

CHAPITRE V

CHANGEMENTS D'ÉTAT DES CORPS

PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE, ET PASSAGE INVERSE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT SOLIDE.

253. Changements d'état des corps, sous l'action de la chaleur.

— Lorsqu'on porte un corps solide à des températures de plus en plus élevées, il arrive en général un moment où il devient liquide : c'est le phénomène de la *fusion*. — Réciproquement, les corps liquides, lorsqu'on les refroidit suffisamment, peuvent prendre l'état solide : c'est le phénomène de la *solidification*.

Enfin, les liquides, en absorbant de la chaleur, se transforment en des corps gazeux, qu'on désigne plus particulièrement sous le nom de *vapeurs* : c'est le phénomène de la *vaporisation*. — Réciproquement, les vapeurs, en perdant la chaleur qu'elles avaient gagnée, reviennent à l'état liquide : c'est le phénomène de la *condensation* ou de la *liquéfaction*.

Nous allons étudier successivement chacun de ces *changements d'état*.

254. Phénomène de la fusion. — Pour nous faire une idée des particularités que présente le phénomène de la fusion, plaçons des morceaux d'étain sur le feu, dans une cuiller de fer. La température s'élevant progressivement, il arrive un moment où l'on voit couler des gouttes d'étain fondu : toute la masse fond ainsi peu à peu, et, au bout de quelque temps, il ne reste plus que de l'étain liquide. — Ce qu'il importe de remarquer, c'est que, si un thermomètre est placé au milieu de l'étain, on observe que la fusion commence toujours à une même température, qui est ici de 250°; cette température est ce qu'on appelle le *point de fusion* de l'étain. — On observe, en outre, que la température reste constante, depuis le moment où la fusion commence jusqu'au moment où elle se termine.

En général, si l'on fait abstraction des corps, tels que le verre, qui ne deviennent liquides qu'en passant par une série d'états plus ou moins pâteux, le phénomène de la fusion est soumis aux deux lois suivantes :

1° Un même corps entre toujours en fusion à une même température, qu'on appelle son point de fusion.

2° Cette température une fois atteinte, la fusion du corps s'effectue d'une manière successive, sa température demeurant invariable pendant toute la durée du phénomène.

255. Points de fusion des divers corps. — Chaque substance a un point de fusion déterminé, qui est souvent un indice précieux de sa pureté, car la présence de matières étrangères peut faire varier de plusieurs degrés la température de la fusion.

La glace fond exactement à 0°, puisqu'on a pris précisément la température de la glace fondante pour fixer le zéro du thermomètre. — Le tableau suivant donne les points de fusion de quelques corps solides, classés par ordre alphabétique.

POINTS DE FUSION.		POINTS DE FUSION	
Acier.	1500 à 1400°	Iode.	107°
Antimoine	440	Mercure.	—40
Argent.	1000	Or	1250
Bismuth.	265	Phosphore	44
Blanc de baleine.	49	Plomb	520
Cire blanche.	68	Potassium.	58
Étain.	250	Sodium.	90
Fer	1500 à 1600	Soufre	110
Fonte blanche.	1050 à 1100	Sulf.	44
Fonte grise.	1100 à 1200	Zinc	450
Glace	0°		

Certains corps solides ont été considérés d'abord comme *réfractaires*, c'est-à-dire comme infusibles ; à mesure que l'on est parvenu à produire des températures plus élevées, on a vu diminuer le nombre de ces corps. — Despretz, en combinant les effets calorifiques du soleil, de la pile et du chalumeau à gaz, a fondu l'alumine, la magnésie, et ramolli le charbon. — En activant la flamme du gaz d'éclairage par un courant d'oxygène, et opérant dans un petit four en chaux vive, H. Sainte-Claire Deville et Debray ont pu fondre plusieurs kilogrammes de platine, et c'est là une opération qui est maintenant entrée dans la pratique industrielle. — Tout porte à croire que, avec des sources de chaleur suffisamment énergiques, on parviendrait à fondre toutes les substances solides, à l'exception d'un certain nombre de corps composés, dont les éléments se dissocient avant que ces corps entrent en fusion.

256. Chaleur de fusion. — La température d'un corps demeurant invariable pendant tout le temps que dure sa fusion, quelle que soit l'activité du foyer de chaleur qui lui est appliqué, on en doit conclure que la chaleur fournie par le foyer est uniquement employée à produire le changement d'état : on nomme *chaleur latente de fusion*, ou simple-

ment *chaleur de fusion*, la chaleur que doit absorber un corps solide, pour passer à l'état liquide sans changement de température.

