* — Soit une barre de longueur L_0 à 0° ; quelle sera sa longueur à t° ? En supposant que λ , le coefficient de la dilatation linéaire, soit constant dans les limites $0 - t$, l'allongement de la barre sera $L_0 \lambda t$.

La longueur totale sera donc :

$$L = L_0 (1 + \lambda t).$$

De même, si k est le coefficient de dilatation cubique d'un corps, le volume V_0 à 0° devient à t° :

$$V = V_0 (1 + kt).$$

On voit immédiatement que l'on peut connaître la variation de densité des solides, dont on a parlé précédemment ; on a défini la densité : la masse de l'unité de volume d'un corps ; cette unité de volume à t° est donc devenue $1 + kt$.

$$\text{On a à } 0^\circ : \quad d_0 = \frac{m}{1},$$

$$\text{à } t^\circ : \quad d_t = \frac{m}{1 + kt}.$$

$$\text{D'où :} \quad d_t = \frac{d_0}{1 + kt}.$$

§ II. — MESURE DES COEFFICIENTS DE DILATATION LINÉAIRE.

Les premières expériences précises ont été faites par Lavoisier et Laplace ; actuellement, pour étudier les dilatations, on se sert du comparateur. Cet appareil se compose de

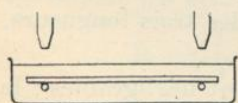


Fig. 69.

deux auges placées devant deux microscopes qui servent à lire les graduations que l'on a tracées sur les règles à étudier.

Une de ces auges contient une règle graduée, maintenue à une température constante ; cette règle est d'une longueur connue.

Dans l'autre auge on met la barre à étudier et on fait varier la température. On fait une première lecture, la température étant t ; en amenant la règle étalon à la place de la barre à étudier, on mesure la longueur L_t .

On fait une deuxième lecture à température différente t' . On obtient $L_{t'}$.

λ étant le coefficient de dilatation cherché :

$$L_t = L_0 (1 + \lambda t),$$

$$L_{t'} = L_0 (1 + \lambda t'), \quad \text{d'où :} \quad \frac{L_t}{L_{t'}} = \frac{1 + \lambda t}{1 + \lambda t'}.$$

On en tire λ .

On constate dans ces expériences que le coefficient de dilatation du verre et des métaux est constant, ou à peu près, entre 0 et 100°. A des températures plus élevées il varie et d'une manière différente suivant les substances.

On observe en outre que la plupart des substances, une fois refroidies, reviennent à leur longueur primitive.

Les coefficients de dilatation linéaire varient avec les substances; on trouve en effet pour :

le fer en fil	0,0000144,
le laiton	0,0000188,
le verre	0,0000080 à 0,0000090,
le bois de sapin	0,0000030 à 0,0000040.

§ III. — DILATATION DES LIQUIDES. DÉFINITIONS.

Il faut distinguer pour les liquides deux sortes de coefficients. Notons auparavant que ce ne sera jamais qu'un coefficient de dilatation cubique qui sera employé; sa définition sera la même que dans le cas des solides.

Mais tout liquide est contenu dans une enveloppe qui se dilate aussi; le liquide a donc un coefficient de dilatation absolue, relatif à l'augmentation réelle de volume du liquide, et un coefficient de dilatation apparente relatif à l'augmentation de volume que le liquide semble prendre.

Une expérience simple met en évidence ces phénomènes ; dans un ballon C (fig. 70), mettons un liquide dilatable qui s'élève à un niveau AB à la température ordinaire, de l'alcool par exemple ; si on plonge brusquement le ballon dans un récipient contenant de l'eau chaude, on voit le niveau de l'alcool baisser et venir en B₁.

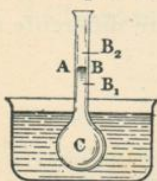


Fig. 70.

C'est que l'enveloppe s'échauffe seule d'abord ; elle augmente de volume, offrant à l'alcool un espace plus considérable ; puis l'alcool s'échauffe peu à peu, monte,

dépasse son ancien niveau AB et vient à un niveau B₂.

Il existe une relation permettant d'évaluer le coefficient de dilatation apparente k , connaissant le coefficient de dilatation absolue k_a et le coefficient de dilatation de l'enveloppe K .

Prenons en effet une masse égale à l'unité de volume, d'un liquide à 0°. Élevons de 1° la température ; elle paraît être devenue $1 + k$; mais chaque unité de volume de l'enveloppe s'est accrue de K ; donc le volume apparent $1 + k$ est en réalité $(1 + k)(1 + K)$. Le volume exact à 1° de la masse liquide est donc $(1 + k)(1 + K)$ ou par définition du coefficient de dilatation :

$$1 + k_a = (1 + k)(1 + K).$$

En développant : $1 + k_a = 1 + k + K + kK$; le produit kK de deux quantités très petites est négligeable ; il vient donc : $k_a = k + K$.

§ IV. — MESURE DES COEFFICIENTS DE DILATATION DES LIQUIDES.

1. *Dilatation absolue du mercure.* — Les expériences de Dulong et Petit, reprises par Regnault, ont permis de fixer le coefficient de dilatation absolue du mercure. Mais il fal-

lait pour cela éliminer la dilatation de l'enveloppe; les appareils employés permettent d'obtenir ce résultat; ils sont basés sur le principe des vases communicants.

Deux vases verticaux A, A' sont réunis par un tube horizontal très mince BB'; le mercure contenu dans l'appareil est entouré dans la branche A de glace fondante (0°), dans la branche A' d'huile à température constante t . On a le même liquide à des températures différentes; la surface de séparation se trouve dans BB'.

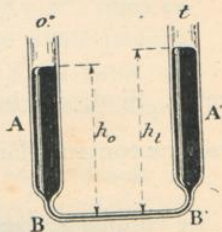


Fig. 71.

On peut donc appliquer la relation des vases communicants à ces deux liquides qui se maintiennent à des niveaux différents; on prend les hauteurs des surfaces libres au-dessus de l'axe du tube horizontal BB'.

Si d_o est la densité à 0°, d_t la densité à t ° du mercure :

$$\frac{h_o}{h_t} = \frac{d_t}{d_o}.$$

D'autre part, si ε_a est le coefficient de dilatation absolue du mercure, on sait que $d_t = \frac{d_o}{1 + \varepsilon_a t}$;

$$\text{donc : } \frac{h_t}{h_o} = 1 + \varepsilon_a t.$$

$$\text{d'où : } \varepsilon_a = \frac{h_t - h_o}{h_o t}.$$

Il suffit donc de mesurer $h_t - h_o$, h_o , et t .

Les expérimentateurs précités ont trouvé qu'entre 0 et 100° le coefficient moyen de dilatation absolue du mercure

est $\frac{1}{5550}$.

2. *Dilatation apparente du mercure.* — Un récipient en verre, dont la forme est indiquée sur la figure 72, est pesé vide, puis rempli de mercure à 0° et pesé à nouveau. Par différence on déduit le poids du mercure contenu P.

On chauffe à t° ; il sort un poids p de mercure; par suite il reste dans l'appareil un poids $P-p$. On peut en déduire le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le

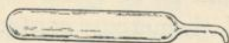


Fig. 72.

verre. Si d_0 est le poids spécifique du mercure à 0° , le volume contenu dans le verre est à 0° : $\frac{P}{d_0}$.

Le volume restant est, ramené à 0° , $\frac{P-p}{d_0}$ qui multiplié par le binôme $1 + \varepsilon t$ de dilatation apparente doit donner $\frac{P}{d_0}$; puisque le volume restant, à t° , semble occuper toujours le volume primitif.

$$\text{Donc : } \frac{P-p}{d_0} (1 + \varepsilon t) = \frac{P}{d_0}; \quad \text{ou} \quad \frac{P-p}{d_0} \varepsilon t = \frac{p}{d_0};$$

$$\varepsilon = \frac{p}{(P-p)t}.$$

Dulong et Petit ont trouvé pour ce coefficient de dilatation apparente du mercure : $\frac{1}{6480}$.

3. — En utilisant la formule trouvée précédemment, $k_a = k + K$, on déduit K ; en répétant la détermination de la dilatation apparente sur un liquide quelconque, on peut, au moyen de la même formule, retrouver k_a .

On a donc ainsi le moyen d'étudier la dilatation absolue des liquides.

