

CHAPITRE IX CALORIMÉTRIE

324. Objet de la calorimétrie. — La calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur dont l'absorption ou le dégagement correspondent à des effets déterminés.

Le présent chapitre comprendra trois parties : 1° l'étude des *chaleurs spécifiques*, ou quantités de chaleur nécessaires pour produire, sur les divers corps, des variations de température déterminées; 2° l'étude des *chaleurs latentes*, ou quantités de chaleur nécessaires pour produire les changements d'état, sans variation de température; 3° l'étude des *chaleurs de combinaison*, ou quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans la formation ou la destruction des composés chimiques.

On verra plus loin (chap. xi) qu'il ne faut voir, dans ces divers phénomènes, que des transformations de l'énergie, mais l'étude des quantités de chaleur mises en jeu doit d'abord être effectuée indépendamment de toute conception théorique.

325. Unité de chaleur : calorie. — Dans l'évaluation des quantités de chaleur qui correspondent aux divers phénomènes, on prend pour *unité de chaleur*, ou *calorie*, la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 0° à 1°.

Nous ferons cependant, dès maintenant, une remarque importante. — L'expérience montre que, lorsqu'on mélange un gramme d'eau à 0° avec un gramme d'eau à 2°, le mélange prend la température de 1°, ce qui prouve que le second gramme, en se refroidissant de 2° à 1°, a abandonné une calorie; ou, inversement, que pour échauffer un gramme d'eau de 1° à 2°, il faut lui fournir une calorie. — De même, lorsqu'on mélange un gramme d'eau à 0° avec un gramme d'eau à 4°, le mélange prend la température de 2°, ce qui prouve, en raisonnant de la même manière, que, pour échauffer un gramme d'eau de 2° à 4°, il faut 2 calories. — En étendant de proche en proche ces résultats d'expérience, on trouve que la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau est toujours sensiblement la même, *quelle que soit la température initiale*, pourvu que cette température soit comprise entre 0° et 100°.

On peut donc dire encore que *la calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de t degrés à $t + 1$ degrés la température de 1 gramme d'eau*, et cela avec d'autant plus d'exactitude que la température t est plus voisine de 0°.

L'unité de chaleur ainsi définie est la *petite calorie*. — On emploie souvent, comme unité pratique, la *grande calorie* qui vaut 1 000 petites calories : c'est donc la quantité de chaleur nécessaire pour élever de t degrés à $t + 1$ degrés, la température de 1 kilogramme d'eau.

I. — MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

326 Définition des chaleurs spécifiques. — Des poids égaux de corps différents exigent, en général, pour s'échauffer d'un même nombre de degrés, des quantités différentes de chaleur.

Si, par exemple, on plonge 1 kilogramme de cuivre à 100°, dans 1 kilogramme d'eau à 0°, on trouve que le mélange prend une température de 9° environ. Le kilogramme de cuivre a donc éprouvé un abaissement de température de 91 degrés. D'autre part, la *quantité de chaleur* qu'il a abandonnée n'a élevé la température du kilogramme d'eau que de 9 degrés : elle est représentée par 9 grandes calories. — On peut donc dire, en raisonnant sur des poids mille fois plus petits, que 9 petites calories suffisent pour élever de 91 degrés la température d'un gramme de cuivre; en d'autres termes, un gramme de cuivre exige environ dix fois moins de chaleur qu'un gramme d'eau, pour éprouver une même variation de température.

On appelle *chaleur spécifique d'un corps*, la *quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme de ce corps*.

Si l'on rapproche cette définition de celle de l'unité de chaleur (325), on voit que la *chaleur spécifique de l'eau* est égale à l'unité.

327. Expression de la quantité de chaleur qui correspond à une variation déterminée de température, pour un corps déterminé. — Proposons-nous, par exemple, de calculer la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un morceau de cuivre pesant 5 grammes, pour l'échauffer de 0° à 100°; en supposant connue la chaleur spécifique du cuivre 0,095. — D'après la définition même de la chaleur spécifique, 1 gramme de cuivre, pour s'échauffer d'un degré, exige 0^{cal},095; 5 grammes, pour s'échauffer d'un degré, prendront 0^{cal},095 \times 5; pour s'échauffer de 100 degrés, ils exigeront 0^{cal},095 \times 5 \times 100, ou 47^{cal},5.

En général, soit p le poids d'un corps, c sa chaleur spécifique : la quantité q de chaleur qu'il absorbe en s'élevant de t à t' , ou qu'il abandonne en s'abaissant de t' à t , est :

$$q = pc(t' - t).$$

328. Capacité calorifique d'un corps. — Dans l'expression précédente, si l'on considère le cas particulier où la variation de température ($t' - t$) est de 1 degré, la quantité de chaleur correspondante est exprimée numériquement par le produit pc . Ce produit est ce qu'on nomme la *capacité calorifique* du corps considéré : c'est le nombre de calories nécessaire pour faire éprouver, *au corps tout entier*, une variation de température de 1 degré.

