

sont plutôt du domaine de la physique mathématique : nous nous bornerons actuellement à citer une des conséquences générales auxquelles on est conduit et qui est connue sous le nom de loi de Clausius :

Il est impossible de faire passer de la chaleur d'un corps froid sur un autre plus chaud sans dépenser du travail mécanique, ou sans qu'une certaine quantité de chaleur passe d'un corps chaud à un autre plus froid.

Nous aurons l'occasion de signaler quelques autres conséquences indirectes du deuxième principe général de la thermodynamique.

## CHAPITRE V

### CHANGEMENTS D'ÉTATS

#### 271. Changements dans les propriétés des corps par la chaleur.

— La chaleur agit sur les corps pour modifier leurs propriétés et les actions moléculaires diverses qu'ils peuvent produire. Nous avons déjà indiqué, en parlant de ces propriétés et de ces actions dans le livre précédent, quelle est l'influence des variations de température, quelle est par conséquent l'influence des quantités de chaleur fournie ou soustraite aux corps, puisque nous savons que les variations de température sont liées aux variations de quantité de chaleur.

Sans revenir sur le détail de ce que nous avons dit, nous voyons, par exemple, que lorsqu'on élève la température de divers corps solides, en leur fournissant une certaine quantité de chaleur, ils se ramollissent, deviennent pâteux, ce qui revient à dire que leurs molécules sont moins invariablement liées entre elles, que les liaisons qui existaient entre elles ont diminué de valeur.

Nous avons dit aussi que l'élévation de température, c'est-à-dire l'action d'une plus grande quantité de chaleur, facilite la solubilité des solides, c'est-à-dire encore concourt à détruire les liaisons qui existaient entre les molécules lorsque le corps était à l'état solide.

L'élévation de température diminue la solubilité des gaz, c'est-à-dire qu'elle concourt à faire passer à l'état gazeux un corps qui, en dissolution, était à l'état liquide; la quantité de chaleur fournie a donc également eu pour effet de rendre des molécules plus libres.

Sans qu'il soit nécessaire d'insister, on voit que cette action de la chaleur qui se manifeste, au point de vue thermique, par une élévation de température a, d'autre part, comme résultat, de modifier les conditions des molécules les unes par rapport aux autres.

On peut donc comprendre aisément que, lorsque les effets dont nous

venons de parler se produisent sans qu'on fournisse de la chaleur, il doit se produire un refroidissement; ou que, inversement, la température doit s'élever si l'action se produisant ordinairement avec soustraction de chaleur, cette soustraction ne se produit pas.

On peut comprendre aisément aussi, que l'action de la chaleur qui rend moins invariables les liaisons des molécules d'un solide, puisse arriver, seule, à les rendre absolument libres, c'est-à-dire puisse faire passer le solide à l'état liquide; — que, de même, elle peut, seule, amener à l'état gazeux un liquide isolé, comme elle le fait pour un gaz en dissolution. En un mot, on comprend que la chaleur puisse produire des changements d'état.

Le mode d'action de la chaleur dans les cas de ce genre s'explique par la considération de la possibilité de la transformation réciproque du travail mécanique et de la chaleur. Nous allons étudier à ce point de vue quelques-unes des modifications déjà indiquées et principalement les changements d'états dont nous aurons, en outre, à faire connaître les conditions et les lois.