Des expériences nombreuses ont été faites sur ces sujets et ont permis de trouver les variations des coefficients des liquides avec la pression et la température.

§ V. — MAXIMUM DE DENSITÉ DE L'EAU.

1. *Eau pure.* — La dilatation de l'eau suit une loi très différente de celle des autres liquides ; l'eau, en effet, quand la température s'abaisse, se contracte jusqu'à 4° ; mais en continuant le refroidissement, le liquide se dilate jusqu'à son point de congélation, 0° . Donc à 4° , l'eau subit un maximum de contraction, par suite, présente à cette température un maximum de densité.

Une ancienne expérience de Hope met en évidence ce phénomène : une éprouvette A est munie de deux thermomètres T et T' donnant la température des couches inférieures et supérieures de l'eau qu'elle contient. Un manchon M entoure l'éprouvette à mi-hauteur et contient un mélange réfrigérant.

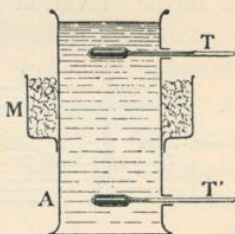


Fig. 73.

Si on met de l'eau à température ordinaire, 15° par exemple, l'eau se refroidit et se contracte ; cette eau refroidie, plus dense, va au fond et le thermomètre T' enregistre des températures décroissantes, qui atteignent 4° ; pendant ce temps T est resté à peu près stationnaire.

Quand le thermomètre inférieur a atteint 4° , T indique des températures qui décroissent et vont jusqu'à 0° ; on peut donc en conclure que l'eau au-dessous de 4° est de densité inférieure à celle à 4° .

Des expériences précises de Despretz ont permis de vérifier que c'est bien à 4° que se présente le maximum de densité ; il a constaté en outre que la variation de densité de 4° à 100° est très irrégulière.

2. *Solutions salines.* — Despretz a montré également que la présence de sels dissous dans l'eau abaisse la température du maximum de densité ; l'eau de mer en particu-

lier a son maximum au-dessous de son point de congélation : elle se congèle à $-1^{\circ}70$ et son maximum de densité serait à $-3^{\circ}67$. Les expériences sont donc assez difficiles, puisqu'il faut opérer sur un liquide en surfusion. (Cf. plus loin.)

§ VI. — DILATATION DES GAZ.

1. *Expériences de Gay-Lussac.* — Les gaz sont plus dilatables que les solides et les liquides, c'est-à-dire que, pour une même élévation de température, ils présentent des augmentations de volume bien plus considérables ; Gay-Lussac étudia leur loi de dilatation et donna une formule qui porte son nom.

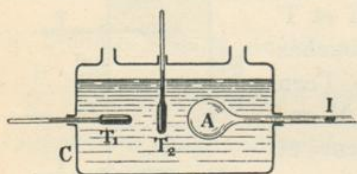


Fig. 74.

L'appareil de Gay-Lussac était constitué comme l'indique la figure 74 : dans une caisse C sont placés deux thermomètres T_1 et T_2 destinés à indiquer exactement la température ; un réservoir A muni d'une tige divisée contient le gaz. Le gaz était introduit avec précaution dans le réservoir pour éviter d'y mettre en même temps de l'humidité qui eût faussé les résultats.

Un index de mercure I, se déplaçant dans la tige divisée, indiquait l'expansion du gaz ; on connaissait la pression subie par le gaz par les indications du baromètre.

Connaissant le rapport de graduation de la tige au volume de A, on en déduisait les dilatations ; Gay-Lussac trouva ainsi un coefficient de dilatation α , égal pour tous les gaz et sensiblement constant entre 0° et 100° , ayant pour valeur :

$$\alpha = 0,00375 = \frac{1}{267}.$$

On a donc : $V = V_0 (1 + \alpha t)$, en supposant la pression constante.

2. *Expériences récentes.* — Les expériences de Gay-Lussac furent discutées par divers physiciens, en particulier par Regnault en France et plus tard par M. Amagat.

On put ainsi constater que le coefficient α n'avait pas la valeur indiquée par Gay-Lussac ; qu'en outre, il était variable pour les différents gaz et variable, pour chaque gaz, avec la pression, la température et qu'il n'était pas le même si on faisait les expériences à volume constant ou à pression constante.

Mais, en pratique, les différences étant peu notables, on peut employer la formule : $V = V_0 (1 + \alpha t)$, en donnant à (α) la valeur qui convient pour chaque gaz. Pour les gaz éloignés de leur point de liquéfaction, l'air, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, on peut prendre, dans les intervalles de température 0° — 100° , et aux environs de la pression atmosphérique,

$$\alpha = \frac{1}{273} = 0,003665.$$

3. *Formule générale de la dilatation.* — Si on se tient dans ces limites, on peut donner une formule générale comprenant à la fois la loi de Mariotte et celle de Gay-Lussac.

Le volume d'une masse de gaz étant V , sa pression P , sa température t , quel sera le volume sous la pression P' , à la température t' ?

Supposons d'abord que la température reste constante et égale à t , et que la pression passe de P à P' ; le volume V devient V_1 donné par la loi de Mariotte :

$$PV = P'V_1 \text{ ou } V_1 = V \frac{P}{P'}.$$

La pression étant maintenue constante et égale à P' , éle-

Physique et chimie. — GILLE.

vons la température de t à t' ; la loi de Gay-Lussac nous permettra de trouver la variation de volume.

En effet, si au lieu de passer de t à t' on passe de t à 0, on obtient un volume V_0 tel que $V_1 = V_0(1 + \alpha t)$. Le volume V' à t' sera : $V' = V_0(1 + \alpha t')$.

$$\text{Donc : } \frac{V_1}{V'} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \quad \text{ou } V' = V_1 \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t},$$

la pression demeurant toujours P' .

En remplaçant V_1 par sa valeur précédemment trouvée, il vient :

$$V' = \frac{PV}{P'} \times \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$$

$$\text{ou autrement : } \frac{PV}{1 + \alpha t} = \frac{P'V'}{1 + \alpha t'}$$

$$\text{Ce qu'on peut écrire : } \frac{PV}{1 + \alpha t} = \text{constante.}$$

Cette expression permet de résoudre tous les problèmes de dilatation et compression des gaz dans les limites et avec les restrictions qui ont été indiquées.

§ VII. — DENSITÉ DES GAZ.

1. *Définitions.* — On appelle densité d'un gaz le rapport de son poids à celui d'un égal volume d'air, pris dans les mêmes conditions de température et de pression; ou, plus exactement, le gaz et l'air étant à la température de 0° et à la pression de 760^{mm} de mercure.

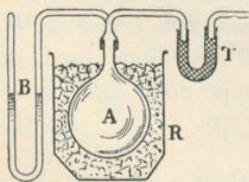


Fig. 75.

2. *Mesure de la densité. Méthode de Regnault.* — Un ballon A en verre, d'une dizaine de litres de capacité, est placé dans un récipient R contenant de la glace fondante (0°). On fait le vide dans ce ballon et on laisse rentrer le gaz ou l'air par un tube T contenant des substances

desséchantes; le ballon est en communication avec un baromètre B, qui indique la pression de l'air ou du gaz contenu. On pourra ainsi faire les corrections nécessaires, si la pression n'est pas exactement 760^{mm}.

Le ballon rempli est fermé, essuyé et pesé; pour éviter les ennuis d'une correction due à la poussée de l'air (on a signalé déjà en Aérostatique que les poids qu'indique la balance sont faussés par le déplacement de l'air), on suspend à l'autre plateau de la balance un ballon identique, donnant par suite la même poussée dans n'importe quelles conditions extérieures.

En opérant successivement sur un ballon vide d'air, plein d'air, plein d'un autre gaz, on obtient les poids et la densité du gaz par rapport à l'air, à condition de faire les corrections nécessaires pour ramener les poids à leur valeur correspondant à 760^{mm} de pression.

Les expériences reprises par M. Leduc ont donné les résultats suivants :

Poids du litre d'air sec à 0° sous la pression de 760^{mm} : 1 gr. 2932 à Paris (latitude 48° 50' 14" — altitude 60^m). On peut en déduire, connaissant les variations de g , le poids en un point quelconque du globe.

Densités :

Hydrogène, 0,06747	Azote, 0,9720.
Oxygène, 1,1050	Acide carbonique, 1,5290.