Si l'on désigne par C la capacité calorifique d'un corps, et par v une variation de température déterminée, on voit que la quantité de chaleur correspondante sera représentée par l'expression

$$q = Cv.$$

329. Détermination expérimentale des chaleurs spécifiques des corps solides. — Méthode de la fusion de la glace. — Pour déterminer les chaleurs spécifiques des corps solides, on peut employer une méthode d'une grande simplicité, au moins quant à son principe.

Un poids connu P du corps étant chauffé à une température connue T , on le met en présence d'une masse de glace à 0° , et l'on mesure le poids π de glace dont il détermine la fusion, en s'abaissant lui-même jusqu'à la température zéro. — Or, si l'on désigne par x la chaleur spécifique inconnue, le corps, en se refroidissant de T degrés, aura perdu PxT ; d'autre part, nous verrons plus loin que 1 gramme de glace absorbe, pour fondre sans changer de température, 80 calories : le poids π aura donc absorbé un nombre de calories représenté par $\pi \times 80$. La quantité de chaleur abandonnée par le corps étant égale à celle qui a été absorbée par la glace, on a l'équation

$$PxT = \pi \times 80;$$

d'où l'on tire la valeur de x .

330. Emploi du puits de glace. — Pour appliquer cette méthode, le procédé indiqué par Black consiste à employer un *puits de glace*, c'est-à-dire une cavité pratiquée dans un bloc de glace compacte, que l'on ferme avec un autre morceau de glace (fig. 227). Après avoir essuyé les parois de la cavité, on y introduit le corps chaud, et l'on replace le couvercle; au bout d'un temps suffisant, on recueille l'eau de fusion, avec du papier buvard : l'accroissement de poids du papier représente le poids π de cette eau.

Mais cette valeur de π ne peut jamais être considérée comme rigoureusement exacte, car on peut toujours craindre, ou que le papier ne recueille qu'incomplètement l'eau de fusion, ou que le frottement ne provoque la fusion d'une nouvelle quantité d'eau. — Enfin, plus le bloc

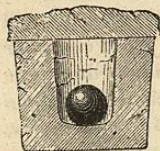


Fig. 227.
Puits de glace.

est compact, plus il est à craindre que sa température intérieure ne soit sensiblement inférieure à 0° , ce qui constitue une nouvelle cause d'erreur (*).

331. Calorimètre de Bunsen. — Dans le calorimètre de Bunsen, on évalue la quantité de chaleur cédée à l'appareil, par la mesure de la *contraction* qui accompagne la fusion d'une certaine masse de glace, masse qui est proportionnelle à cette contraction elle-même.

Dans le tube à deux branches BC (fig. 252), on a introduit de l'eau distillée et du mercure; puis, en retournant l'appareil, on a porté l'eau à l'ébullition,

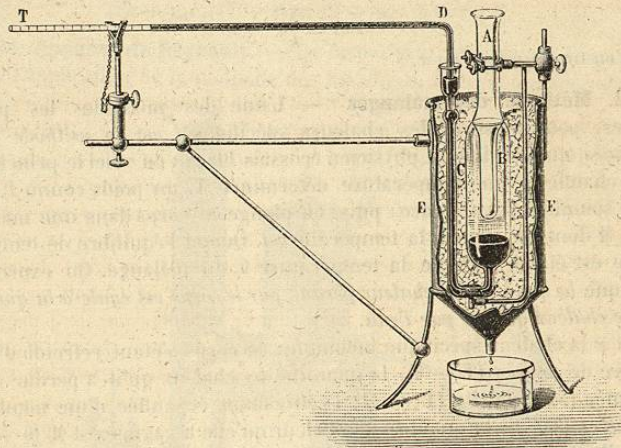


Fig. 228. — Calorimètre de Bunsen.

pour chasser l'air qui était en dissolution. L'appareil étant alors redressé dans la position de la figure, le tube B contient de l'eau dans sa partie supérieure, et du mercure dans sa partie inférieure. — Lorsqu'on veut effectuer une série de mesures calorimétriques, il faut, avant tout, solidifier en partie la masse d'eau contenue dans l'appareil. Pour cela, on fait circuler, dans le moufle A , de l'alcool préalablement refroidi à -20° ; la température de l'eau s'abaissant au-dessous de 0° , l'eau reste d'abord liquide, en surfusion; puis, à un instant donné, une portion de l'eau se solidifie, et la température du mélange d'eau et de glace remonte *exactement* à 0° . L'appareil est alors placé dans la caisse cylindrique E ; on l'entoure de neige, et, s'il y a lieu, on achève de remplir le tube latéral C avec du mercure. On adapte, à ce tube C , l'extrémité D du tube T ; une colonne de mercure pénètre jusqu'en un certain point du tube horizontal T , qui est divisé en parties d'égales capacités.

