

dans laquelle  $F'$  est la tension maximum pour la température  $t'$ ,  $H$  est la pression barométrique; enfin  $A$  est un coefficient numérique, qui varie avec le mode d'exposition de l'instrument; on détermine la valeur de ce coefficient, dans chaque cas particulier, par une expérience préliminaire (\*).

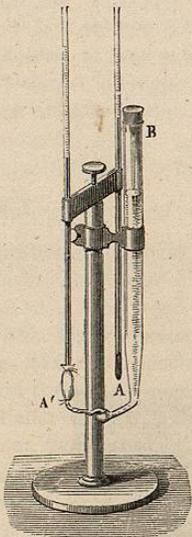


Fig. 250. — Psychromètre.

Pour démontrer la formule du psychromètre, remarquons que, l'équilibre existant, le thermomètre  $A'$  reçoit par minute autant de chaleur qu'il en perd dans le même temps. Or, la quantité de chaleur cédée par  $A'$  est proportionnelle au poids d'eau qui s'évapore en une minute: elle est donc proportionnelle à la surface  $S$  du liquide et à l'excès  $F' - x$  (298); nous admettrons avec Dalton que, pour de faibles variations de la hauteur barométrique, la vitesse d'évaporation est inversement proportionnelle à cette hauteur  $H$ . En résumé, la quantité de chaleur cédée par le thermomètre  $A'$ , au poids d'eau qui s'évapore par minute, pourra être représentée par  $BS \frac{F' - x}{H}$ ,  $B$  désignant un coefficient constant.

D'autre part, l'air ambiant étant à une température  $t$  plus élevée que celle du thermomètre, les corps environnants constituent une enceinte qui rayonne plus de chaleur sur le thermomètre que celui-ci n'en rayonne autour de lui. La quantité de chaleur absorbée par minute est donc proportionnelle à la surface  $S$ , et à l'excès de température  $t - t'$ ; ce sera  $CS(t - t')$ .

En écrivant que la chaleur gagnée est égale à la chaleur perdue par minute, et désignant par  $A$  le quotient  $\frac{C}{B}$ , on aura :

$$\frac{F' - x}{H} = A(t - t'), \quad x = F' - AH(t - t').$$

Le coefficient  $C$  dépend du rayonnement, c'est-à-dire du mode d'exposition de l'instrument; par suite, il en est de même de  $A$ . — Par contre, ce coefficient  $A$  est indépendant de la surface. Deux psychromètres, de dimensions différentes, installés au même lieu, donneront, au même instant, les mêmes indications.

(\*) Pour effectuer cette détermination, on installe l'instrument à la place qu'il doit occuper; on observe les températures  $t$  et  $t'$  des deux thermomètres, ainsi que la pression  $H$ , et l'on cherche  $F'$  dans les tables; on détermine la tension  $x$  au moyen de l'hygromètre de Regnault. On connaît alors toutes les quantités qui entrent dans la formule, sauf  $A$ : il est donc facile d'en tirer la valeur de ce coefficient. — Il varie avec le mode d'exposition, de 0,00074 à 0,00128 environ.

## CHAPITRE IX

### CALORIMÉTRIE

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

Nous diviserons l'étude de la calorimétrie en 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.

556. **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 encore 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 comme plus haut, que, pour échauffer un gramme d'eau de 2° à 4°, il faut 2 calories. — En étendant ainsi ces résultats de proche en proche, 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  $0^{\circ}$ .

L'unité de chaleur ainsi définie est la *petite calorie*. — On emploie souvent, comme unité pratique, la *grande calorie* qui vaut 1000 petites calories : c'est donc la quantité de chaleur nécessaire pour élever de degrés à  $t+1$  degrés, la température de 1 kilogramme d'eau.

I. — MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

**537. 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  $100^{\circ}$ , dans 1 kilogramme d'eau à  $0^{\circ}$ , on trouve que le mélange prend une température de  $9^{\circ}$  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 (536), on voit que *la chaleur spécifique de l'eau est égale à l'unité*.

**538. 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  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ ; soit 0,095 la chaleur spécifique du cuivre. — D'après la définition même de la chaleur spécifique, 1 gramme de cuivre, pour s'échauffer d'un degré, exige  $0^{\text{cal}},095$ ; 5 grammes, pour s'échauffer d'un degré, prendront  $0^{\text{cal}},095 \times 5$ ; pour s'échauffer de 100 degrés, ces 5 grammes exigeront 100 fois cette dernière quantité, c'est-à-dire  $0^{\text{cal}},095 \times 5 \times 100$ , ou  $47^{\text{cal}},5$ .