3. *Poids d'un volume donné de gaz.* — Le poids d'un décimètre cube de gaz à la pression P (évaluée en millimètres de mercure) et à la température t peut se déduire des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Le poids du décimètre cube d'air à 0° et 760^{mm} étant 1 gr. 2932, le poids du décimètre cube d'air à t et P est :

$$p \text{ (air)} = 1 \text{ gr. 2932} \frac{P}{(1 + \alpha t) 760}$$

Pour un gaz quelconque de densité d :

$$p \text{ (gaz)} = 1,2932 \frac{Pd}{(1 + \alpha t) 760}$$

On trouve ainsi pour poids du décimètre cube de gaz à 0° et 760^m :

$$p \text{ (gaz)} = 1,2932 d.$$

Azote,	1,2561	Hydrogène,	0,0896
Oxygène,	1,4298	Acide carbonique,	1,9774

CHAPITRE III

Changements d'état.

Un corps peut exister sous trois états : solide, liquide, gazeux ; on peut, par des variations de température et de pression, le faire passer d'un état à l'autre ; certains passent de l'état solide à l'état liquide par un état intermédiaire : l'état pâteux.

§ I. — LOIS DE LA FUSION.

1. — Le phénomène de la fusion des corps, ou passage de l'état solide à l'état liquide, est soumis à deux lois expérimentales :

1^{re} Loi. — Sous une pression constante, la température à laquelle chaque substance entre en fusion est déterminée et invariable.

2^e Loi. — Pendant toute la durée de la fusion la température reste constante.

Il y a exception cependant pour certains corps qui passent par un état pâteux avant de fondre ; on ne peut alors déterminer avec précision leur point de fusion.

Inversement, si un corps passe de l'état liquide à l'état solide (solidification), il suit des lois analogues : la solidification se fait à une température déterminée qui reste constante pendant toute la durée de la solidification. Cette température est la même que celle qui caractérise la fusion.

Par définition du zéro centigrade, l'eau se solidifie à 0°, sous la pression atmosphérique ; on trouve pour les autres substances, par exemple :

Suif	33°	Plomb	326	Argent	945
Paraffine	46°3	Zinc	415	Fontes de fer	1050 à 1200
Soufre	114°5	Aluminium	625	Aciers	1250 à 1450

2. *Phénomènes accompagnant la fusion ou la solidification.* — Certains corps en passant de l'état liquide à l'état solide augmentent de volume, d'autres diminuent. La transformation de l'eau en glace se fait avec une augmentation notable de volume : sa densité est 0, 930 ; c'est pourquoi elle flotte sur l'eau.

Elle acquiert de ce fait une force d'expansion considérable au moment de sa transformation ; c'est ainsi qu'elle fait éclater les tuyaux de conduite d'eau, les récipients trop bien remplis et bien bouchés.

La fonte de fer, le bismuth, l'antimoine offrent le même phénomène d'augmentation de volume ; la plupart des autres substances se contractent par solidification.

3. *Influence de la pression extérieure sur la température de fusion.* — On peut amener un changement très sensible de la température de fusion en modifiant la pression extérieure sur les corps ; en général, les corps se dilatent en passant de l'état solide à l'état liquide ; la pression extérieure est un obstacle à l'expansion ; l'accroissement de pression extérieure élèvera donc la température de fusion.

L'effet sera inverse pour les substances qui augmentent de volume en passant à l'état solide.

Les expériences de Bunsen, William Thomson, M. Amagat ont montré cette influence. On a trouvé par exemple pour la paraffine :

Pressions	: 1 atm.	85 atm.	100 atm.
Température de fusion :	46°3	48°9	49°9

Le regel de la glace met le même fait en évidence : en comprimant de petits morceaux de glace dans un moule on les fait se souder et constituer une masse de glace unique et translucide ; la glace a fondu par compression et s'est congelée ensuite, n'étant plus comprimée.

4. *Exceptions aux lois de la fusion. Surfusion.* — La surfusion est un phénomène qui consiste dans l'abaissement

notable du point de solidification des liquides au-dessous de leur température normale de solidification.

De l'eau laissée immobile peut être amenée jusqu'à -12° sans qu'elle se solidifie ; mais sitôt qu'on la remue ou qu'on la touche, il se forme de la glace et la température remonte à 0° . Des expériences analogues réussissent sur un grand nombre d'autres substances, le soufre, le phosphore, etc.

Le liquide en surfusion est donc dans un état instable, mais qui n'en constitue pas moins une exception aux lois de la fusion.

§ II. — DISSOLUTION DES SOLIDES.

1. *Définition.* — Un solide plongé dans un liquide peut disparaître, par suite de la dispersion de ses molécules dans celles du liquide ; le sucre, la plupart des sels se dissolvent dans l'eau ; c'est évidemment encore un passage de l'état solide à l'état liquide.

On appelle ce phénomène fusion aqueuse ou plus communément dissolution.

Cette action est souvent d'origine chimique ; l'eau en dissolvant la baryte ou l'anhydride sulfurique réagit chimiquement sur ces corps : ce n'est pas à proprement parler une dissolution, mais bien une réaction que la chaleur dégagée nous signale comme très énergique. Mais dans la dissolution du chlorure de sodium ou du sucre, il est difficile de trouver les caractères d'une combinaison. Il s'ensuit que les phénomènes observés sont souvent fort différents.

2. *Solution saturée.* — A une température déterminée, une masse déterminée du dissolvant ne peut dissoudre qu'une quantité déterminée d'un solide ; quand cette quantité se trouve dissoute dans le dissolvant, on dit que la solution est saturée.

Si, par exemple, dans 100 grammes d'eau pure, on ajoute progressivement et par petites quantités un corps

soluble, le solide disparaît et se dissout au fur et à mesure; puis, à un moment donné, il cesse de se dissoudre et reste dans la solution à l'état solide : c'est que l'on a atteint la saturation.

Cette quantité qui détermine la saturation varie avec la température; la quantité de solide qu'un dissolvant peut dissoudre n'est donc pas la même à toutes les températures; de plus, elle augmente avec la température pour

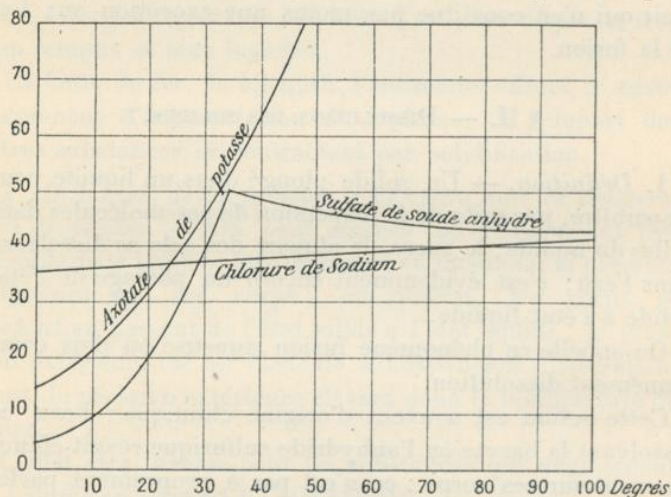


Fig. 76.

certaines substances et diminue pour d'autres; enfin, elle croît parfois jusqu'à une certaine température et diminue ensuite.

On trace souvent, pour exprimer ces faits, des courbes de solubilité; en portant en abscisses les températures, en ordonnées les quantités en poids des sels qu'on peut dissoudre dans 100 parties du dissolvant, on obtient des courbes régulières.

La figure 76 montre des exemples; le chlorure de sodium a une solubilité constante avec la température ou presque.

L'azotate de potasse a, au contraire, une solubilité très rapidement croissante.

Le sulfate de soude anhydre a une solubilité croissante d'abord, puis décroissante à partir de 33°.

La conséquence est que, si nous avons une solution d'azotate de potasse saturée à 20° et si la température s'élève, la solution ne sera plus saturée, elle pourra dissoudre à nouveau du sel. Si la température s'abaisse, il y aura trop de sel dans la dissolution et il s'en précipitera une partie.

Pour déterminer la solubilité d'une substance à une certaine température, on en introduit un excès avec le dissolvant dans une fiole et on l'agite longtemps en maintenant une température constante et égale à celle considérée. On abandonne ensuite la solution à elle-même; on vérifie la température au bout d'une heure ou deux et on prélève une partie pour doser la quantité dissoute.