(*) Lavoisier et Laplace faisaient usage d'un appareil composé de trois enceintes métalliques. L'enceinte intérieure, recevait le corps chauffé. L'enceinte intermédiaire contenait la glace dont le corps devait déterminer la fusion : on recueillait l'eau de fusion par un robinet. Enfin, l'enceinte extérieure contenait de la glace, destinée uniquement à préserver l'enceinte intermédiaire de la chaleur qui aurait pu lui être cédée par le milieu ambiant. — Cet appareil est aujourd'hui abandonné.

On procède d'abord à la mesure de la quantité dont rétrograde le mercure, pour une caloric cédée à l'appareil. A cet effet, on verse dans le moufle intérieur A une masse d'eau égale à πr^2 , dont la température t est connue; une portion de la glace fond, et le mercure se déplace de n divisions, pour les πt calories cédées; pour une seule caloric, il se déplacerait de $\frac{n}{\pi t} = k$ divisions. Ce nombre k est la constante du calorimètre.

Soit maintenant un corps quelconque, de masse P^r , à la température T . On l'introduit dans le moufle; si le mercure rétrograde de N divisions, on en conclut que le nombre de calories cédées par le corps est $\frac{N}{k}$, et l'on a :

$$PxT = \frac{N}{k};$$

d'où l'on tire la valeur de x .

332. Méthode des mélanges — L'une des méthodes les plus exactes, pour mesurer les chaleurs spécifiques, est la *méthode des mélanges*, qui est due au physicien écossais Black : en voici le principe.

On chauffe, à une température déterminée T , un poids connu P du corps soumis à l'expérience; puis, on plonge ce corps dans une masse d'eau M dont on connaît la température t . Quand l'équilibre de température est établi, on note la température θ du mélange. On exprime alors que la quantité de chaleur perdue par le corps est égale à la quantité de chaleur gagnée par l'eau.

Soit x la chaleur spécifique inconnue; le corps s'étant refroidi d'un nombre de degrés $(T - \theta)$, la quantité de chaleur qu'il a perdue est exprimée (327) par $Px(T - \theta)$; l'eau s'étant échauffée d'un nombre de degrés $(\theta - t)$, la quantité de chaleur qu'elle a gagnée est $M(\theta - t)$. En égalant ces deux quantités de chaleur, on a

$$(1) \quad Px(T - \theta) = M(\theta - t);$$

d'où l'on tire la valeur de x .

Mais, pour que le résultat soit exact, il est nécessaire d'effectuer plusieurs corrections, que nous allons maintenant indiquer.

333. Corrections à faire subir aux résultats précédents.

— Le raisonnement qui précède suppose que toute la chaleur abandonnée par le corps a été absorbée par l'eau. En réalité, l'eau est contenue dans un vase de laiton, ou calorimètre (fig. 229), qui a pris une portion de cette chaleur.

— Désignons par p le poids du calorimètre et par c la chaleur spécifique

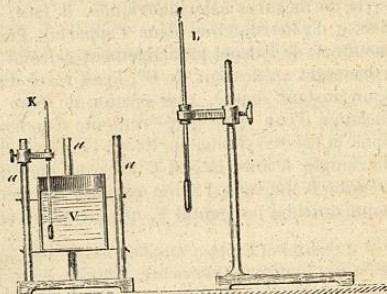


Fig. 229.

du laiton, supposée connue; la quantité de chaleur que le calorimètre a gagnée est $pc(\theta - t)$, quantité qui doit être ajoutée au second membre de l'équation (1).

D'autre part, si le corps soumis à l'expérience est en petits fragments, on le place dans une enveloppe à parois minces. Soit p_1 le poids de cette enveloppe et c_1 sa chaleur spécifique, supposée connue; la quantité de chaleur que l'enveloppe abandonne à l'eau est $p_1c_1(T - \theta)$, quantité qui doit être ajoutée au premier membre de l'équation (1).

On obtient ainsi, pour déterminer x , l'équation plus exacte :

$$(2) \quad (Px + p_1c_1)(T - \theta) = (M + pc)(\theta - t) (*).$$

334. Appareil de Regnault. — La disposition adoptée par Regnault, pour l'application de la méthode des mélanges, a l'avantage de donner

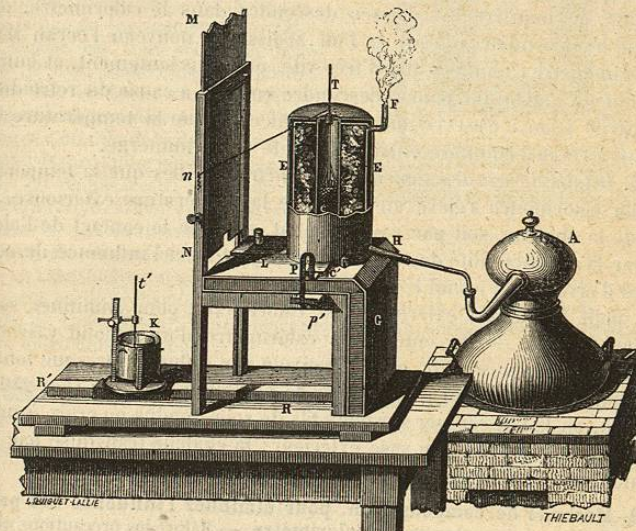


Fig. 250. — Appareil de Regnault.

la température initiale avec une grande exactitude, et d'atténuer les causes d'erreur des différentes phases de l'expérience.