Nous verrons plus loin (chapitre IX) comment on peut mesurer la chaleur de fusion des divers corps.

257. Solidification. — Prenons maintenant de l'étain *liquide*, chauffé au-dessus de son point de fusion, à 260° ou 280° par exemple, et observons ce qui se passe quand on le laisse refroidir. — Au moment où il revient à sa température de fusion, c'est-à-dire à 250°, une partie de la masse commence à se solidifier; la solidification se continue ensuite, *sans variation de température*, à mesure que l'étain abandonne la chaleur qu'il avait prise pour fondre. C'est seulement lorsque toute la masse est devenue solide, que la température commence à s'abaisser au-dessous de 250°.

En général, si l'on fait abstraction des corps qui passent par une série d'états pâteux, on peut dire que le phénomène de la solidification est assujéti à des lois semblables à celles de la fusion : un corps liquide tend à se solidifier à une température déterminée, qui est précisément la *température de fusion* du corps solide dans lequel il se transforme, et il conserve cette même température pendant tout le temps que dure la solidification de la masse tout entière.

Cependant la solidification présente une anomalie qu'il est important de signaler. — Il est rare qu'une masse *entièrement liquide* commence à se solidifier à la température précise qu'indique la règle précédente : le plus souvent, on peut abaisser sa température notablement au-dessous de la température de fusion, sans que la solidification se produise. — Ce phénomène a été désigné sous le nom de *surfusion*; nous allons en indiquer les principales particularités.

258. Phénomènes de surfusion. — **Expériences de M. Gernez.** — Lorsqu'un liquide est placé dans des conditions telles, qu'il ne se trouve, en aucun point de sa masse, *aucune parcelle solide semblable à celles dans lesquelles il se transformerait*, l'expérience montre qu'il peut se refroidir à une température bien inférieure à son point de fusion, sans passer à l'état solide.

Mais si l'on vient alors à y introduire une parcelle du corps solide dans lequel le liquide peut se transformer, la solidification se produit. Si elle n'est pas complète, elle porte sur une portion de la masse d'autant plus grande que la température était plus basse; en outre, *la température remonte à la température de fusion du corps*. — Cette dernière particularité s'explique, en remarquant que les parties solidifiées abandonnent leur chaleur de fusion, laquelle sert à réchauffer le reste de la masse : la solidification porte donc seulement, au premier instant, sur une quantité de substance telle, que la chaleur dégagée par elle fasse remonter la température de la masse tout entière jusqu'au point de fusion.

Voici une expérience, qui est due à M. Gernez, et qui permet de réaliser facilement la surfusion, pour le phosphore. — Dans un grand ballon de verre plein d'eau (*fig. 185*), on assujéti un large tube A contenant du phosphore B, couvert d'une couche d'eau C; à côté de ce tube, est fixé un thermomètre T. L'eau du ballon étant chauffée au-dessus de 44°, le phosphore fond; on retire alors le ballon du feu, et comme la masse d'eau est considérable, elle se refroidit avec une extrême lenteur. Au bout de plusieurs heures, la température étant descendue à 50°, par exemple, c'est-à-dire à une quinzaine de degrés au-dessous du point de fusion du phosphore, le phosphore n'est pas encore solidifié. — On peut même y plonger une baguette de verre, sans produire la solidification. Mais, si l'on frotte légèrement l'extrémité de cette baguette sur un morceau de phosphore solide, de manière à en détacher une parcelle, et qu'on touche ensuite avec cette extrémité la surface du phosphore surfondu, la solidification est instantanée. Le plus souvent, le phosphore se solidifie si rapidement, que la tige de verre ne peut y pénétrer.

Ce qu'il importe de remarquer, c'est qu'un corps solide ne peut faire cesser la surfusion, qu'à la condition de présenter une forme cristalline semblable à celle des cristaux qui peuvent se former. Ainsi, une parcelle de phosphore rouge ne détermine pas la solidification du phosphore surfondu.

259. Expériences de M. Louis Dufour. — Le phénomène de la surfusion est facilement réalisable quand le liquide est enfermé dans un tube capillaire; par ce procédé, Despretz avait pu refroidir l'eau jusqu'à — 20° sans qu'elle se congelât.