3. *Influence des substances déjà dissoutes.* — Une solution saturée d'un sel peut généralement dissoudre une certaine quantité d'un sel tout différent; et alors elle devient apte à dissoudre à nouveau une quantité supplémentaire du premier sel. Il se présente d'ailleurs de nombreuses anomalies dans ces phénomènes¹; ce qui est caractéristique, c'est qu'une solution saturée d'un sel puisse en dissoudre d'autres.

4. *Exceptions aux lois de la dissolution. Sursaturation.* — Une solution saturée, refroidie, doit, avons-nous dit, laisser déposer le solide; mais si le refroidissement est opéré avec précaution, et à l'abri de l'air, il ne se déposera rien. L'expérience est facile avec le sulfate de soude hydraté.

On provoque le dépôt brusque du sel de la solution sursaturée en introduisant un petit cristal de sulfate de soude; même par le simple passage de l'air dans la solution, on

1. La plupart des anomalies qui se présentent dans l'étude des dissolutions viennent de ce que les sels métalliques forment avec l'eau de véritables combinaisons dites hydrates.

provoque la précipitation, car il se trouve dans l'air de petites particules de sulfate qui agissent pour produire cet effet.

En général, pour produire le dépôt du sel d'une solution sursaturée, il faut la présence d'un cristal du sel en solution ou d'un sel isomorphe.

Mais certaines solutions peu stables à l'état de sursaturation (chlorure de calcium, azotate d'ammoniaque) précipitent par frottement d'un corps quelconque dans le vase.

La sursaturation est donc un phénomène faisant exception aux lois de la dissolution, comme la surfusion fait exception aux lois de la fusion.

§ III. — VAPEURS. DÉFINITIONS.

1. *Vaporisation*. — Le passage de l'état liquide à l'état gazeux porte le nom de vaporisation. Tantôt les vapeurs se forment tranquillement à la surface des liquides sans agitation de la masse, et l'on dit qu'il y a *évaporation*; tantôt il y a *ébullition*, c'est-à-dire production dans toute la masse de bulles de vapeur qui l'agitent en venant éclater à la surface.

2. *Vapeurs saturantes ou saturées*. — Quand dans un récipient nous avons, à l'état stable, de la vapeur encore en contact avec du liquide qui lui a donné naissance, on dit que la vapeur est saturante ou saturée; elle suit des lois particulières que nous étudierons plus loin.

3. *Vapeur sèche*. — Si un liquide s'est complètement transformé en vapeur, de telle sorte que nous n'ayons plus dans un récipient donné le corps qu'à l'état gazeux, on dit que la vapeur produite est sèche.

Elle n'est plus alors qu'un gaz et elle suit les lois des gaz, tant qu'elle ne s'est pas transformée partiellement en liquide; si elle est assez loin de ce point de transformation,

elle suit les lois de Mariotte et Gay-Lussac, avec les restrictions que l'on a déjà indiquées. Quand elle se rapproche de son point de liquéfaction, elle s'écarte notablement de ces lois.

4. *Liquéfaction des gaz.* — Les gaz ne sont autres que les vapeurs de corps qui, dans les conditions ordinaires de pression et de température, ne peuvent exister à l'état liquide. En soumettant les gaz à une température et une pression convenables, on peut les faire revenir à l'état liquide. Les gaz ne sont donc autre chose que des vapeurs sèches.

§ IV. — VAPEURS SATURANTES. TENSION MAXIMUM.
(CAS DES VAPEURS DANS LE VIDE.)

1. *Tension.* — Nous supposerons le cas des vapeurs saturantes dans le vide, c'est-à-dire dans un espace où il n'existe que la vapeur en contact avec le liquide qui lui donne naissance.

Dans ces conditions, la vapeur étant saturante, la pression ne dépend pas du volume qu'elle occupe, mais seulement de la température ; cette tension croît avec la température.

On peut le montrer très simplement pour des tensions inférieures à la pression atmosphérique au moyen d'un tube barométrique plongeant dans une cuve à mercure ; on introduit dans le tube un peu de liquide ; ce liquide émet des vapeurs qui ont une certaine tension ; cette tension et la hauteur h de mercure dans le tube équilibrent la pression barométrique.

Si on met le tube dans les positions A, B, C, on voit qu'en faisant varier le volume de la vapeur, la hauteur h du mercure reste sensiblement constante, ce qui prouve que la tension de la vapeur n'a pas varié.

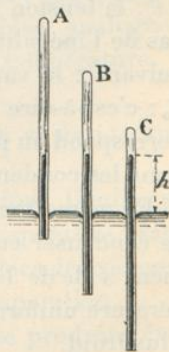


Fig. 77.

Si on fait varier la température extérieure, h varie ; on voit donc ainsi que la tension de vapeur ne dépend que de la température.

Il existe par suite, pour chaque vapeur, une tension qui est la tension maximum ; on ne peut l'augmenter par compression de la vapeur. Si on part de la vapeur sèche, en la comprimant on augmente sa pression jusqu'au moment où elle commence à se liquéfier et à devenir vapeur saturante : et à partir de ce moment, la pression reste constante. C'est donc bien une tension maximum pour la vapeur, qu'elle soit sèche ou saturante, à cette température.

2. *Paroi froide ; principe de Watt.* — Supposons deux vases A, B, mis en communication et contenant le même

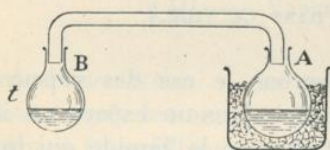


Fig. 78.

liquide ; l'un d'eux, A, est maintenu dans la glace à la température 0° ; l'autre est à une température plus élevée, t .

Si tout l'ensemble était à 0° , la tension de la vapeur serait f_0 ; si l'ensemble était à t° , la tension serait f_t ; et $f_0 < f_t$. Il se produit dans le cas de l'inégalité indiquée, 0 en A et t en B, le phénomène suivant : la vapeur dans tout l'ensemble est à la pression f_0 ; c'est-à-dire que la pression de l'ensemble est celle qui correspond au point le plus froid. Cette propriété est utilisée dans les condenseurs de machines à vapeur.

En même temps, le liquide contenu en B distille et vient se condenser en A, jusqu'au moment où B est complètement vide de liquide et où toute l'enceinte est à une température uniforme et égale à 0° , donc à celle du point le plus froid.

Il y a donc transport du liquide du point le plus chaud au point le plus froid.

3. *Mesure des tensions maximums des vapeurs.* — On devrait donc, en raison du phénomène de la paroi froide,

toujours supposer une enceinte à température uniforme, ou considérer la température du point le plus froid comme réglant la pression dans l'enceinte.

Les mesures de tension des vapeurs saturantes ont été exécutées par Dalton, Arago, Regnault dans le cours du XIX^e siècle ; en particulier pour l'eau qui a une importance considérable, étant donné son emploi dans la machine à vapeur.

On constate que même au-dessous de 0°, il existe de la vapeur ayant une certaine tension. On trouve ainsi :

Température	Tension en $\frac{m}{m}$ de mercure.	Température	Tension en $\frac{m}{m}$ de mercure.
— 30	0,386	120	1491,280
— 20	0,927	140	2717,63
— 10	2,093	160	4651,62
0	4,600	180	7546,39
20	17,391	200	11688,96
50	91,982	220	17390,35
100	760,000	230	20926,40

La détermination a été faite pour la plupart des liquides usuels, alcools, éthers, etc., et des tables analogues indiquent la relation entre la pression et la température.

§ V. — FORMATION DES VAPEURS. ÉVAPORATION ET ÉBULLITION.

1. *Évaporation.* — Dans l'atmosphère, tout liquide se transforme peu à peu en vapeur et finit par disparaître ; sans agitation de la masse, il se forme par la surface des vapeurs qui s'en vont dans l'atmosphère. C'est l'évaporation.

Dalton a étudié la rapidité avec laquelle se produit l'évaporation ; supposons d'abord qu'elle se produise dans un espace illimité où la pression atmosphérique est H , et où il existe de la vapeur d'eau ayant une tension f . La température est t au moment de l'expérience ; à cette température

correspond une tension F de vapeur d'eau dans le vide (cf. tableau précédent). Dalton a trouvé que la quantité d'eau évaporée pendant un temps déterminé pouvait s'exprimer par :

$$Q = A \frac{S}{H} (F - f),$$

S est la surface libre du liquide, A un coefficient dépendant des conditions extérieures (agitation de l'air, etc.).