Le corps est placé dans une corbeille de fil de laiton très mince C (fig. 250); dans l'axe de cette corbeille, vient se loger le réservoir d'un thermomètre T . Pour chauffer le corps, on suspend la corbeille, par un fil de soie, dans une étuve à vapeur d'eau EE . L'étuve repose sur une

(*) Dans les recherches précises, on tient compte aussi de la chaleur absorbée par le thermomètre, qui reste plongé dans l'eau pendant l'expérience. Il suffit, pour cela, de connaître la chaleur spécifique du mercure et celle du verre.

sorte de caisse métallique coudée LHG, qui contient de l'eau à la température du laboratoire; la portion horizontale de cette caisse est traversée par une ouverture qui correspond à la chambre centrale de l'étuve, et qu'on tient fermée, pendant l'échauffement du corps, au moyen d'un registre P. — Le calorimètre K est placé sur un support qui pourra glisser le long d'une coulisse de bois RR', de manière à venir se placer au-dessous de l'étuve.

Pour faire une expérience, on tient d'abord l'écran MN baissé, pour préserver le calorimètre du rayonnement. Lorsque le thermomètre T indique une température stationnaire, on lève l'écran, on retire le registre P et l'on fait glisser le calorimètre sous l'étuve (dans cette position, il est garanti du rayonnement de l'étuve et de la chaudière à vapeur, par la caisse LHG); enfin, on détache en *n* le fil qui soutient la corbeille, de manière à la laisser descendre dans le calorimètre, on ramène le calorimètre vers R' et l'on abaisse de nouveau l'écran MN. Le thermomètre *t* monte d'abord très vite, puis plus lentement, et enfin il atteint un maximum, pour redescendre ensuite, à cause du refroidissement de l'eau : c'est ce maximum qui constitue la température θ , relative à l'état d'équilibre entre l'eau et le corps immergé.

335. Détails de construction du calorimètre. — Dès que la température du calorimètre s'élève au-dessus de la température extérieure, il perd de la chaleur, soit par rayonnement, soit par le contact de l'air, soit par la conductibilité des supports. Pour atténuer l'influence de ces causes d'erreur, on prend les précautions suivantes.

On polit la surface extérieure du calorimètre, pour diminuer son pouvoir émissif. — On entoure le calorimètre d'un second vase de laiton, poli intérieurement, qui lui renvoie par réflexion presque toute la chaleur émise, et qui le préserve de l'agitation de l'air (fig. 250). — Enfin, on le fait reposer sur deux fils de soie, tendus en croix à une petite distance du fond du vase extérieur; la chaleur transmise par la conductibilité des supports est alors négligeable.

336. Méthode de compensation, pour diminuer l'influence des pertes de chaleur éprouvées par le calorimètre. — Malgré les précautions que nous venons d'indiquer, les pertes de chaleur qu'éprouve le calorimètre ne sont jamais annulées. On peut en diminuer encore l'influence, en employant la *méthode de compensation*, qui est due à Rumford.

On fait en sorte que la température initiale *t* de l'eau du calorimètre soit inférieure, de 2 ou 3 degrés, à la température *t'* de l'air environnant, et on règle à l'avance le poids de cette eau, de façon que la température finale θ surpasse *t'* d'un nombre de degrés sensiblement égal à l'excès de *t'* sur *t*; alors, si l'on admet que le calorimètre emploie le même temps pour s'élever de *t* à *t'* que de *t'* à θ , il doit recevoir, de l'air et des corps environnants, autant de chaleur pendant la première période qu'il leur en cède pendant la seconde, en sorte que la perte et le gain de chaleur doivent se compenser sensiblement.

Cependant, l'hypothèse que l'on fait ici, sur la durée de ces deux périodes,

n'est qu'approximativement exacte. En réalité, le corps cède d'autant plus rapidement sa chaleur à l'eau, qu'il y a une plus grande différence entre sa température et celle de l'eau : le calorimètre met donc moins de temps pour s'élever de *t* à *t'* que pour s'élever ensuite de *t'* à θ . Il est préférable, pour cette raison, de régler la quantité d'eau de manière que la différence $\theta - t'$ atteigne seulement à peu près à la moitié de *t' - t*.

337. Calorimètre de M. Berthelot. — Le calorimètre employé par M. Berthelot rend inutiles toutes les corrections relatives au rayonnement.

— Le calorimètre CC, en laiton doré, est muni d'un couvercle, qui laisse passer la tige du thermomètre (fig. 251); il repose par trois points de liège sur le fond d'une enveloppe protectrice AA, en laiton argenté à l'intérieur; cette première enceinte est au centre d'un cylindre à double paroi DE en fer-blanc; l'intervalle des deux parois est rempli d'eau; ce cylindre est encore recouvert d'un carton qui laisse passer la tige du thermomètre; enfin le tout est entouré d'un feutre épais.