M. L. Dufour, de Lausanne, a obtenu le même résultat, en maintenant des gouttes d'eau en suspension dans un liquide de même densité, formé de chloroforme et d'huile d'amandes douces. — Dans une solution de chlorure de zinc, des gouttes de phosphore ont pu conserver l'état liquide au-dessous de 0°. — La solidification se produit immédiatement, si l'on vient à toucher les gouttes liquides avec un fragment solide du même corps.

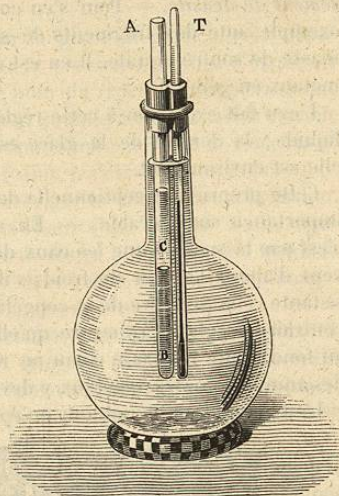


Fig. 185. — Surfusion du phosphore.

260. Changements de volume qui accompagnent la fusion ou la solidification. — La plupart des corps liquides, en passant à l'état solide, éprouvent une *diminution de volume* et, par suite, un *accroissement de densité*. — Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer, par exemple, que des fragments de soufre solide restent au fond d'une masse de soufre liquide. Il en est de même de la cire, du plomb et des métaux en général.

L'eau fait exception à cette règle. La glace flotte à la surface de l'eau liquide; la densité de la glace est donc moindre que celle de l'eau : elle est environ 0,92.

Cette propriété exceptionnelle de l'eau présente, dans la nature, une importance considérable. — En effet, pendant les hivers rigoureux, c'est par la surface que les eaux de nos lacs ou de nos rivières éprouvent d'abord l'action du froid; s'il vient à se former une couche consistante, elle préserve de la congélation les parties profondes. — Si, au contraire, la glace, à mesure qu'elle se forme, tombait successivement au fond, toute la masse d'eau ne tarderait pas à se congeler, et la vie des animaux ou des végétaux y deviendrait impossible.

L'augmentation de volume qu'éprouve l'eau, au moment où elle se

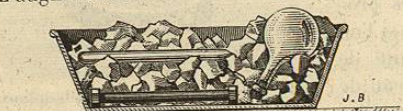


Fig. 186. — Augmentation du volume de l'eau au moment de la congélation.

congele, s'effectue avec une force d'expansion considérable. — Un canon de pistolet rempli d'eau, fermé par un bouchon à vis, et placé dans un mélange réfrigérant (fig. 186), se déchire, en produisant un bruit sec, au moment où l'eau intérieure se congèle (*). — Pendant les hivers rigoureux, les tuyaux qu'on a laissés remplis d'eau se fendent. — Ainsi s'expliquent encore les effets funestes que produisent les gelées sur les végétaux, en brisant les parois des tissus qui sont remplis de sève.

261. Influence de la pression sur la température de fusion. — Des expériences de Sir William Thomson et de Bunsen ont montré que la pression peut modifier la température de fusion.

Pour les corps exceptionnels dont le volume augmente par la solidification, un accroissement de pression *abaisse* la température de fusion. Tel est le cas de la glace, dont le point de fusion peut descendre jusqu'à $-0^{\circ},13$, sous une pression de 17 atmosphères (Sir W. Thomson).

Au contraire, pour les corps dont le volume diminue par la solidifi-

(*) La figure 186 montre le canon de pistolet, placé au fond d'un mélange de glace et de sel. A défaut d'un canon de pistolet, on peut prendre, soit un tube de verre, soit un ballon de verre fermé avec un bouchon de liège : la congélation se produisant d'abord dans le goulot du ballon, il se forme à l'intérieur une sorte de bouchon de glace, qui rend la fermeture plus hermétique.

cation, un accroissement de pression *élève* la température de fusion. C'est ce qui a été vérifié par Bunsen pour le blanc de baleine : ce corps fond à $47^{\circ},7$ sous la pression atmosphérique, et à $50^{\circ},9$ sous une pression de 165 atmosphères.

262. Phénomène du regel. — Pour la glace en particulier, l'*abaissement du point de fusion*, produit par la pression, permet d'expliquer le phénomène qu'on désigne sous le nom de *regel*. — Supposons que des fragments de glace, pris à 0° , soient soumis à une pression capable d'abaisser sensiblement le point de fusion : une partie de la glace va se liquéfier, en absorbant la chaleur de fusion nécessaire pour la faire passer à l'état liquide. Il va donc se produire, par le fait même de la fusion, un abaissement de température; mais l'eau, ainsi amenée à une température inférieure à 0 degré, ne pourra rester à l'état liquide que si la pression est maintenue; si la pression vient à être supprimée, la congélation se produira de nouveau : c'est le phénomène du *regel*.