272. — Nous avons dit que lorsqu'on chauffe un corps, un solide par exemple, sa chaleur spécifique est constante, c'est-à-dire qu'il faut lui fournir la même quantité de chaleur pour produire le même effet thermique, l'élévation de température de  $1^{\circ}$  par exemple : Il y a proportionnalité entre l'effet thermique et la cause chaleur. Cette proportionnalité subsiste, sensiblement au moins, tant que le corps reste solide; pour certains corps tels que la glace, par exemple, elle subsiste donc jusqu'au moment où, comme nous allons le dire, l'eau passe brusquement à l'état liquide. Mais il n'en est pas ainsi pour les corps qui se ramollissent, qui deviennent pâteux avant d'atteindre l'état liquide. Étudions un de ces corps et mesurons sa chaleur spécifique aux diverses températures, on voit qu'elle varie à partir de l'instant où il se manifeste une variation dans la consistance, variation qui doit être considérée comme reliée aux variations de position et d'action des molécules les unes par rapport aux autres. Autrement dit, tant que le corps conserve sa consistance primitive, tant qu'il est franchement solide, il faut des quantités de chaleur égales pour produire d'égales variations thermiques, par exemple pour élever la température de  $1^{\circ}$ . Mais pour ce même effet thermique, il faut fournir une plus grande quantité de chaleur lorsque le corps commence à devenir mou. Si l'on admet que pour produire l'effet thermique seul la quantité de chaleur ne varie pas ou du moins très peu, on est conduit à supposer que l'excès de chaleur fournie est utilisé à produire le changement moléculaire; cette chaleur serait transformée en travail mécanique et servirait à déplacer les molécules ou à changer les conditions de leur mouvement : l'absorption de chaleur serait la cause du changement de propriétés considérées.

273. **Changements d'états.** — En nous bornant aux trois états principaux, les changements d'états sont au nombre de six, deux à deux inverses l'un de l'autre :

1<sup>o</sup> Le passage de l'état solide à l'état liquide ou *fusion* ; — 2<sup>o</sup> le passage de l'état liquide à l'état solide ou *solidification* ;

3<sup>o</sup> Le passage de l'état solide à l'état gazeux ou *volatilisation* ; — 4<sup>o</sup> le passage de l'état gazeux à l'état solide ou *sublimation*.

5<sup>o</sup> Le passage de l'état liquide à l'état gazeux ou *vaporisation* ; — 6<sup>o</sup> le passage de l'état gazeux à l'état liquide ou *liquéfaction*.

Nous les étudierons successivement, groupés comme nous venons de l'indiquer.

274. **Volume d'un corps à l'état solide et à l'état liquide.** — Lorsqu'on considère une même masse d'un corps à l'état solide, on reconnaît par des mesures convenables que, indépendamment des changements de propriétés mécaniques, il existe une différence de volume. Mais cette variation n'est pas la même pour tous les corps ; pour certains corps comme l'eau, la fonte, le volume est plus grand à l'état solide qu'à l'état liquide. Pour d'autres, la cire, le blanc de baleine, c'est l'inverse, le corps occupe un moindre volume à l'état solide qu'à l'état liquide.

Ces changements de volumes sont faciles à mettre en évidence, car ils entraînent des changements inverses des poids spécifiques ; si dans une expérience un corps se trouve dans un vase en même temps à l'état liquide et à l'état solide, on voit que tantôt, comme il arrive pour la glace, les fragments solides flottent à la surface du liquide, et tantôt ils tombent au fond.

Ces changements peuvent être assez notables ; le poids spécifique de la glace est 0,930, celui de l'eau à 0° est presque égal à 1 (0,99988) ; on en conclut aisément que 1000 parties d'eau à 0° occupent après congélation 1075 parties.

275. — Si l'on enferme de l'eau dans un vase qu'elle remplit entièrement, il se développe des pressions énormes au moment où l'eau se congèle, car ce changement d'état devrait être accompagné d'un accroissement de volume qui est empêché par la résistance des parois ; il en résulte une augmentation des pressions : aussi le plus souvent le vase est-il brisé par l'action de ces pressions. Des précautions doivent donc être prises pour éviter des accidents toutes les fois que des vases ou des tuyaux contenant de l'eau sont exposés aux froids de l'hiver. Il n'est même pas toujours nécessaire que le vase soit fermé, et la rupture peut se produire dans le cas d'une carafe ou d'une bouteille non bouchée, remplie d'eau et soumise à l'action de l'air froid pendant les journées fraîches d'hiver. Dans ces conditions, la congélation commence par les couches superficielles qui sont le plus exposées au refroidissement ; il se forme alors là une sorte de bouchon, conique comme le goulot, qui obture complète-

ment le vase ; on se retrouve donc dans le cas précédent, et quand la masse vient à se congeler, le vase se brise.