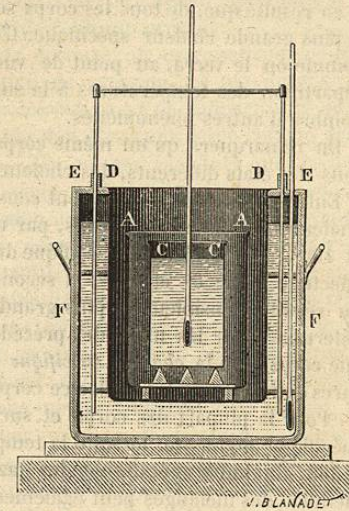


Fig. 251. — Calorimètre de M. Berthelot.

— Le calorimètre est ainsi protégé contre toute cause extérieure de refroidissement ou de réchauffement, notamment contre le rayonnement dû au voisinage de l'observateur. L'expérience montre que la température finale θ demeure très longtemps stationnaire.

338. Résultats. — Chaleurs spécifiques moyennes. — Le tableau suivant donne les chaleurs spécifiques de quelques corps solides et liquides, d'après Regnault.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.		CHALEURS SPÉCIFIQUES.	
Acier	0,118	Fer	0,115
Antimoine	0,051	Iode	0,054
Argent	0,057	Laiton	0,094
Arsenic	0,081	Mercure	0,055
Bismuth	0,054	Nickel	0,109
Cadmium	0,057	Or	0,052
Carbone (charbon de bois)	0,241	Palladium	0,059
— (diamant)	0,147	Phosphore	0,189
— (graphite)	0,202	Platine	0,052
Cobalt	0,108	Plomb	0,051
Cuivre	0,095	Sélénium	0,084
Eau	1,000	Soufre	0,205
Essence de térébenthine	0,426	Verre	0,198
Étain	0,036	Zinc	0,096

Tous les nombres de ce tableau sont inférieurs à 1, excepté celui qui représente la chaleur spécifique de l'eau, prise pour une unité. — Il en résulte que, de tous les corps solides ou liquides, c'est l'eau qui a la plus grande chaleur spécifique. C'est là une remarque importante, comme on le verra, au point de vue du rôle que joue l'eau dans la répartition des températures à la surface du globe, et dans un grand nombre d'autres phénomènes.

On remarquera qu'un même corps, comme le carbone, peut avoir, sous des états différents, des chaleurs spécifiques très différentes.

Enfin, Dulong et Petit avaient constaté déjà que, si l'on détermine la chaleur spécifique d'un corps, par une expérience effectuée entre 0° et 100°, puis la chaleur spécifique du même corps, par une expérience effectuée entre 0° et 200°, la seconde expérience fournit, en général, un résultat sensiblement plus grand que la première. — Les nombres déterminés par les méthodes précédentes n'expriment donc, pour chaque corps, que la *chaleur spécifique moyenne*, entre les deux températures extrêmes par lesquelles ce corps a passé dans chaque expérience. — Pour la plupart des corps et surtout pour les liquides, la chaleur spécifique augmente, lorsque la température s'élève.

339. Chaleurs spécifiques des gaz, sous pression constante. — La méthode des mélanges peut également servir à déterminer les chaleurs spécifiques des gaz *sous pression constante*.

On peut concevoir, en effet, qu'une masse de gaz un peu considérable ayant été portée à une température assez élevée et exactement connue, on lui fasse traverser un serpentín environné d'eau froide, et qu'on mesure l'élévation de température de l'eau. Si l'appareil est disposé de manière que le gaz conserve la même pression, un calcul semblable à celui qui a été effectué plus haut (332) fera connaître la chaleur spécifique de ce gaz à *pression constante*.

C'est une méthode de ce genre qui a été appliquée par Regnault, en perfectionnant un procédé qui avait été employé par Delaroche et Bérard. — Voici, d'après Regnault, les *chaleurs spécifiques* des principaux gaz sous la pression de l'atmosphère, c'est-à-dire les quantités de chaleur nécessaires pour élever d'un degré la température de l'unité de masse de chacun d'eux, la *pression restant constante*.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DE QUELQUES GAZ, SOUS LA PRESSION CONSTANTE D'UNE ATMOSPHÈRE.

Acide carbonique	0,216	Brome (vapeur de)	0,056
— chlorhydrique	0,185	Chlore	0,121
— sulhydrique	0,245	Hydrogène	5,409
— sulfureux	0,135	— bicarboné	0,569
Air	0,258	— protocarboné	0,595
Ammoniaque	0,508	Oxyde de carbone	0,248
Azote	0,244	Oxygène	0,218
Bioxyde d'azote	0,252	Protoxyde d'azote	0,224

340. Chaleurs spécifiques des gaz, à volume constant. — **Chaleur de dilatation.** — On peut encore envisager la chaleur spécifique d'un gaz sous un point de vue différent de celui qui précède.