Donc plus l'air contient d'humidité (plus f est grand), plus l'évaporation est lente; si on diminue la pression atmosphérique au-dessus du liquide, l'évaporation est plus rapide. Dans le vide elle est presque instantanée.

Cette formule ne convient évidemment pas à l'air calme; dans ce cas, la couche d'air immédiatement en contact avec le liquide se sature de vapeur et arrête l'évaporation; au contraire si elle est balayée et renouvelée, le liquide diminue plus rapidement.

Dans un espace limité, il en est autrement; en effet, la vapeur formée se réunit à celle qui existe déjà et tend à augmenter sa pression; en même temps l'évaporation diminue. Elle devient nulle quand $f = F$, c'est-à-dire quand la tension de vapeur dans l'air est égale à celle qu'elle aurait dans le vide à la même température.

On verra plus loin les lois relatives à ces mélanges des gaz et des vapeurs.

2. *Ébullition.* — L'ébullition est la production de vapeur dans toute la masse du liquide; on constate que ce phénomène suit des lois bien déterminées :

1^{re} loi. — L'ébullition commence à une température bien déterminée, variable d'un liquide à l'autre, mais toujours la même pour un liquide placé dans les mêmes conditions de pression. En outre la température du liquide reste constante pendant l'ébullition.

2^e loi. — Un liquide entre en ébullition quand la tension

ou force élastique de sa vapeur est égale à la pression extérieure qui s'exerce à sa surface.

D'après l'énoncé de ces lois on voit pourquoi on a choisi l'ébullition de l'eau pour fixer un point de l'échelle thermométrique ; sous la pression de 760 mm (pression atmosphérique moyenne) l'eau entre en ébullition à la température qu'on a appelée 100°.

On voit, d'après le tableau du § IV, que sous la pression de 91 mm 98 l'eau bout à 50°. On constate sur les montagnes où la pression atmosphérique est plus faible qu'au niveau de la mer, que l'eau bout à des températures inférieures à 100°.

On pourra, en connaissant la loi qui relie la pression d'une vapeur saturante dans le vide à la température, déduire la température à laquelle le liquide bout à la pression atmosphérique ordinaire, d'après la deuxième loi.

On trouve ainsi :

Alcool	79°	huile de lin	316°
Essence de térébenthine	157°	mercure	360°, etc.

3. *Exceptions aux lois de l'ébullition.* — En faisant chauffer de l'eau bien purgée d'air, on peut élever sa température notablement au-dessus de 100° ; mais en introduisant une tige de métal ou de bois qui entraîne des bulles d'air, on provoque l'ébullition ; il semble donc qu'il soit nécessaire d'avoir, au sein du liquide, de petites bulles d'air autour desquelles commence l'ébullition.

Une autre anomalie se présente : c'est la caléfaction ; si on chauffe fortement une coupelle métallique A (fig. 79) et qu'on y projette de l'eau, cette eau se rassemble en un globule B et ne bout pas, quoique la température de A soit très supérieure à 100°.



Fig. 79.

On constate avec un thermomètre que la température de B est de 96° à 98° à la partie basse, 90° à la surface supérieure (Expériences de M. Berger sur de gros globules). De

plus, le globule ne touche pas la coupelle A, il en est séparé par une couche de vapeur.

Ce phénomène ne se produit que si A est à une température supérieure à 140° ; si on laisse refroidir A, quand la température atteint 140° (pour l'eau), le globule s'étale et entre en ébullition violente.

Ces particularités sont facilement explicables ; à la température de 140° et aux températures supérieures, les propriétés capillaires de l'eau, différentes de celles à la température ordinaire, lui permettent de subsister en globule comme du mercure ; en outre, il se produit au contact de A une évaporation rapide et une gaine de vapeur qui isole et rafraîchit le globule suffisamment pour que sa température reste inférieure à 100° .

§ VI. — MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS.

On a vu précédemment que, dans un espace limité et plein d'air, la vapeur d'eau prenait une tension égale à celle qu'elle aurait eu dans le vide à la même température.

Cette loi est générale et s'applique à tous les liquides ; on constate en outre que cette pression s'ajoute à celle de l'air ou du gaz déjà contenu dans l'enceinte.

Dans le cas où les vapeurs ne sont pas saturantes ($f < F$), la seconde loi s'applique également : les gaz et les vapeurs, se mêlant entre eux, prennent une tension totale égale à la somme des tensions qu'ils auraient individuellement dans le même espace.

Il ne faut pas oublier que, si la tension de la vapeur f est inférieure à la tension maxima F qu'elle aurait dans le vide à la même température, la vapeur constitue une vapeur sèche, par suite un gaz, et suit approximativement les lois de Mariotte et Gay-Lussac.

Il n'est donc pas étonnant de retrouver l'énoncé de la loi du mélange des gaz.

Remarque. — Si le baromètre marque une pression H , et que la tension de la vapeur d'eau soit f , la pression de l'air est $H - f$.

§ VII. — HYGROMÉTRIE.

1. *Son objet.* — L'hygrométrie a pour objet la détermination de la proportion de vapeur contenue soit dans l'atmosphère, soit dans un volume d'air limité.

Le degré d'humidité ou état hygrométrique se définit généralement ainsi : c'est le rapport entre la tension de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère et la tension qu'aurait la vapeur d'eau à la même température si l'air était saturé.

Si f est la tension de la vapeur et F celle de la vapeur saturée à la même température, l'état hygrométrique est :

$$e = \frac{f}{F}.$$

Cet état hygrométrique ne dépend donc pas de la quantité absolue de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, mais de la tension f ; quand l'air est froid, il est saturé avec peu de vapeur ; quand il est chaud, au contraire il en faut une plus grande quantité. Quand on chauffe un appartement, on ne diminue pas la quantité de vapeur contenue, mais on diminue son humidité en reculant le point de saturation.

Les appareils employés pour déterminer e sont les hygromètres ; il en existe quatre types principaux : les hygromètres chimiques, les hygromètres à absorption, les hygromètres à condensation et les psychromètres.

2. *Hygromètre chimique.* —

On fait passer un volume connu d'air sur une substance desséchante, du chlorure de

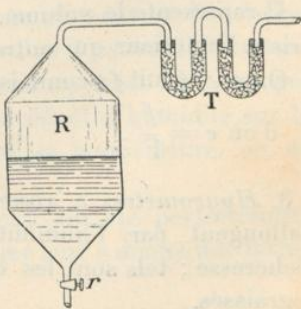


Fig. 80.

Physique et chimie. — GILLE.

calcium par exemple. On a pesé la substance avant le passage de l'air, on la pèse ensuite ; on a par différence le poids p d'eau recueillie. Si V est le volume d'air qui a passé, t la température, f la tension de vapeur dans l'atmosphère, on peut, connaissant la densité de la vapeur t , calculer f ; en effet il suffit d'appliquer les formules qu'on a données du poids des gaz à des températures et pressions variables.

La densité de la vapeur d'eau définie comme la densité des gaz est : 0,622. On a donc :

$$p = V \times 1,293 \times 0,622 \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{f}{760}.$$

L'appareil est disposé comme l'indique la figure 80 ; un réservoir R plein d'eau porte un robinet r à sa partie inférieure. Si on l'ouvre, l'eau s'écoule et aspire l'air par une série de tubes T qui contiennent les matières desséchantes.

Soit U le volume d'air dans R ; il n'est pas égal au volume d'air pris à l'extérieur, car, à l'extérieur, il y avait de la vapeur d'eau à la pression f , au lieu que dans R il y a excès d'eau et l'air est saturé d'humidité, donc contient de l'eau à la pression F . En appliquant la loi de Mariotte, on a donc la relation :

$$V (H - f) = U (H - F), \quad \text{d'où } V = U \frac{H - F}{H - f}.$$

U représente le volume d'eau écoulé ; V est le volume pris à l'extérieur qui entre dans l'expression de p .

On en déduit f ; connaissant la température t , on connaît F , d'où $e = \frac{f}{F}$.

3. *Hygromètres à absorption.* — Certaines substances s'allongent par l'humidité et se raccourcissent par la sécheresse ; tels sont les cheveux, une fois qu'ils ont été dégraissés.

Sur ce principe est basé l'hygromètre de Saussure ; un cheveu est tenu en un point fixe A ; il s'enroule sur une

poulie B qui conduit une aiguille ; un poids p tend le cheveu dans la gorge de la poulie.