L'augmentation de volume que subit l'eau lors de la congélation explique les effets observés dans les pierres gélives : ce sont des pierres poreuses qui se laissent facilement imbiber par l'eau, par la pluie, par exemple. Pendant l'hiver, au moment des grands froids, cette eau se congèle, et par son augmentation de volume divise la pierre en fragments sans cohésion qui tombent sous la moindre action.

Des effets du même genre se produisent et on observe une véritable désorganisation des tissus des végétaux ou des animaux qu'on a soumis à l'action d'un froid intense. Si cette action ne se produit pas toujours pour les plantes qui pendant l'hiver restent exposées à l'air, cela tient d'abord à ce que, à cette époque, les tissus contiennent moins de liquide qu'en été, puis à ce que ces liquides sont, non de l'eau pure, mais des dissolutions diverses dont le point de solidification est plus bas. On a invoqué aussi la surfusion (279) qui pourrait se produire à cause de l'étroitesse des vaisseaux qui contiennent les liquides ; nous ne pensons pas que cet effet se produise.

Bien entendu, dans le cas des corps qui se dilatent en devenant liquides, c'est lors de la liquéfaction que les pressions se développent et que les ruptures des vases sont à craindre.

Le changement d'état paraît lié nécessairement au changement de volume ; si on empêche celui-ci, le changement d'état n'aura pas lieu dans les conditions où il devrait se produire : c'est ce qui se produit pour l'eau, lorsqu'elle est renfermée dans un vase assez solide pour résister aux pressions qui se développent ; tandis que de l'eau placée dans le voisinage, dans un vase ouvert, se congèle, l'eau renfermée reste liquide, comme il est facile de s'en assurer en ayant introduit à l'avance une petite bille métallique dans le vase, et en reconnaissant par le bruit qu'elle produit quand on agite le vase qu'elle est libre, que, par suite, la masse est liquide.

De même, dans les conditions où le blanc de baleine solide devrait devenir liquide, il restera à l'état solide s'il est placé dans un vase très résistant qui empêche l'augmentation de volume qui devrait accompagner le changement d'état.

276. **Fusion, solidification.** — Dans ce qui suit nous ne nous occuperons que des corps qui changent brusquement d'état, et non de ceux qui passent par l'état pâteux.

L'étude des conditions dans lesquelles se produit la fusion conduit aux lois suivantes :

1<sup>re</sup> loi. — *Pour une pression donnée, un corps solide commence toujours à fondre à la même température ; cette température est appelée le point de fusion.*

2<sup>e</sup> loi. — Pendant toute la durée de la fusion, la température reste constante.

La solidification est de même régie par les lois suivantes :

1<sup>re</sup> loi. — Pour une pression donnée, un corps liquide commence à se solidifier toujours à la même température, cette température est appelée le point de solidification.

2<sup>e</sup> loi. — Pendant toute la durée de la solidification la température reste constante.

Ajoutons que ces deux phénomènes sont reliés l'un à l'autre pour un même corps par la loi suivante :

Pour une même pression, le point de fusion d'un corps est le même que son point de solidification.

Au lieu d'étudier séparément les deux changements d'état, il est préférable de les réunir.

Parlant donc indifféremment de la fusion et de la solidification, nous énoncerons les lois suivantes plus générales :

1<sup>re</sup> loi. — Pour une pression donnée, un corps commence à changer d'état toujours à la même température qui est dite point de fusion ou point de solidification.

2<sup>e</sup> loi. — Pendant toute la durée du changement d'état, la température reste constante.

277. — La première loi ne présente aucune particularité sur laquelle il faille s'arrêter, tant que la pression reste constante; l'énoncé est en effet très simple.