Quand l'unité de masse d'un gaz éprouve un *accroissement de température* d'un degré, sans variation de pression, ce gaz éprouve en même temps, par cela même, un *accroissement de volume*, et la quantité de chaleur qui lui a été fournie doit être considérée comme ayant produit à la fois ces deux effets. — Or, on peut imaginer que ces deux effets, au lieu d'être simultanés, soient réalisés d'une manière successive ; on peut concevoir la succession des deux phénomènes suivants :

1° L'unité de masse d'un gaz, assujettie d'abord à conserver un volume constant, recevra une quantité de chaleur capable d'élever sa température de 1 degré : cette quantité de chaleur est ce qu'on nommera la *chaleur spécifique à volume constant* ; nous savons que le gaz éprouvera une augmentation de pression ; — 2° on fera éprouver ensuite à ce gaz un accroissement de volume tel, que la pression reprenne sa valeur primitive, sans que la température s'abaisse : il faudra, pour cela, lui communiquer une nouvelle quantité de chaleur, que l'on peut appeler *chaleur de dilatation*. — L'effet définitif étant évidemment le même que si le gaz avait été chauffé en conservant toujours la même pression, on voit que la *chaleur spécifique à pression constante* est la somme de la *chaleur spécifique à volume constant* et de la *chaleur de dilatation*. Si l'on désigne ces trois quantités de chaleur respectivement par C, c et l, on a

$$C = c + l$$

Le tableau précédent donne, pour chaque gaz en particulier, la valeur de C ; si l'on pouvait déterminer la valeur de c, on en déduirait la valeur de l, ou réciproquement.

Or, il serait extrêmement difficile d'appliquer, à la détermination directe de la *chaleur spécifique à volume constant* c, une méthode semblable aux précédentes. En effet, il faudrait enfermer le gaz dans une enveloppe solide, rendant ses variations de volume sensiblement nulles ; le porter d'abord à une température connue, et l'introduire ensuite, avec son enveloppe, dans un calorimètre dont on mesurerait l'élévation de température. Or, il arriverait que, le poids de l'enveloppe étant nécessairement beaucoup plus grand que celui du gaz, le gaz n'exercerait sur les variations de température qu'une influence à peu près inappréciable. — La détermination directe de la *chaleur de dilatation* l présenterait des difficultés plus grandes encore. — Une méthode extrêmement ingénieuse, due à Laplace, et appliquée par Clément et Desormes, permet de résoudre la question, en fournissant la valeur du

rapport des deux chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$ pour un même gaz.

L'expérience a montré que la valeur de ce rapport est sensiblement la même pour tous les gaz simples, et qu'elle est égale à 1,4. On obtiendra donc les chaleurs spécifiques des divers gaz à volume constant, en divisant les nombres du tableau précédent par 1,4.

341. Méthode de Laplace. — Soit 1 gramme d'un gaz à 0° , occupant un volume V ; donnons-lui C calories, sa chaleur spécifique à pression constante, et supposons qu'il se dilate à pression constante; le volume devient $V + \alpha V$, et la température finale est 1° . Si nous comprimons ce gaz jusqu'à ce que le volume redevienne V , sa température s'élèvera d'une certaine quantité ω ; elle deviendra $1 + \omega$. — Ainsi, quand on fournit à ce gaz C calories, si le volume reste constant, la température s'élève de $1 + \omega$ degrés. Par définition, si on lui donnait c calories, c'est-à-dire sa chaleur spécifique à volume constant, la variation de la température serait exactement de 1 degré. Les quantités de chaleur C et c sont proportionnelles aux variations de température $1 + \omega$ et 1; on a donc, en désignant par γ le rapport $\frac{C}{c}$ des deux chaleurs spécifiques :

$$\gamma = 1 + \omega$$

Remarquons que l'élévation de température ω correspond à la diminution αV du volume $V + \alpha V$; la diminution de l'unité de volume, ou *compression*, qui a produit cette élévation de température ω , est donc égale au rapport $\frac{\alpha V}{V + \alpha V}$,

ou $\frac{\alpha}{1 + \alpha}$, ou sensiblement α , en négligeant $\frac{1}{273}$ vis-à-vis de l'unité.

Voici maintenant l'expérience, telle qu'elle sera effectivement réalisable. On prendra une masse de gaz occupant un volume quelconque V ; on réduira instantanément son volume d'une petite quantité v , c'est-à-dire que l'on comprimera l'unité de volume de $\frac{v}{V}$, et on déterminera l'élévation de température θ , qui résultera de cette compression. La grandeur de l'échauffement sera proportionnelle à la grandeur de la compression, c'est-à-dire qu'on aura $\frac{\omega}{\theta} = \frac{\alpha}{\left(\frac{v}{V}\right)}$, d'où l'on tirera la valeur de ω , et par suite le rapport γ , si $\frac{v}{V}$

et θ sont mesurés avec précision. — Ce sont ces mesures que permet d'effectuer, comme on va le voir, l'expérience de Clément et Desormes.