Ses allongements et ses raccourcissements provoquent donc des déplacements de l'aiguille sur un cadran.

Pour le graduer, on place l'appareil sous une cloche où se trouvent des substances desséchantes ; au bout d'une quinzaine de jours, le cheveu a atteint son raccourcissement maximum ; on marque 0 au point indiqué.

On le met ensuite sous une cloche dont les parois sont mouillées ; en quelques heures il a acquis son allongement maximum ; on marque 100 et on divise l'intervalle en 100 parties égales.

Cette division ne correspond pas à des valeurs proportionnelles de e ; il faut une table pour indiquer la concordance ; en outre, une table faite pour un hygromètre ne peut servir pour un autre, les cheveux ne suivant pas tous la même loi de raccourcissement.

Ces appareils sont donc peu précis ; mais ils sont transportables et n'exigent aucun calcul.

4. *Hygromètres à condensateur.* — Un corps est placé dans l'air et refroidi progressivement au-dessous de la température ambiante ; il arrive un moment où la tension de la vapeur d'eau contenue dans l'air f est égale à la tension maxima de la vapeur d'eau correspondant à la température du corps ; il se fait alors un dépôt d'humidité sur le corps. Si on connaît à ce moment sa température, on en déduit f .

Ces appareils inventés par Daniell ont été perfectionnés par Regnault et Alluard ; ce dernier leur a donné une forme commode.

Un vase V a une paroi formée d'une lame bien polie, argent ou laiton doré ; une lame C encadre la précédente et sert de point de comparaison.



Fig. 81.

Dans le vase se trouve un thermomètre T et deux tuyaux A, B, aboutissent, l'un à la partie supérieure, A, l'autre à la partie inférieure, B. On met de l'éther et on le fait évaporer, soit par aspiration en A, soit par refoulement d'air en B. Une fenêtre percée dans la lame V permet de lire la graduation indiquée par le thermomètre.

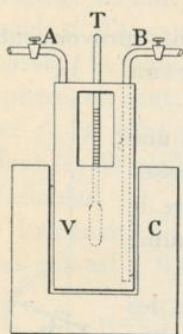


Fig. 82.

Quand la rosée apparaît, le thermomètre marque t' ; on laisse l'appareil se réchauffer et on observe la disparition de la rosée à une température t'' ; on peut admettre que la température caractérisant

le point de rosée est : $t = \frac{t' + t''}{2}$.

5. *Psychromètres*. — Ce sont des appareils qui font connaître le degré d'humidité de l'atmosphère par la vitesse de l'évaporation d'un corps mouillé.

Deux thermomètres T_1 , T_2 , sont placés au voisinage l'un de l'autre; l'un T_1 est sec, l'autre T_2 a son réservoir enveloppé de mousseline constamment humectée par l'eau venant d'un réservoir R. Le thermomètre T_2 marque dans ces conditions une température inférieure à celle de T_1 ; la différence est d'autant plus grande que l'air est moins près de son [point de saturation, car la vitesse d'évaporation est plus grande¹.

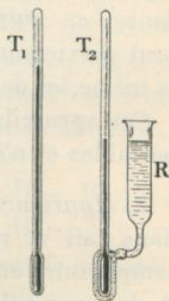


Fig. 83.

Si t et t' sont les températures indiquées, F' la tension correspondant à t' , f la tension cherchée, H la pression barométrique, on admet la relation :

$$t - t' = A \frac{(F' - f)}{H},$$

1. On verra en étudiant les chaleurs de vaporisation la raison de ce refroidissement.

qu'on pourrait démontrer en écrivant que la chaleur rayonnée est égale à la chaleur de vaporisation de l'eau.

On déduit de cette expression :

$$f = F' - \frac{H(t - t')}{A}.$$

Il faut donc, une fois l'appareil préparé, déterminer A ; pour cela on opère d'abord dans un air où l'on a déterminé e avec un hygromètre. On connaît donc f ; on lit t , t' , H et on en déduit F' ; on peut alors tirer A de la formule.

A étant connu, l'appareil est capable de donner les indications dans un air quelconque.

L'inconvénient de cet appareil est que A n'est pas absolument constant : il varie avec la position de l'appareil, la vitesse du vent, etc. ; les observations ne peuvent donc pas, avec cet appareil, être très rigoureuses.

CHAPITRE IV

Calorimétrie.

§ I. — DÉFINITIONS.

1. *Calorimétrie*. — Dans tous les phénomènes précédemment étudiés, il y a des dégagements ou des absorptions de chaleur. La calorimétrie se propose la mesure de ces quantités de chaleur qui provoquent les variations de température ou les changements d'état. On se sert pour cela d'appareils appelés calorimètres.

2. *Calorie*. — Pour mesurer les quantités de chaleur, il faut une unité ; on prend comme unité la quantité de chaleur nécessaire pour amener de 0° à 1° soit 1 kilogramme d'eau pure, ce qui constitue la grande Calorie, soit 1 gramme d'eau, ce qui constitue la petite Calorie.

On a donc deux unités, la grande Calorie étant mille fois plus grande que la petite.

3. *Chaleurs spécifiques*. — On constate que si 1 kilogramme d'eau exige par définition une grande calorie pour passer de 0° à 1° , d'autres corps, de masse égale à 1 kilogramme, exigeront plus ou moins. On définit cette particularité par une caractéristique des corps : la chaleur spécifique ou chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° l'unité de poids du corps (gramme ou kilogramme).

4. — Les méthodes calorimétriques reposent sur des principes que l'on suppose exacts. On suppose d'abord que la quantité de chaleur nécessaire pour élever l'unité de poids d'un corps de t° à $t + 1^{\circ}$ est toujours la même quel que soit t (chaleur spécifique constante). En admettant cette hypothèse, on a les principes suivants :

La quantité de chaleur Q nécessaire pour élever un corps de t à t' est proportionnelle : 1° à son poids ; 2° à la différence $t' - t$.

Quand on mélange deux poids égaux d'une substance, à des températures différentes, la température du mélange est égale à la moyenne des températures.

§ II. — CALORIMÈTRES.

1. *Calorimètre à eau.* — C'est l'appareil le plus employé aujourd'hui ; supposons qu'il s'agisse de déterminer la chaleur spécifique d'un corps ; on le pèse, puis on le porte à une température connue, 100° par exemple en le maintenant dans un courant de vapeur d'eau.

On le plonge alors dans une masse connue d'eau froide, de température déterminée. Il se fait un échange de chaleur : le corps perd de la chaleur qui chauffe l'eau froide ; celle-ci prend, au bout d'un certain temps, une température moyenne qui est aussi celle du corps refroidi ; on la mesure avec le thermomètre ; on déduit de ces données et observations la chaleur spécifique cherchée.

En effet, soit P le poids du corps, T la température à laquelle il a été chauffé ; p le poids d'eau froide, t sa température initiale ; le vase dans lequel est contenue l'eau était aussi à température t au début de l'expérience ; soit p' son poids, c' sa chaleur spécifique.

La température finale étant θ , le corps a perdu une quantité de chaleur $Pc(T - \theta)$; l'eau a gagné $p(\theta - t)$, sa chaleur spécifique étant égale à l'unité.

Le vase a gagné $p'c'(\theta - t)$. Comme il n'y a pas eu d'échanges avec l'extérieur :

$$Pc(T - \theta) = p(\theta - t) + p'c'(\theta - t).$$

$$\text{D'où on déduit : } c = \frac{(p + p'c')(\theta - t)}{P(T - \theta)}.$$

Si c' n'était pas connu, on devrait commencer par le

déterminer, par exemple en ajoutant une masse d'eau (chaleur spécifique = 1) à température connue.

L'appareil est représenté sur la figure 84 ; un vase intérieur en métal (platine) très peu épais contient l'eau dans laquelle se feront les mélanges ; le vase repose sur des pointes de liège et est placé au centre d'un vase B dont l'intérieur est poli pour réfléchir la chaleur rayonnée par A ; il est entouré par un récipient à double enveloppe plein d'eau et garni extérieurement de matière isolante, pour éviter les déperditions de chaleur.

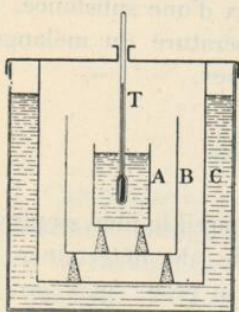


Fig. 84.