Mais qu'arrive-t-il lorsque la pression change? le point de fusion change également, seulement il change tellement lentement que tant qu'il ne s'agit, par exemple, que des variations de la pression atmosphérique il est inutile de tenir compte de ces variations : il n'en est plus de même lorsqu'on fait intervenir des pressions de plusieurs atmosphères. Dans ce cas, la variation du point de fusion peut atteindre un ou même plusieurs degrés : pour l'eau, il suffit de 33 atmosphères de pression pour produire une variation de 1°.

Mais il est à remarquer que cette variation n'a pas lieu dans le même sens pour tous les corps; tantôt il y a abaissement et tantôt élévation. Le sens de la variation n'est pas quelconque d'ailleurs : il est déterminé par le sens de la variation de volume par la fusion :

Pour une augmentation de pression, le point de fusion est abaissé par les corps qui diminuent de volume par la fusion (eau); il est élevé pour les corps qui augmentent de volume par la fusion (blanc de baleine).

Il est facile de voir que ces résultats sont en concordance avec les faits que nous avons cités relativement à la conservation d'un état pour des corps placés dans des vases entièrement clos.

Le point de fusion (ou de solidification) variant avec la pression, il faut

toujours indiquer celle-ci lorsqu'on donne le point de fusion obtenu par une expérience; conventionnellement, il est entendu que lorsqu'on n'indique pas la pression, c'est que celle-ci a la valeur normale de 76<sup>cm</sup>.

278. — La constance du point de fusion a été utilisée pour caractériser le 1<sup>er</sup> point fixe des échelles centigrade et Réaumur. On s'appuie quelquefois aussi sur cette constance en chimie pour s'assurer si un corps a bien une composition définie, si c'est une combinaison ou seulement un mélange.

Il n'existe d'ailleurs aucune relation entre le point de fusion d'un composé et les points de fusion des corps composants : tantôt il est plus élevé que chacun de ceux-ci (eau; oxygène, hydrogène); tantôt il est intermédiaire (acide carbonique; oxygène, carbone); tantôt enfin il est plus bas (sulfure de carbone; soufre, carbone). Cette dernière propriété se présente pour certains alliages métalliques qui sont utilisés quelquefois pour prendre des moulages; voici les résultats pour divers alliages de bismuth, d'étain et de plomb dont les points de fusion sont respectivement 247°, 228° et 330°.

Alliage	Proportions de			Point de fusion.
	Bismuth,	Etain,	Plomb.	
Alliage de Newton.....	8	3	5	94,35
— de Darcey.....	2	1	4	93,75
— pour cliché.....	3	2	5	91,66

279. **Surfusion.** — Dans certaines conditions, il peut arriver qu'un liquide soit amené à une température inférieure à son point de solidification sans cependant passer à l'état solide. On dit alors qu'il y a surfusion. En général, ce phénomène se produit lorsque le liquide n'a été soumis pendant le refroidissement à aucun choc, aucun mouvement; il est facilité si le liquide est placé dans un petit espace, un tube capillaire; s'il est à l'état de petites gouttelettes nageant dans un liquide de même poids spécifique; s'il s'agit d'eau, il est bon qu'elle soit privée d'air. Dans ces conditions, l'eau a pu être conservée à l'état liquide jusqu'à — 20°; le phosphore jusqu'à 15° quoique son point de fusion normal soit 44°, etc.

En général, lorsqu'on vient à agiter, à remuer un liquide surfondu, la surfusion cesse, et le corps se prend brusquement à l'état solide; quelquefois cependant ce procédé ne suffit pas; mais dans tous les cas, on assure la solidification immédiate en projetant dans le liquide surfondu un petit fragment du même corps à l'état solide.

Au moment de la solidification, la température du corps surfondu remonte.

280. **Chaleur de fusion.** — Il importe de remarquer que la condition pour un corps solide d'être amené à la température de fusion ne suffit pas pour produire le phénomène; le corps pourra être maintenu indéfi-

niment à cette température sans changer d'état si on ne lui fournit pas directement de la chaleur ou s'il n'en reçoit des corps voisins et de l'atmosphère dans laquelle il se trouve. Si on fournit de la chaleur, par un procédé quelconque, la fusion commencera et la quantité de corps amené à l'état liquide sera proportionnelle à cette quantité de chaleur. L'expérience montre que si, dans ce cas, on agite le liquide de manière à obtenir l'égalité de température, cette température reste invariablement celle du point de fusion tant que tout n'est pas l'état liquide. Seulement alors, si l'on continue à fournir de la chaleur, la température commence à s'élever.