Ainsi, en pressant fortement l'un contre l'autre deux morceaux de glace, on ne tarde pas à les souder. Dans ce cas, c'est en pénétrant dans les interstices laissés par les irrégularités des surfaces en contact, que l'eau se soustrait à la pression qui l'avait liquéfiée, et arrive à se solidifier de nouveau.

Prenons un bloc de glace, que nous ferons reposer sur des supports (fig. 187), et sur lequel nous placerons un fil métallique, tendu par

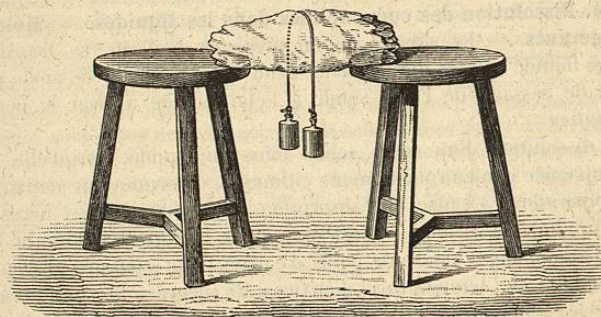


Fig. 187. — Phénomène du regel.

des poids de quelques kilogrammes. Nous verrons le fil métallique se frayer peu à peu un chemin au travers du bloc; mais ce chemin se refermera immédiatement de lui-même, par le *regel* de l'eau de fusion que la pression avait produite. — Au bout de quelque temps, le fil aura traversé la glace, sans y laisser de discontinuité.

263. Moulage de la glace — Phénomènes offerts par les glaciers. — L'expérience suivante, qui est due à Tyndall, s'explique encore

par le phénomène du regel. — On prend deux blocs de bois dur A, B (fig. 188), creusés chacun d'une cavité en forme de portion de sphère, de sorte que, quand ils sont superposés, ils laissent un espace vide,

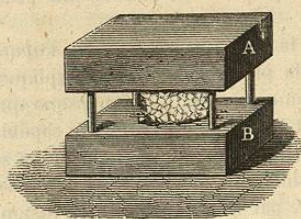


Fig. 188. — Moulage de la glace.

ayant la forme d'une lentille. Entre ces deux blocs on place de la glace pilée, et on la comprime fortement, à l'aide d'une presse. La glace se brise d'abord en fragments plus petits; mais bientôt ces fragments se réunissent entre eux, et l'on obtient finalement une lentille de glace transparente. Cette expérience fournit une explication des phénomènes que présentent les *glaciers*, dans les pays de montagnes. — La neige qui tombe sur les sommets des montagnes se transforme d'abord, sous l'influence de sa propre pression, en une masse qui n'est plus pulvérolente comme la neige, mais qui n'a pas encore la transparence de la glace: c'est ce qu'on appelle le *névé*. — Le névé, en glissant sur la pente des montagnes, et en arrivant dans les vallées, supporte des pressions de plus en plus grandes, de la part des couches qui s'accumulent à la partie supérieure. Il se transforme alors en une masse de glace transparente, qui se moule sur le contour des vallées, et constitue les *glaciers* proprement dits.

264. Dissolution des corps solides dans les liquides. — Mélanges réfrigérants. — Le sucre, mis en présence de l'eau, se transforme en un liquide qui se diffuse dans l'eau elle-même. — Ce mode particulier de passage de l'état solide à l'état liquide a reçu le nom de *dissolution*.

La dissolution d'un corps solide dans un liquide, lorsqu'elle n'est accompagnée d'aucun phénomène chimique, détermine un *abaissement de température*, à cause de l'absorption de chaleur qui est nécessaire pour produire la fusion. — C'est ainsi qu'en faisant dissoudre de l'azotate d'ammoniaque dans un poids d'eau égal au sien, on obtient un abaissement de température d'environ 26 degrés. Si, par exemple, l'eau et le sel étaient primitivement à 12°, le mélange descendrait à — 14° environ.

Dans les laboratoires ou dans l'industrie, on fait usage de mélanges de ce genre, pour abaisser la température des corps qui y sont plongés. — Ces *mélanges réfrigérants* peuvent être composés de manières très diverses: nous en citerons encore un ou deux exemples.