342. Expérience de Clément et Desormes. — Un ballon de verre, d'une très grande capacité (50 à 40 litres), communique avec un tube vertical V (fig. 252), qui plonge dans une cuvette contenant de l'acide sulfurique concentré, ou tout autre liquide non volatil. — Le robinet supérieur R étant fermé, on fait communiquer le ballon avec une pompe à main, par l'intermédiaire du robinet latéral R' , et on enlève une très petite quantité d'air. On ferme le robinet, et on attend que l'air intérieur, un peu refroidi par la raréfaction, ait repris la température extérieure, que nous supposons être 0° . Soit alors P la pression barométrique, et soit P' la pression de l'air intérieur, mesurée au moyen de l'ascension du liquide dans le tube V .

L'expérience étant ainsi préparée, on ouvre et on referme immédiatement le robinet supérieur R : ce robinet étant très gros, cette opération a suffi pour laisser entrer dans le ballon la petite quantité d'air capable de rétablir instantanément l'égalité des niveaux à l'intérieur et à l'extérieur du tube V .

— Mais l'air extérieur, en pénétrant dans le ballon, a comprimé l'air qui y était primitivement contenu, et l'a échauffé; en sorte que, à mesure que le gaz revient à la température ambiante, la pression intérieure diminue. On voit le liquide s'élever lentement dans le tube V , et conserver finalement un niveau stationnaire. Soit alors P'' la pression intérieure, fournie par l'observation de ce niveau: elle est plus petite que la pression extérieure P , mais plus grande que P' , puisque l'appareil contient, à la température extérieure, un peu plus d'air qu'au commencement de l'expérience. — La connaissance

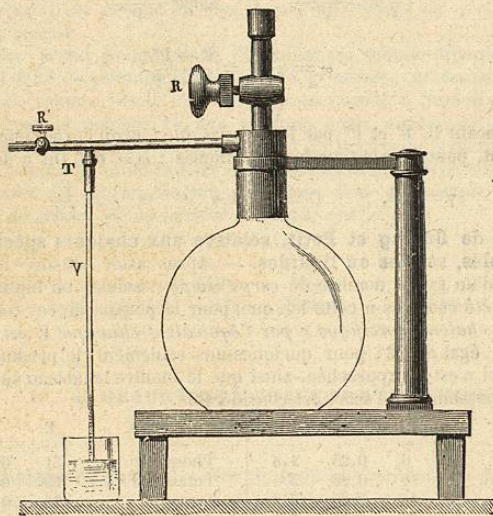


Fig. 252. — Expérience de Clément et Desormes.

de ces trois pressions P , P' , P'' , va nous suffire pour calculer: 1^o la *compression* produite sur l'air primitivement contenu dans le ballon, par la rentrée de l'air extérieur; 2^o l'*élévation de température* due à cette compression.

Soit V le volume du ballon, v le volume occupé par l'air extérieur qui a pénétré dans le ballon, lors de l'ouverture du robinet R ; le volume de la *masse d'air primitive* a donc diminué de v ; la compression a été $\frac{v}{V}$; soit θ l'élévation de température. — En reprenant les phases successives de l'expérience, on voit que la masse d'air primitive occupait d'abord le volume V , sous la pression P' et à la température 0° ; immédiatement après la compression, elle a occupé le volume $V - v$, sous la pression P , à la température θ ; enfin, une fois l'équilibre établi, elle occupe le volume $V - v$, sous la pression P'' , à la température 0° . — Les conditions relatives aux trois états successifs sont donc :

(1)	V	P'	0°
(2)	$V - v$	P	θ
(3)	$V - v$	P''	0°

La comparaison du premier et du troisième état donne, d'après la loi de Mariotte, l'équation

$$(1) \quad VP' = (V - v) P'';$$

la comparaison du deuxième et du troisième état donne, d'après la loi de Gay-Lussac :

$$(2) \quad P = P'' (1 + \alpha\theta).$$

De ces deux équations, on tire :

$$\frac{v}{V} = \frac{P'' - P'}{P''} \quad \alpha\theta = \frac{P - P''}{P''}.$$

et enfin :

$$\omega = \frac{\alpha\theta}{\left(\frac{v}{V}\right)} = \frac{P - P''}{P'' - P'}.$$

En remplaçant P, P' et P'' par les valeurs que fournit l'expérience, on trouve sensiblement, pour l'air et tous les gaz simples : $\omega = 0,4$. On a donc :

$$\gamma = 1,4, \quad C = c \times 1,4 \quad \text{et} \quad c = \frac{C}{1,4}.$$

343. Loi de Dulong et Petit, relative aux chaleurs spécifiques des corps simples, solides ou liquides. — Après avoir mesuré les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de *corps simples*, solides ou liquides, Dulong et Petit ont été conduits à cette loi, que, pour la plupart de ces corps, le produit de la chaleur spécifique *c* par l'équivalent chimique *E* est un nombre constant et égal à 3,2; pour quelques-uns seulement, le produit est égal à 6,4. Cette loi n'est qu'approchée, ainsi que le montre le tableau suivant; pour le carbone notamment, l'écart est considérable.