Cette expérience précise bien la 2<sup>e</sup> loi de la fusion qui serait mieux énoncée ainsi :

*Pendant toute la durée de la fusion, la température reste constante malgré qu'on continue à fournir de la chaleur au corps qui fond.*

Une remarque entièrement analogue est à faire pour la solidification : un liquide qu'on a refroidi jusqu'à la température de solidification ne se solidifie pas par là même; il peut y être maintenu en restant liquide. Cette température est une condition nécessaire du changement d'état, elle n'est pas suffisante. Pour refroidir le liquide, il avait fallu lui enlever, lui soustraire de la chaleur par un procédé quelconque; si on continue cette action alors que le liquide est à la température de solidification, le changement d'état commence et la quantité de solide produit est proportionnelle à la quantité de chaleur soustraite. Mais pendant ce changement, et tant que tout le liquide n'est pas solidifié, la température reste invariable, pour recommencer à baisser lorsque la solidification est complète.

La 2<sup>e</sup> loi de la solidification pour être claire doit donc être énoncée ainsi :

*Pendant toute la durée de la solidification la température reste constante malgré que l'on continue à soustraire de la chaleur au corps qui se solidifie.*

281. — De cette loi on tire une conséquence importante que nous allons développer.

Considérons un solide auquel on fournit continuellement de la chaleur; celle-ci produit un effet thermique, la température s'élève et il y a sensiblement proportionnalité entre les quantités de chaleur et les variations de température. Le corps atteint ainsi le point de fusion, il fond progressivement au fur et à mesure qu'il reçoit de la chaleur, mais sa température ne s'élève pas. Puis, lorsque tout le corps est à l'état liquide, la température s'élève de nouveau, la chaleur produit un effet thermique.

Mais pendant tout le temps de la fusion, la chaleur n'a pas produit d'effet thermique; comment peut-on concevoir qu'il en soit ainsi? Qu'est devenue cette chaleur?

On peut se rendre compte de ces faits en admettant que, à partir de l'instant où la température de fusion a été atteinte, la chaleur a été transformée tout entière en travail mécanique qui a servi à détruire les liaisons des molécules du solide pour les rendre libres, pour produire le changement d'état.

Cette hypothèse n'est que l'extension de celle que nous avons faite dans le cas des corps qui passent par l'état pâteux; pour ceux-ci, la transformation de la chaleur en travail mécanique commence à la température pour laquelle le corps commence à se ramollir, et se continue jusqu'à ce qu'il soit complètement liquide; mais cette transformation n'est alors que partielle.

Dans le cas de la fusion, à partir de la température à laquelle elle commence, la transformation de la chaleur est complète et cesse à la même température.

Les faits seraient donc de même nature, quoique différents.

Il va sans dire que tout ce que nous venons de dire pour la fusion doit être appliqué, *mutatis mutandis*, à la solidification.

Il résulte de ce qui précède que si, comme nous le disions, le point de fusion représente une condition qui doit être remplie, c'est la quantité de chaleur fournie et transformée qui est la cause de la fusion.

Pour caractériser cette quantité de chaleur, on est convenu de mesurer celle qui est nécessaire pour amener la fusion de 1 kilogramme du corps considéré. C'est une donnée spécifique qu'on a appelée la *chaleur de fusion* du corps considéré<sup>1</sup>. On dira donc :

*La chaleur de fusion d'un corps solide est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids de ce corps amené à la température de fusion pour faire passer ce corps à l'état liquide sans changer sa température.*

Sans insister, nous donnerons cette autre définition qui se déduit de la précédente.