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 :

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

**539. 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

$$q = Cv.$$

**540. Méthode de la fusion de la glace pour la détermination des chaleurs spécifiques.** — Lavoisier et Laplace ont employé, pour déterminer les chaleurs spécifiques des corps solides, 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  $0^{\circ}$ , et l'on mesure le poids  $\pi$  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  $\pi$  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  $x$ .

Le principal défaut de cette méthode, c'est que le poids  $\pi$  de l'eau de fusion est toujours très petit par rapport au poids  $P$  du corps. Il faudrait donc évaluer ce poids  $\pi$  avec une très grande exactitude, pour obtenir la chaleur spécifique  $x$  avec une approximation suffisante. — Nous allons voir que c'est là un résultat difficile à atteindre.

**541. Emploi du puits de glace.** — Le meilleur procédé, pour appliquer la méthode qui vient d'être indiquée, consiste à employer un *puits de glace*, c'est-à-dire une cavité pratiquée dans un bloc de glace compacte, sur laquelle on applique un autre morceau de glace formant couvercle (fig. 251). Après avoir essuyé les parois de la cavité, on y introduit le corps chaud, et l'on replace le couvercle; au bout d'un

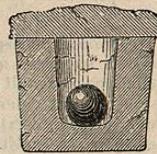


Fig. 251.  
Puits de glace.

temps suffisant, on recueille l'eau de fusion, avec du papier buvard : l'accroissement de poids du papier représente le poids  $\pi$  de cette eau.

Mais cette valeur de  $\pi$  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 est compact, plus il est à craindre que sa température intérieure ne soit sensiblement inférieure à  $0^\circ$ , ce qui constitue une nouvelle cause d'erreur (\*).

542. **Calorimètre de Bunsen.** — Dans le calorimètre de glace 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, et qui lui est proportionnelle.

L'appareil, représenté par la figure 252, est placé dans une caisse entourée d'une autre caisse plus grande; l'intervalle des deux enveloppes est rempli de neige à  $0^\circ$ , qui maintient constante la température du calorimètre. — La partie supérieure de la grande branche R contient de l'eau; le reste contient du mercure jusqu'en un point du tube horizontal T, lequel est divisé en parties d'égales capacités. — On commence par faire circuler dans le moufle A de l'alcool très froid, de manière à déterminer la congélation de l'eau. Puis on procède à la mesure de la quantité dont rétrograde le mercure dans le tube horizontal, pour une calorie cédée à l'appareil. A cet effet, on verse dans le moufle A une masse d'eau égale à  $\pi x$ , dont la température  $t$  est connue; une portion de la glace fond, et le mercure se déplace de  $n$  divisions, pour les  $\pi t$  calories cédées; pour une seule

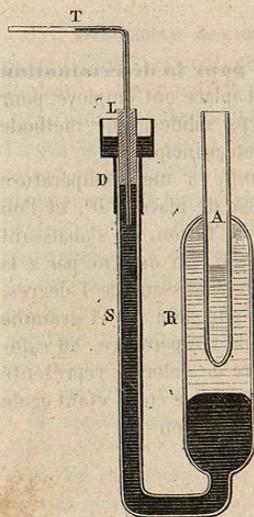


Fig. 252.  
Calorimètre de Bunsen.

calorie, 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  $P^x$ , à la température  $T$ . On le projette 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  $x$ .

543. **Méthode des mélanges.** — L'une des méthodes les plus exactes, pour déterminer les chaleurs spécifiques, est la *méthode des mélanges*, qui est due au physicien écossais Black.

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  $\theta$  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 (558) 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.

544. **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. 255), qui a pris une portion de cette chaleur. — Désignons par  $p$  le poids du calorimètre et par  $c$  la chaleur spécifique du laiton, supposée connue par une expé-

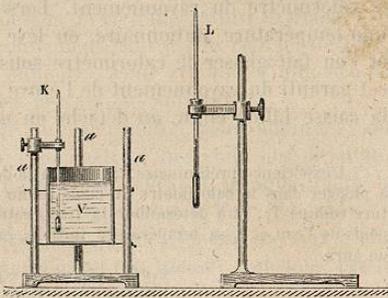


Fig. 255.