Le couvercle s'oppose au rayonnement et à l'évaporation ; un thermomètre plonge dans le calorimètre et permet la lecture des températures.

2. *Calorimètre à glace.* — Black avait inventé une méthode très simple dite du puits de glace ; dans un bloc de glace A, on creuse un trou P que l'on dessèche soigneusement. Au-dessus, on ferme par une plaque de glace B.

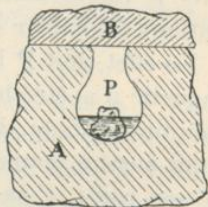


Fig. 85.

Si on introduit un corps chaud dans la glace, on fait fondre celle-ci ; on verra plus loin que la chaleur de fusion de la glace (ou chaleur nécessaire pour fondre 1 gramme de glace) est 80 calories (petites) environ.

Si donc on trouve p grammes d'eau, le corps a dégagé $80 p$ calories. Sa température initiale était T , finale 0 ; si c est sa chaleur spécifique, il a perdu PcT .

$$PcT = 80 p, \text{ d'où l'on déduit } c.$$

Cette méthode, qui a donné l'idée de plusieurs appareils analogues (Laplace et Lavoisier-Bunsen), est moins précise

que celle du calorimètre à mélange, actuellement seul couramment employé.

§ III. — CHALEURS SPÉCIFIQUES.

1. *Solides.* — Les chaleurs spécifiques étudiées par les méthodes que l'on vient d'indiquer sont variables avec les substances ; mais toutes sont inférieures à celle de l'eau. On trouve par exemple :

Argent	0,0570	Glace	0,5040
Cuivre	0,0952	Platine	0,3240
Fer	0,1138	Or	0,0324

2. *Liquides.* — Leurs chaleurs spécifiques sont également inférieures en général à celle de l'eau ; la chaleur spécifique d'un corps à l'état liquide est plus grande qu'à l'état solide. Ainsi l'eau a 1 pour chaleur spécifique par définition, la glace 0,504.

3. *Variations avec les températures.* — Contrairement à ce qu'on a supposé, la chaleur spécifique des corps n'est pas constante ; elle varie avec la température ; mais pour les solides, cette variation est insignifiante entre 0 et 100° ; pour les liquides les variations sont plus importantes, sauf pour l'eau dont la chaleur spécifique est à peu près constante.

4. *Gaz.* — On définit la chaleur spécifique des gaz comme celle des solides et des liquides en la comparant à celle de l'eau. Mais il y a deux cas à considérer pour les gaz : car, lorsqu'on chauffe un solide, son volume varie très peu ; il n'en est pas de même des gaz : ceux-ci peuvent être renfermés dans un volume invariable et l'on détermine le coefficient à volume constant c ; ou bien le gaz est maintenu toujours à la même pression et l'on détermine son coefficient à pression constante C^1 .

1. Le rapport $\frac{C}{c}$ est à peu près le même pour tous les gaz et égal à 1,41

Ce dernier est seul susceptible de détermination expérimentale ; on a, d'autre part, calculé le rapport $\frac{C}{c}$; par suite, connaissant C , on peut déduire c .

Regnault a effectué la détermination de C en faisant circuler un courant de gaz à une température donnée dans un serpentín placé dans le calorimètre. Cette expérience offre d'ailleurs beaucoup de difficultés et exige des corrections, en raison de la durée de l'expérience et du refroidissement par rayonnement.

La détermination a été faite sous la pression de 1 atmosphère environ entre 0° et 200° . Toutes les chaleurs spécifiques ont été trouvées inférieures à 1, sauf l'hydrogène ($C = 3$) ; celle de l'air est 0,237 ; la plus faible, celle du chlore, est 0,121.

En outre, on observe que, pour les gaz éloignés de leur point de liquéfaction, cette chaleur spécifique est indépendante de la pression et de la température.

En somme, pour les gaz qui suivent la loi de Mariotte, le coefficient C est constant pour chaque gaz, quelles que soient la pression constante à laquelle on opère et les différences de température.

§ IV. — CHALEURS DE FUSION ET DE VAPORISATION.

1. *Fusion.* — On a constaté qu'un corps en fondant absorbe de la chaleur et inversement qu'il en dégage en se solidifiant ; ces quantités de chaleur sont égales, donc la chaleur de fusion est égale à celle de solidification.

L'étude de ces chaleurs peut être faite au calorimètre et alors c'est la chaleur de fusion qu'on détermine directement.

Black avait trouvé que celle de la glace était 80 calories ; ce chiffre corrigé par des expériences précises a été ramené à 79 cal. 25. Ce nombre est un des plus considérables ; celui du zinc est 28, 13, de l'étain 14, 25, du soufre 9, 37.

On voit donc que, lorsqu'on chauffe un corps pour le fondre, du moment où il entre en fusion, (sa température reste constante) toute la chaleur dépensée sert à fournir la chaleur de fusion et à opérer le changement d'état.

2. *Vaporisation.* — Les liquides pour se vaporiser absorbent une quantité de chaleur considérable ; on définit la chaleur de vaporisation : le nombre de calories qu'absorbe 1 gramme de ce liquide pour se vaporiser, sans élévation de température (on l'évalue alors en petites calories).

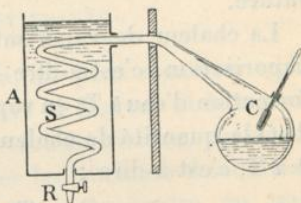


Fig. 86.

Inversement, quand la vapeur se transforme en liquide, elle restitue la même quantité de chaleur ; la chaleur de liquéfaction se définirait de même et on voit qu'elle est égale à la chaleur de vaporisation.

Pour déterminer la chaleur de liquéfaction, on amène la vapeur à se condenser dans un serpent placé dans le calorimètre ; on mesure l'élévation de température et le nombre de grammes condensés. La méthode générale du calorimètre nous donnera le résultat cherché.

3. *Chaleur de vaporisation de l'eau.* — Despretz avait effectué cette détermination de la façon indiquée figure 86 ; une cornue C munie d'un thermomètre sert à vaporiser l'eau, qui passe à l'état de vapeur dans le serpent S où elle se condense ; ce serpent est placé dans le vase d'un calorimètre A.

On pèse l'eau recueillie par le robinet R.

Despretz avait trouvé 540 calories à 100°. Regnault par des expériences plus précises ramena ce chiffre à 537.

Si on ajoute à ces 537 calories, les 100 calories nécessaires pour amener 1 gramme d'eau de 0° à 100°, 637 cal. représentent la *chaleur de vaporisation totale de l'eau à 0°*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour amener l'eau de 0° à 100° et la vaporiser à cette température.

Regnault détermina la chaleur de vaporisation totale de l'eau pour différentes températures ; il donna une formule empirique générale :

$$Q = 606,5 + 0,305 T.$$

C'est-à-dire Q représente la quantité de chaleur nécessaire pour amener l'eau de 0° à T° et la vaporiser à cette température.

La chaleur de vaporisation à T° , ou *chaleur latente* de vaporisation, c'est-à-dire la chaleur nécessaire à la transformation d'eau à T° en vapeur à T° , s'obtient en retranchant de Q la quantité de chaleur nécessaire pour amener l'eau de 0 à T , c'est-à-dire :

$$\lambda = Q - T = 606,5 - 0,695 T.$$

Si on considère un poids de 1 gramme, λ et Q sont donnés en petites calories ; si c'est 1 kilogramme, λ et Q sont exprimés en grandes Calories.

CHAPITRE V

Thermodynamique.

§ I. — CHALEUR ET TRAVAIL.

Par de nombreuses expériences, on peut constater qu'il existe une certaine corrélation entre la chaleur et le travail mécanique ; ce dernier peut se transformer en chaleur : les frottements peuvent échauffer les surfaces frottantes ; une balle de plomb lancée violemment contre un mur s'écrase et l'élévation de température subséquente peut être assez forte pour en amener la fusion. Inversement, dans une machine à vapeur, nous brûlons du charbon, donc nous développons de la chaleur et nous recueillons de l'énergie mécanique.

Toute quantité de chaleur est donc susceptible d'une transformation au moins partielle en énergie mécanique ; et inversement tout travail peut être transformé en chaleur.

§ II. — ÉQUIVALENCE.