*La chaleur de solidification d'un corps liquide est la quantité de chaleur qu'il faut soustraire à l'unité de poids de ce corps amené à la température de solidification pour le faire passer à l'état solide sans changer de température.*

Numériquement la chaleur de fusion et la chaleur de solidification sont égales. Il suffit donc de déterminer l'une d'elles.

La détermination des chaleurs de fusion et de solidification est une mesure de quantité de chaleur; c'est donc une opération de calorimétrie pour laquelle il y aura lieu d'employer un des appareils que nous avons décrits, de prendre les précautions et de faire les corrections dont nous

1. On disait autrefois *chaleur latente de fusion*, mais cette dénomination doit être abandonnée : elle répondait à l'idée que la chaleur fournie pendant la fusion continuait d'exister, mais ne produisait pas d'effet.

avons signalé l'utilité. Mais il est sans intérêt de nous y arrêter davantage : il nous suffira de faire connaître parmi les résultats obtenus la chaleur de fusion de la glace ou chaleur de solidification de l'eau :  $79^{\circ},25$ ; c'est un nombre qui est assez fréquemment employé.

**282. Volatilisation. Sublimation.** — La volatilisation et la sublimation sont des changements d'état bien moins fréquents que la fusion et la solidification; aussi nous suffira-t-il d'en dire quelques mots.

Il y a peu de corps sur lesquels on puisse étudier la volatilisation : pour les uns, elle n'existe pas ou est très limitée pour des températures inférieures à celle qui amène la fusion; pour les autres, elle n'existe pas pour des températures inférieures à celle qui produit la décomposition des corps. Parmi les corps qui se volatilisent nous citerons : la glace (eau congelée); on sait en effet que, dans certaines conditions convenables, par certains vents, sur des montagnes, des blocs de glace ont totalement disparu sans fusion, sans cesser d'être absolument secs; — l'iode ainsi qu'on le reconnaît en chauffant une paille de ce corps; — les parfums solides dont l'odeur nous fait connaître l'existence à distance, etc.

Considérons un corps solide porté à une température inférieure à son point de fusion et à laquelle il puisse émettre des vapeurs : il y a pour cette température une tension maxima de la vapeur (70); l'équilibre ne peut exister, en présence du corps générateur de la vapeur, solide dans ce cas, tant que cette tension maxima n'est pas atteinte. Si donc le corps est placé dans une enceinte limitée, il émettra des vapeurs, mais la volatilisation s'arrêtera lorsque la tension maxima correspondante à la température de l'expérience sera atteinte.

Mais ce phénomène, la production de vapeurs, la volatilisation diffère de la fusion, en ce que le changement d'état doit avoir nécessairement lieu. Le changement absorbe de la chaleur, le fait est certain quoique l'on n'ait pas fait d'expériences précises à ce sujet. Si donc on chauffe le corps, si on lui fournit de la chaleur, en proportion convenable, les vapeurs se formeront sans changement de température du corps; si on lui en fournit davantage, en même temps qu'il y aura production des vapeurs, il y aura élévation de température; si la proportion de chaleur fournie est insuffisante, si on ne lui en fournit pas, les vapeurs se formeront cependant, mais il y aura abaissement de température et l'action cessera quand les vapeurs formées auront atteint la tension maxima correspondante à la température à laquelle est parvenu le solide.

On voit par cette analyse du phénomène combien il diffère au fond, par ses conditions, de celles dans lesquelles se produit la fusion.

Si le solide est placé dans un espace indéfini, les vapeurs se formeront d'une manière analogue, mais comme elles se diffusent continuellement, la tension maxima ne peut être atteinte et l'action se prolonge indéfiniment.

Dans ce cas également, si on ne fournit pas de chaleur au solide, il doit se refroidir puisqu'il a à fournir la chaleur nécessaire au changement d'état. Mais l'action est lente, le refroidissement aussi; le corps, même non chauffé, reçoit de la chaleur de l'air ambiant et des corps voisins; il en résulte que sa température s'abaisse d'une très faible quantité, d'une quantité qui, en général, est à peine appréciable.