Le mélange formé de 3 parties de sulfate de soude et de 2 parties d'acide chlorhydrique sert pour fabriquer des glaces ou des sorbets, dans des appareils connus sous le nom de *glacières* (fig. 189). Le mélange réfrigérant est placé dans un vase AB, qu'on entoure de drap

pour le préserver du contact de l'air; le liquide sucré que l'on veut refroidir est introduit dans le vase métallique CD. On agite vivement, de manière à accélérer l'opération: c'est là une condition de succès, puisqu'il faut diminuer autant que possible le réchauffement produit par l'air extérieur et par le rayonnement des corps environnants.

Enfin, on emploie fréquemment un mélange de glace pilée et de sel marin, qui peut abaisser la température jusqu'à une vingtaine de degrés au-dessous de zéro. — L'efficacité de ce mélange est due, non seulement à la fusion du sel, mais aussi à ce que la présence du sel accélère considérablement la fusion de la glace; dès lors, la glace ne peut plus emprunter à l'air qu'une très petite partie de la chaleur qui lui est nécessaire pour passer à l'état liquide: la plus grande partie de cette chaleur est empruntée au mélange lui-même (*).

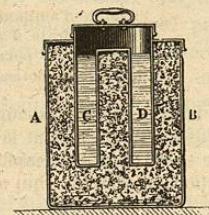


Fig. 189. — Fabrication des glaces et des sorbets.

265. Limite inférieure des températures que peut atteindre un mélange réfrigérant, formé de glace et d'un sel déterminé. — En général, un mélange réfrigérant, formé de glace et d'un sel déterminé, ne peut faire descendre la température que jusqu'à un point déterminé. C'est ce dont on peut se rendre compte par une expérience simple.

Prenons une solution saturée de sel marin dans l'eau et entourons le vase qui la contient d'un mélange réfrigérant, capable d'abaisser la température jusqu'à — 35° par exemple. Un thermomètre, plongé dans la solution, indiquera des températures graduellement décroissantes, mais seulement jusqu'à — 21° environ; à partir de ce moment, on constatera qu'il se forme à la fois des cristaux de sel marin et des cristaux de glace; le thermomètre ne s'abaissera au-dessous de — 21° qu'après la solidification totale du sel et de la glace. — Il est évident, d'après cela, que, si l'on emploie, pour une expérience quelconque, un mélange de glace et de sel marin, la température ne pourra jamais s'abaisser, par le fait de la fusion du mélange, au-dessous de — 21°; car, si elle descendait au-dessous, les cristaux de sel se reformeraient, avec dégagement de la chaleur de fusion. Une fois cette température atteinte, si le mélange n'est pas entièrement fondu, la température restera stationnaire jusqu'à ce que la chaleur fournie par les corps environnants ait achevé la fusion.

On trouve ainsi, pour chaque sel, une *limite inférieure* des températures que peut atteindre le mélange de ce sel avec la glace: cette limite n'est autre que le *point de congélation de la solution saturée* de ce sel dans l'eau.

(*) Si l'on mélange de la neige avec de l'acide sulfurique (acide dont le mélange avec l'eau liquide détermine une élévation de température), les résultats obtenus sont très différents, selon les proportions employées. — Avec une petite quantité de neige, 1 partie pour 4 d'acide sulfurique, on obtient un mélange dont la température s'élève à + 80°. Avec une grande quantité de neige, 4 parties pour 1 d'acide sulfurique, on obtient un mélange dont la température s'abaisse à — 20°.

Le tableau suivant indique les températures les plus basses que puissent atteindre les mélanges formés de glace et de quelques sels (*).

Sulfocyanure de potassium.	— 53° 2
Sel marin.	— 21° 2
Azotate d'ammoniaque.	— 16° 75
Chlorhydrate d'ammoniaque (sel ammoniac).	— 15° 5
Chlorure de potassium.	— 10° 8
Azotate de potasse (nitre ou salpêtre).	— 2° 8

Le chlorure de calcium donne, avec la neige, un mélange réfrigérant des plus énergiques, dont la limite n'est pas encore connue : elle doit être voisine de -50° . On peut employer ce mélange, par exemple, pour opérer la congélation du mercure, qui a lieu à -40° .

266. Phénomènes de sursaturation. — Pour la plupart des sels, la solubilité dans l'eau augmente avec la température. Il en résulte que, si l'on prépare à *chaud* une solution saturée d'un sel présentant cette propriété, et si on laisse refroidir cette solution, une partie du sel doit reprendre l'état solide : c'est l'un des procédés les plus employés en Chimie, pour obtenir la cristallisation des sels par *voie humide*.