(\*) Lavoisier et Laplace faisaient usage d'un appareil assez volumineux, et composé de trois enceintes métalliques. L'enceinte intérieure, formée par un vase en toile métallique, 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: l'eau qui provenait de la fusion de cette glace n'intervenait pas dans la pesée. — On voit qu'on admet ici que les fragments de glace de l'enceinte intermédiaire retiennent, soit avant, soit après l'expérience, la même quantité d'eau interposée dans leurs interstices, ce qui est certainement loin de la réalité. — L'appareil est aujourd'hui abandonné.

rience préliminaire; la quantité de chaleur que le calorimètre a gagnée est  $pc(0-t)$ , 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  $p_1c_1(T-0)$ , quantité qui doit être ajoutée au premier membre de l'équation (1).

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

$$(2) \quad (Px + p_1c_1)(T-0) = (M + pc)(0-t) (**).$$

**345. Appareil de Regnault.** — La disposition adoptée par Regnault, pour l'application de la méthode des mélanges, a l'avantage de donner 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. 254); 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 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 l'écran MN baissé pendant tout le temps qu'on chauffe le corps dans l'étuve, de manière à 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,

(\*) L'expérience préliminaire, destinée à la détermination de la quantité  $c$ , consiste à plonger dans le calorimètre un poids connu  $P_1$  de laiton, chauffé à une température connue  $T_1$ , et à déterminer la température finale  $\theta_1$  du mélange. Si  $M_1$  est le poids de l'eau et  $t_1$  sa température initiale, en raisonnant comme précédemment, on aura

$$P_1c(T_1 - \theta_1) = (M_1 + pc)(\theta_1 - t_1),$$

équation où la seule inconnue est  $c$ .

(\*\*) 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.

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

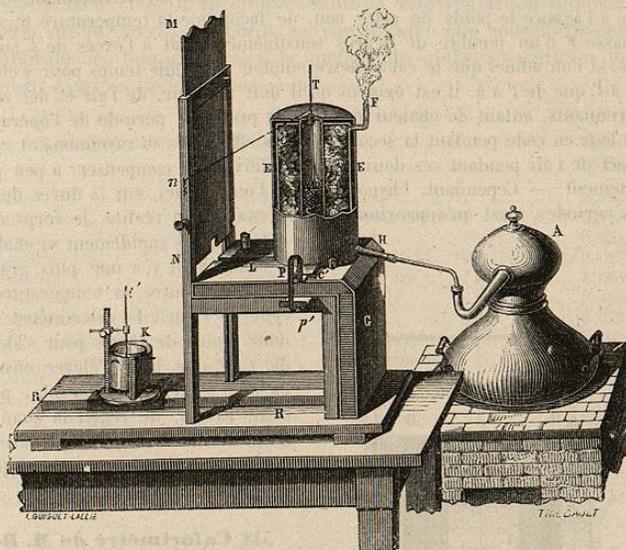


Fig. 254. — Détermination des chaleurs spécifiques. (Appareil de Regnault.)

atteint un maximum, pour redescendre ensuite à cause du refroidissement extérieur : c'est ce maximum qui constitue la température  $\theta$ , relative à l'état d'équilibre entre l'eau et le corps immergé.

**346. 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 des agitations de l'air (fig. 254). — 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.

**347. Méthode des compensations, 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 des compensations*, 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  $\theta$  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  $\theta$ , il est évident qu'il doit recevoir, de l'air et des corps environnants, autant de chaleur pendant la première période de l'opération qu'il leur en cède pendant la seconde, et les effets dus au rayonnement et au contact de l'air pendant ces deux périodes doivent se compenser, à peu près exactement. — 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  $\theta$ . 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  $t' - t$ .

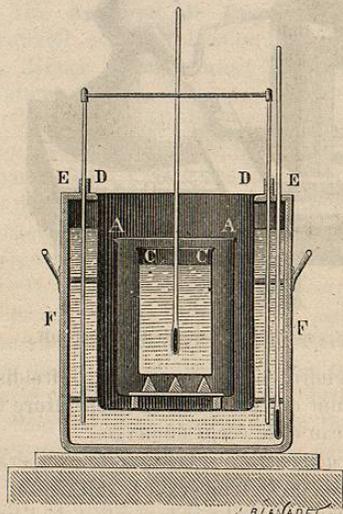


Fig. 255. — Calorimètre de M. Berthelot.