**283.** — Les faits se passent d'une manière analogue, mais inverse pour la sublimation. Si, à un moment donné, dans une enceinte, il existe une quantité de vapeur telle que sa tension soit supérieure à la tension maxima pour la température de l'enceinte, l'équilibre ne peut exister, et une partie de la vapeur passe à l'état solide (en admettant comme nous l'avons dit que, à la température considérée, le corps ne puisse pas exister à l'état liquide). L'action cessera lorsque la tension maxima sera atteinte.

On peut réaliser la condition d'un excès de vapeur de diverses manières, soit, par exemple, en en refoulant dans l'enceinte à l'aide d'une pompe, soit en diminuant la capacité de l'enceinte, soit encore en refroidissant suffisamment cette enceinte.

Ces phénomènes n'ont pas été étudiés très complètement, ils ne présentent d'ailleurs qu'un petit nombre d'applications : il est donc inutile de nous y arrêter davantage.

**284. Corps à l'état liquide et à l'état gazeux.** — Lorsqu'un corps liquide passe à l'état gazeux on observe, en même temps que des changements dans les propriétés générales, une variation dans le volume, celui-ci augmentant le plus souvent d'une manière considérable. C'est ainsi que l'eau à l'état de vapeur à  $100^{\circ}$  et à la pression normale de 76 centimètres de mercure occupe un volume environ 1600 fois plus considérable qu'à l'état liquide; pour les autres corps, les variations de volume sont du même ordre de grandeur.

Bien entendu si l'on amène la vapeur à des pressions différentes, le volume du corps gazeux varie, diminuant quand la pression augmente. Lorsque l'on fait croître la pression, il arrive souvent que, à un moment donné, une partie du corps gazeux passe à l'état liquide, comme nous le dirons plus loin; on a recherché jusqu'à quelle réduction de volume le corps pouvait conserver son état. Cagniard-Latour et Drion ont montré par des expériences directes que l'eau peut se réduire en vapeur dans un espace qui est seulement égal à 3 ou 4 fois celui du liquide générateur; la pression correspondante était alors très considérable. Il ne semblait pas que le volume de vapeur produite pût être moindre.

On était porté à conclure qu'il y avait là une loi générale, de telle sorte que toujours dans des conditions données de température la vapeur devait occuper un espace plus considérable que le liquide qui lui avait donné naissance.

En réalité, il n'en est pas ainsi, et Andrews a montré que, dans des conditions convenables que nous indiquerons, un liquide peut se transformer en gaz sans changement de volume. C'est ce que l'on met aisément en évidence à l'aide de tubes en verre fort, fermés à la lampe, et remplis d'acide carbonique liquéfié; à la température de 33° le changement d'état se produit et le liquide se transforme entièrement à l'état gazeux, le gaz apparu ayant ainsi le même volume que le liquide qui lui a donné naissance.

Nous devons dire que quelques auteurs se sont élevés contre l'interprétation des résultats de l'expérience. On ne voit plus, il est vrai, de séparation, de différence entre un liquide et un gaz, mais ils pensent que cet effet n'est pas dû au passage de tout le liquide à l'état gazeux, mais bien à ce que le liquide et le gaz se mélangent complètement formant une masse ayant partout la même constitution : une partie du corps existe à l'état liquide, mais l'homogénéité du mélange ne permet pas de reconnaître son existence.

285. **Vaporisation. Évaporation.** — Étudions maintenant le passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux ou *vaporisation*, principalement au point de vue des conditions calorifiques qui l'accompagnent.

La vaporisation d'un liquide peut s'effectuer de deux manières différentes : tantôt les vapeurs se produisent seulement à la surface du liquide, le phénomène étant une sorte de diffusion du liquide dans l'atmosphère : c'est l'*évaporation*; tantôt, au contraire, les vapeurs se produisent en outre au sein du liquide sous forme de *bulles* qui viennent crever à la surface, la production de vapeurs est tumultueuse, c'est l'*ébullition*.