Cependant, dans la plupart des cas, s'il ne reste, en présence de la solution chaude, aucune parcelle solide du sel qui a servi à la former, on peut laisser la température s'abaisser beaucoup, sans que la cristallisation commence; c'est un phénomène analogue à la surfusion (258); on le désigne sous le nom de *sursaturation*.

Ainsi, une solution chaude et concentrée de sulfate de soude ayant été introduite dans un ballon, et le col du ballon étant recouvert d'un capuchon de papier pour empêcher la chute des poussières de l'atmosphère, on constate que cette solution refroidie peut se conserver sursaturée pendant un temps à peu près indéfini. Si l'on vient à retirer le capuchon de papier, on voit se produire des aiguilles cristallines, qui se forment d'abord à la surface du liquide et qui envahissent bientôt la masse tout entière.

267. Causes capables de déterminer la cristallisation dans les solutions saturées. — M. Gernez a montré que, dans l'expérience précédente, la cristallisation est provoquée par l'arrivée de petits cristaux de sulfate de soude, qui flottent dans l'atmosphère, et qui sont surtout abondants dans l'air des laboratoires. Si quelques ballons ne cristallisent pas au moment où on les découvre, il suffit, pour déterminer la cristallisation, d'y faire tomber un petit cristal de sulfate de soude, ou d'y introduire une baguette portant une parcelle du sel cristallisé : on voit des aiguilles cristallines partir du point touché, et rayonner ensuite dans toute la masse.

(*) Les nombres de ce tableau ont été déterminés, pour la plupart, par le point de congélation de la solution saturée : ils sont extraits, soit des mémoires de M. Rüdorff, soit d'un travail inédit de M. Nouel.

Le phénomène de la sursaturation est d'ailleurs particulièrement facile à produire avec les sels déliquescents, qui ne peuvent pas se trouver à l'état de poussières solides dans l'atmosphère. — C'est ainsi, par exemple, qu'une solution sursaturée d'azotate de chaux, obtenue par l'action de la chaleur sur des cristaux additionnés de très peu d'eau, peut être étendue en couche mince sur une plaque de verre, sans cristalliser. Mais si l'on prend, à l'extrémité d'une baguette, un petit cristal d'azotate de chaux, et qu'on promène rapidement la baguette dans la couche liquide, on voit la cristallisation partir instantanément des points touchés, et envahir ensuite la couche tout entière.

268. Action des corps isomorphes, pour déterminer la cristallisation. — Ce qui constitue l'efficacité d'un cristal introduit dans une solution sursaturée, pour déterminer la cristallisation, c'est l'identité de sa forme avec celle des cristaux qui peuvent prendre naissance.

Ainsi, une solution sursaturée de chromate de soude ($\text{NaO}, \text{CrO}_5 + 10 \text{HO}$) cristallise par l'introduction d'un cristal de sulfate de soude ($\text{NaO}, \text{SO}_5 + 10 \text{HO}$), qui a même forme cristalline. — Une solution saturée d'alun ordinaire cristallise par l'introduction d'un cristal d'alun de chrome.

Certains sels, tels que le chlorate de soude, ont la propriété de pouvoir donner deux espèces de cristaux, de formes *symétriques*, c'est-à-dire dont les types peuvent être placés à droite et à gauche d'un plan vertical, de manière que les sommets de l'un soient symétriques des sommets de l'autre. Or, dans une solution sursaturée de chlorate de soude, l'introduction d'un cristal du *type droit* produit exclusivement des cristaux du type droit; l'introduction d'un cristal du *type gauche* produit exclusivement des cristaux du type gauche.

— Le formiate de strontiane donne lieu aux mêmes remarques.

269. Chaleur dégagée pendant la cristallisation. — La formation rapide d'une grande quantité de cristaux, dans une solution sursaturée, est éminemment propre à manifester le dégagement de chaleur qui correspond à la solidification. — Dans les expériences faites avec le sulfate de soude (266), l'élévation de température, au moment de la cristallisation, peut être constatée en appliquant simplement la main sur les ballons.

Si l'on fait une solution sursaturée d'hyposulfite de soude (en chauffant ce sel avec très peu d'eau et laissant refroidir), qu'on y plonge un tube contenant de l'éther, et qu'on détermine la cristallisation par l'introduction d'un cristal du même sel, on voit l'éther entrer en ébullition.