548. **Calorimètre de M. Berthelot.** — Le calorimètre employé par M. Berthelot rend inutile toute espèce de corrections relatives au rayonnement. Le calorimètre CC, en platine, est muni d'un couvercle, qui laisse passer la tige du thermomètre (fig. 255); il repose par trois pointes 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 doubles parois 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. — Grâce au feutre et à la grande masse d'eau de l'enceinte DE, le calorimètre est 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  $\theta$  demeure très longtemps stationnaire.

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

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.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.		
Acier. . . . .	0,41848	Fer. . . . .	0,41579
Antimoine. . . . .	0,05077	Fonte blanche. . . . .	0,42985
Argent. . . . .	0,05701	Iode. . . . .	0,05442
Arsenic. . . . .	0,08140	Laiton. . . . .	0,09591
Bismuth. . . . .	0,05084	Mercure. . . . .	0,05352
Cadmium. . . . .	0,05669	Nickel. . . . .	0,10865
Carbone (charbon de bois). . . . .	0,24150	Or. . . . .	0,05244
— (diamant). . . . .	0,24680	Palladium. . . . .	0,05927
— (plombagine). . . . .	0,21800	Phosphore. . . . .	0,18870
Cobalt. . . . .	0,10796	Platine. . . . .	0,05245
Cuivre battu à froid. . . . .	0,09550	Plomb. . . . .	0,05140
— fondu. . . . .	0,09470	Sélénium. . . . .	0,08570
— recuit. . . . .	0,09470	Soufre. . . . .	0,20259
Eau. . . . .	1,00000	Verre. . . . .	0,19768
Essence de térébenthine. . . . .	0,42395	Zinc. . . . .	0,09533
Étain. . . . .	0,05625		

On remarquera qu'un même corps (le carbone ou le cuivre), sous des états physiques différents, peut présenter des variations sensibles dans la valeur de sa chaleur spécifique.

Enfin, Dulong et Petit avaient constaté déjà que, si l'on détermine la chaleur spécifique d'un corps au moyen d'une expérience effectuée entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ , et qu'on détermine ensuite la chaleur spécifique du même corps au moyen d'une expérience effectuée entre  $0^{\circ}$  et  $200^{\circ}$ , 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.

### 350. 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 progressivement un serpentin 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 (544) fera connaître la chaleur spécifique à *pression constante*.

C'est une méthode de ce genre qui a été appliquée par Regnault, en perfectionnant un procédé qui avait été employé, dès le commencement de ce siècle, par Delaroche et Bérard. — Voici, d'après les expériences de 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 étant restée constante*.

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

Acide carbonique . . . . .	0,20246	Brome (vapeur de) . . . . .	0,05332
— chlorhydrique . . . . .	0,18520	Chlore . . . . .	0,12099
— sulfhydrique . . . . .	0,24518	Hydrogène . . . . .	5,40900
— sulfureux . . . . .	0,15351	— bicarboné . . . . .	0,40400
Air . . . . .	0,25770	— protocarboné . . . . .	0,59285
Ammoniaque . . . . .	0,50856	Oxyde de carbone . . . . .	0,24500
Azote . . . . .	0,24580	Oxygène . . . . .	0,21751
Bioxyde d'azote . . . . .	0,25175	Protoxyde d'azote . . . . .	0,54740

551. **Chaleurs spécifiques des gaz à volume constant.** — **Chaleur de dilatation.** — On peut 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, comme nous venons de le supposer, 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 de se produire simultanément, soient réalisés d'une manière successive. En d'autres termes, on peut concevoir la succession des deux phénomènes suivants :

1° L'unité de poids 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 la pression du gaz augmentera ; — 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 *rappor*t 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 ; elle est un peu différente pour les gaz composés. On obtiendra donc les chaleurs spécifiques des divers gaz à volume constant, en divisant les nombres du tableau précédent par 1,4.

Ainsi, pour l'air,  $C$  étant égal à 0,2577, la *chaleur spécifique à volume constant* serait  $\frac{0,2577}{1,4}$ , ou sensiblement 0,1697. — En employant une méthode plus précise, fondée sur la mesure de la vitesse du son dans les gaz, Dulong a obtenu le nombre 0,1688.

552. **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  $\omega$  ; 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  $\gamma$  le rapport des deux chaleurs spécifiques :

$$\gamma = \frac{C}{c} = 1 + \omega.$$