L'ébullition n'est pour ainsi dire qu'une forme particulière de l'évaporation se produisant dans des conditions déterminées; aussi devons-nous commencer par l'étude de l'évaporation.

On sait que lorsqu'un corps gazeux se trouve en présence du liquide correspondant, liquide générateur, l'équilibre ne peut exister que lorsque la tension du corps gazeux est égale à la tension maxima pour la température considérée. Si donc cette valeur n'est pas atteinte, le liquide émettra *nécessairement* des vapeurs, et cette production de vapeurs qui, comme nous le dirons, absorbe de la chaleur, n'est pas liée à la condition qu'on fournisse de la chaleur au corps, comme cela arrive pour la fusion, elle a lieu même si le liquide ne reçoit point de chaleur d'un corps étranger; nous verrons plus loin quelles sont les conséquences de ce fait.

Si le liquide est placé dans un vase clos, l'accumulation des vapeurs produites fera croître la tension et quand celle-ci sera égale à la tension maxima correspondante à la température que possède alors le liquide, l'équilibre sera atteint, l'évaporation cessera.

Si le liquide est à l'air libre, la vapeur se diffusera dans l'atmosphère, la tension maxima ne pourra donc jamais être atteinte et, par suite,

l'équilibre ne pouvant exister, l'évaporation continuera jusqu'à épuisement du liquide.

286. — On a étudié les lois qui président à l'évaporation, c'est-à-dire qui lient le poids de vapeur produite dans un temps donné, 1 seconde par exemple, aux conditions de l'opération. Il suffit pour faire cette étude de peser avant et après chaque expérience le vase contenant le liquide, en ayant soin de maintenir les conditions constantes; on répète alors l'opération en faisant varier successivement les diverses données qui interviennent.

Les lois de l'évaporation sont comprises dans la formule approximative :

$$p = \frac{kS(\mathbf{F}_t - \mathbf{f})}{H} = \frac{kS\mathbf{F}_t(1 - \epsilon)}{H},$$

dans laquelle  $p$  est le poids du liquide évaporé en 1 seconde,  $k$  une constante qui dépend du liquide,  $S$  la surface libre du liquide, surface d'évaporation,  $\mathbf{F}_t$  tension maxima à la température  $t$  de l'expérience,  $\mathbf{f}$  tension actuelle,  $\epsilon$  état hygrométrique,  $H$  pression de l'atmosphère qui surmonte le liquide.

Il convient de faire quelques observations relativement à cette formule.

Il n'est pas vrai rigoureusement que  $p$  soit proportionnel à  $S$ ; la forme du vase intervient par l'influence de la paroi, mais on peut la négliger, en général.

La température n'entre pas directement dans la formule, mais elle intervient par la valeur de  $\mathbf{F}_t$ ; comme cette tension croît avec la température, il en est de même de  $p$ .

Toutes les actions qui ont pour effet de diminuer  $\mathbf{f}$  ou  $\epsilon$ , augmentant  $p$ , augmentent la rapidité de l'évaporation; telle est, par exemple, l'action d'un courant d'air qui entraîne mécaniquement les vapeurs au fur et à mesure de leur formation.

Enfin la rapidité de l'évaporation est inversement proportionnelle à  $H$ ; en particulier si l'action se produit dans le vide, si  $H = 0$ ,  $p$  est infini, ce qui veut dire que l'évaporation est instantanée; c'est bien, en effet, ce que montre l'expérience : si, à l'aide d'une pipette, on introduit une goutte d'un liquide dans un baromètre, elle disparaît au moment où elle arrive à la chambre barométrique (68).

On a fréquemment l'occasion d'évaporer des liquides; la formule montre que pour faire rapidement l'opération, il faut étaler le liquide de manière qu'il présente une large surface libre; — élever la température du liquide; — entraîner les vapeurs produites par un courant d'air, au fur et à mesure de leur formation; — s'il se peut, opérer dans une atmosphère raréfiée.

Il n'est pas toujours possible de satisfaire à ces diverses conditions : la dernière, par exemple, exige une installation spéciale; on ne peut quel-