CORPS SIMPLES.	E	c	cE	CORPS SIMPLES.	E	c	cE
Carbone	6	0,25	1,5	Phosphore	31	0,189	5,9
Magnésium	12	0,25	3	Potassium	39	0,165	6,4
Soufre	16	0,20	3,2	Brome	80	0,08	6,4
Fer	28	0,11	3,1	Argent	108	0,057	6,2
Cuivre	32	0,096	3	Iode	127	0,054	6,9
Zinc	35	0,095	3,1				
Or	98	0,052	5,1				
Mercure	100	0,053	5,3				

Admettons avec Ampère que, la masse de l'atome d'hydrogène étant prise pour unité, les masses des atomes de phosphore, de potassium, de brome, d'argent et d'iode soient égales à leurs équivalents chimiques respectifs, 31, 39, 80, 108 et 127; que, pour les autres corps simples, en plus grand nombre, la masse de l'atome soit représentée par le double de l'équivalent chimique. La masse de l'atome ou *poids atomique* sera alors $A = E$ pour quelques corps simples, $A = 2E$ pour la plupart des corps simples. On pourra dire que le produit *cA* de la chaleur spécifique par le poids atomique est un nombre constant, égal à 6,4, pour les corps simples solides ou liquides.

344. Loi de Wœstyn. — La capacité calorifique d'un corps composé, à l'état solide, est égale à la somme des capacités calorifiques de ses éléments, considérés sous le même état physique. — Ainsi, 44 grammes de sulfure de fer contiennent 28 grammes de fer et 16 grammes de soufre, dont les chaleurs spécifiques sont 0,11 et 0,20; si l'on désigne par *x* la chaleur spécifique du sulfure de fer, on doit avoir : $44 \times x = 28 \times 0,11 + 16 \times 0,20$; d'où $x = 0,14$; c'est en effet ce que donne l'expérience.

L'exactitude de la loi de Wœstyn est bien mieux établie que celle de la loi de Dulong et Petit. — Par exemple, étant donnée la chaleur spécifique d'un oxyde métallique et celle du métal qui entre dans sa constitution, on peut, en s'appuyant sur la loi de Wœstyn, calculer la chaleur spécifique de l'oxygène, à l'état solide; ce calcul, effectué sur un oxyde quelconque, fournit toujours le même résultat.

345. Loi de Delaroche et Bérard. — A la suite d'expériences assez défectueuses, Delaroche et Bérard avaient constaté que la capacité calorifique de l'unité de volume des divers gaz simples (oxygène, hydrogène, azote, . . .) est la même. C'est ce que les expériences ultérieures ont vérifié d'une manière plus précise.

Or, si l'on prend comme unité de volume le volume occupé par 1^{er} d'hydrogène, l'unité de volume d'azote pèse 14 grammes; la capacité calorifique de l'unité de volume d'azote s'obtient donc en faisant le produit de sa chaleur spécifique par le nombre 14, qui exprime aussi sa densité par rapport à l'hydrogène ou son *poids atomique*. La loi de Delaroche et Bérard peut alors s'énoncer comme la loi de Dulong et Petit relative aux corps simples solides;

Le produit *CA* de la chaleur spécifique d'un gaz simple par le poids atomique de ce gaz est un nombre constant, égal à 5,4.

	A	C	CA		A	C	CA
Hydrogène	1	5,409	5,409	Oxygène	16	0,217	3,472
Azote	14	0,244	3,416	Chlore	35,5	0,121	4,295

II. — MESURE DES CHALEURS DE FUSION ET DE VAPORISATION.

346. Chaleur de fusion. — On nomme *chaleur latente de fusion* d'un corps, ou simplement *chaleur de fusion*, la quantité de chaleur qu'absorbe 1 gramme de ce corps, pour fondre sans élévation de température. — Ainsi, la chaleur de fusion de la glace est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme de glace à 0°, pour le transformer en eau liquide, à la même température.

347. Détermination de la chaleur de fusion de la glace. — Méthode des mélanges. — Dans un calorimètre *V* (fig. 229), contenant un poids connu d'eau *M*, à une température *t* supérieure de quelques degrés à celle de l'air environnant, on plonge un morceau de glace à 0°, après l'avoir essuyé avec du papier buvard; on agite le liquide pour hâter la fusion, et l'on note la température finale θ du mélange. Quant au poids *P* de la glace, on ne peut songer à l'obtenir avant l'expérience, par une pesée directe, pendant laquelle il serait impossible d'éviter la fusion : on le détermine, une fois l'expérience terminée, par l'accroissement de poids du calorimètre. — On exprime que la quantité de chaleur abandonnée par l'eau et par le calorimètre, qui se sont refroidis ensemble de *t* à θ , a été employée, d'une part à fondre la glace, d'autre part à échauffer de 0° à θ l'eau provenant de la fusion.