1. *Principe de l'équivalence.* — Mais il y a plus : il existe une relation numérique entre la quantité de travail et la quantité de chaleur produite par ce travail ; en outre, cette relation est toujours la même et ne dépend pas des machines ni des substances qui ont servi d'intermédiaires : il y a seulement la condition que ces machines se trouvent à la fin de la transformation dans le même état qu'au début, c'est-à-dire n'aient pas subi une modification qui eût pu absorber du travail.

Inversement, à chaque quantité de chaleur correspond une quantité de travail produit et la relation est la même

que dans le cas précédent ; il y a donc équivalence complète entre la chaleur et le travail, quels que soient l'ordre de la transformation, les états intermédiaires et les moyens employés pour effectuer cette transformation.

On nomme Équivalent mécanique de la chaleur, le travail (en kilogrammètres) qui correspond à l'unité de quantité de chaleur (grande Calorie) ; inversement, l'Équivalent calorifique du Travail sera le nombre de Calories correspondant à l'unité de travail (kilogrammètre).

2. Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Expérience de Joule. — Joule faisait tourner un système de palettes P dans un calorimètre à eau A ; deux cordons enroulés dans le même sens sur un tambour T sont tirés par des poids QQ qui mettent l'ensemble en mouvement.

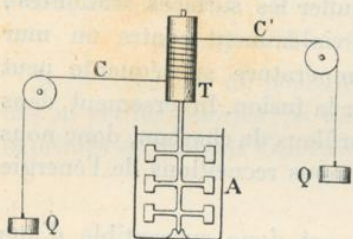


Fig. 87.

Si les poids tombent d'une hauteur H, le travail produit

est PH, P étant la somme des poids :

Dans le calorimètre, θ étant l'élévation de température, la quantité de chaleur produite est : $(m + m'c')\theta$, m étant le poids d'eau du calorimètre, m' le poids des accessoires, c' leur chaleur spécifique.

Donc $\frac{PH}{(m + m'c')\theta}$ représente l'équivalent mécanique de la calorie.

Il y a en outre à faire des corrections, car une partie du travail est absorbée par les frottements ; cette partie était calculée à part et défalquée du travail total.

Joule a fait un grand nombre d'expériences qui l'ont conduit à une moyenne de 425 kilogrammètres pour une grande Calorie.

3. Autres expériences. — On a fait également des expé-

riences sur l'élévation de température produite par un travail déterminé sur du plomb qu'on écrasait ; cette expérience est susceptible d'erreurs ; mais on est arrivé cependant à une valeur voisine de 425 kilogrammètres.

D'autres expériences précises ont conduit à l'adoption du nombre 426 comme équivalent mécanique de la chaleur.

Une grande Calorie équivaut à 426 kilogrammètres.

Inversement $\frac{1}{426}$ est l'équivalent calorifique du kilogrammètre.

§ III. — PRINCIPE DE CARNOT.

Dans la nature nous trouvons des substances capables de nous fournir l'énergie calorifique ; le charbon, par exemple, par sa combustion, dégage de la chaleur.

On utilisera des machines, dites machines thermiques, pour effectuer la transformation de cette chaleur en travail qui suppléera à la force de l'homme, trop limitée.

Mais, pour une calorie dépensée, retrouverons-nous 426 kilogrammètres directement utilisables ? non, pour beaucoup de raisons. Nous aurons des pertes diverses : par exemple, dans une machine à vapeur, la chaudière rayonne de la chaleur qui est perdue dans l'atmosphère, la fumée en entraîne une autre partie ; donc la chaudière n'utilisera pas, pour donner de la vapeur, toute la chaleur qu'on lui donne.

D'un autre côté, dans la machine il y a des pertes par rayonnement et conductibilité, des frottements, des chocs.

A côté de ces causes diverses, et dont on peut concevoir la disparition par les perfectionnements successifs de la machine, il y a une cause de perte qui est inhérente à l'essence même de la machine thermique. C'est ce qu'exprime le principe de Carnot.

Dans les machines, on utilise un corps ou un système de corps qui parcourent un cycle fermé, c'est-à-dire qui

passent par une succession d'états dont le dernier est le même que le premier ; la quantité de chaleur transformée dans la machine est de 1 calorie par 426 kilogrammètres produits.

Mais cette transformation ne peut se faire sans une chute de chaleur. Sadi Carnot a énoncé le principe suivant :

Il ne peut y avoir production de travail par un moteur thermique sans transport de chaleur d'une source chaude sur une source froide.

Donc, la source chaude, dans le cas de la machine à vapeur ce sera la chaudière, fournira une quantité de chaleur Q_1 ; de cette quantité, une partie de Q_0 ira sur la source froide, en vertu du principe précédent ; une autre partie Q_2 sera transformée en travail ; on aura donc :

$$Q_1 = Q_0 + Q_2.$$

et le travail produit :

$$W = E Q_2,$$

E étant l'équivalent mécanique de la calorie.

Si on considère le rapport $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1}$ de la chaleur utilisée à la chaleur fournie par la source chaude, on a ce qu'on appelle le *Rendement du cycle* ou coefficient économique de la machine.

On ne pourra donc pas transformer complètement la chaleur Q_1 fournie à la machine ; mais il faudra réduire le plus possible la quantité Q_0 perdue.

Il y a une limite à cette réduction.

Carnot énonça un second principe à ce sujet : Dans une machine parfaite (où Q_0 sera minimum), le rendement est indépendant des agents mis en œuvre, il est fixé par la température des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.

On appelle en Thermodynamique température absolue, une échelle de températures déterminée analytiquement et qu'on peut définir ainsi :

La température absolue est égale à la température centigrade augmentée de 273 degrés.

Donc, la température absolue T d'un corps à température centigrade t est :

$$T = 273 + t.$$

Si, dans le cas qui nous occupe, la température de la source chaude est T_1 , celle de la source froide T_0 , d'après le second principe de Carnot, la machine parfaite, c'est-à-dire de rendement maximum, aura un rendement fonction de T_1 et T_0 .

Et on démontre que :

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = \frac{T_1 - T_0}{T_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1},$$

dans le cas de la machine parfaite.

En résumé : Une machine thermique fonctionnant entre deux températures T_1 et T_0 , T_1 température absolue de la source chaude, T_0 de la source froide, exige pour son fonctionnement le passage d'une quantité de chaleur Q_0 de la source chaude sur la source froide, quantité qui ne sera pas transformée en travail.

Le rendement $\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1}$ est au plus égal à $\frac{T_1 - T_0}{T_1}$.

§ IV. — APPLICATION AUX MACHINES.

1. *Machines à vapeur. Hautes pressions.* — On voit immédiatement, d'après l'expression du rendement $1 - \frac{T_0}{T_1}$, l'intérêt qu'il y a à refroidir le condenseur : T_0 est plus faible, et de la vapeur à plus haute pression, T_1 plus élevé. Aussi les machines à haute pression actuelles sont-elles plus économiques que celles à basse pression anciennes. De plus, la surchauffe de la vapeur (Cf. Cours de Machines) permet d'élever T_1 sans augmenter outre mesure les pressions.

Physique et chimie. — GILLE.

Prenons un exemple : une machine admet de la vapeur à 200° ; le condenseur est à 40° ; les températures absolues sont :

$$T_0 = 273 + 40 = 313.$$

$$T_1 = 273 + 200 = 473.$$

Le rendement est $\frac{160}{473} = 0,34$ pour la machine parfaite ; c'est le rendement qu'on ne pourra jamais atteindre quelque perfection que l'on puisse donner à la machine. (Les meilleures machines n'atteignent pas 0,1.)

2. *Détente.* — Accessoirement, on peut rattacher à ces théories l'utilité de la détente dans la machine. Supposons que l'on introduise de la vapeur à 6 kilogrammes et qu'il n'y ait pas de détente ; c'est-à-dire que la vapeur exerce sur le piston pendant toute sa course une pression de 6 kilogs. Par l'évacuation, la vapeur à 6 kilogs va directement au condenseur, emportant la chaleur correspondant à cette pression.

Si, au contraire, on admet pendant une fraction de la course seulement, et qu'on détende ensuite la vapeur, celle-ci diminue de pression, donc aussi de température et quand on évacuera au condenseur, de la vapeur moins chaude s'en ira, emportant donc moins de calories. On diminue la quantité de chaleur Q_0 envoyée de la source chaude sur la source froide.