gales, et contenant le même liquide en excès, communiquent entre eux, la tension de la vapeur est la même dans ces deux vases, et égale à la tension maximum qui correspond à la plus basse des deux températures.

CHAPITRE VIII

CHANGEMENTS D'ÉTAT DES CORPS

—

ÉBULLITION ET ÉVAPORATION.

ÉBULLITION.

694. **Ébullition : Définition et description du phénomène.** — L'*ébullition* est une production rapide de vapeur, en bulles plus ou moins grosses, dans la masse même d'un liquide.

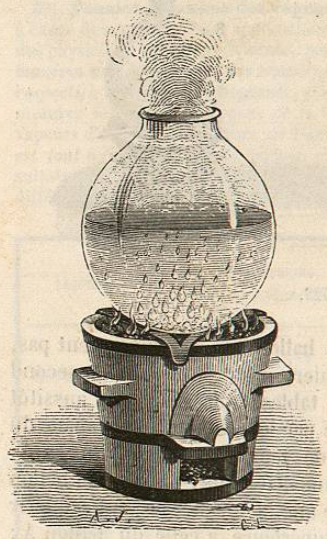

Fig. 723.

Lorsqu'on chauffe un liquide, de l'eau par exemple, par la partie inférieure, les premières bulles qui apparaissent ne sont autre chose que de l'air en dissolution dans l'eau, qui se dégage. Puis de petites bulles de vapeur s'élèvent bientôt de tous les points échauffés des parois; mais, traversant les couches supérieures, dont la température est plus basse, elles s'y condensent avant d'atteindre la surface (fig. 723). C'est de la formation et de la condensation successives de ces premières bulles de vapeur que provient le bruissement qui précède l'ébullition. On exprime ordinairement ce phénomène caractéristique de la première phase de l'ébullition en disant que *l'eau* (ou *le liquide*) *chante*.

Le liquide ne bout pas encore; sa surface libre reste horizontale, calme et unie. Mais bientôt, par suite de l'élévation croissante de la température, de grosses bulles s'élèvent et crèvent à la surface : c'est alors que commence l'*ébullition* proprement dite. Elle est caractérisée par un bouillonnement qui se manifeste dans la masse entière (fig. 724).

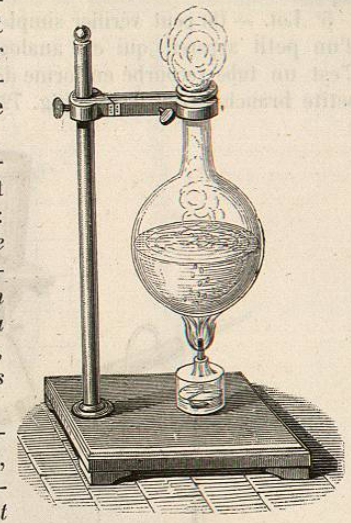

Fig. 724.

695. **Lois de l'ébullition.** — I. *Énoncé.* — Ce phénomène est soumis aux trois lois suivantes :

1° *L'ébullition ne commence qu'à une température déterminée, qui varie d'un liquide à un autre, mais qui est toujours la même pour un même liquide, placé dans les mêmes conditions de pression.*

La température qui correspond à l'ébullition d'un liquide, sous la pression atmosphérique normale, est son *point d'ébullition*.

2° *Quelle que soit l'intensité de la source de chaleur, dès que l'ébullition a commencé, la température du liquide reste stationnaire.*

3° *Pendant qu'un liquide bout, la force élastique de sa vapeur est égale à la pression extérieure qui s'exerce à sa surface.*

II. *Vérification expérimentale.* — 1re et 2e Loi. — On peut vérifier les deux premières lois au moyen d'un procédé très simple, dû à Dulong. La vapeur, étant produite dans une cornue en verre (fig. 725), vient se condenser, au fur et à mesure de sa production, dans un tube réfrigérant, adapté au tube abducteur de la cornue. Ce tube communique d'ailleurs d'une manière permanente avec un ballon plein d'air, dont la force élastique est accusée par un manomètre. Un thermomètre, dont le réservoir est placé un peu au-dessus de la surface libre du liquide, donne à chaque instant la température du liquide bouillant. Or on constate que, quelle que soit la pression accusée par le manomètre, pourvu que cette pression soit *constante*, l'ébullition du liquide commence à une température qui est toujours la même (pour une même pression extérieure), et qui reste invariable pendant toute la durée de l'ébullition.

Remarque. — Cette expérience de vérification est en même temps un procédé de détermination des points d'ébullition des divers liquides.

3e Loi. — On peut vérifier simplement la troisième loi à l'aide d'un petit appareil, qui est analogue à celui de la figure 714. C'est un tube recourbé en forme de baromètre à siphon, dont la petite branche serait fermée (fig. 726). Cette petite branche étant

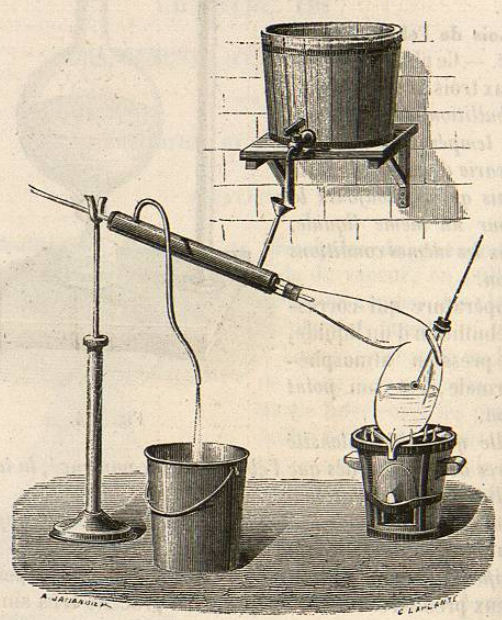

Fig. 725.

pleine de mercure, on y fait passer une certaine quantité d'eau, puis on engage l'appareil tout entier dans un ballon à moitié plein d'eau. Lorsqu'on porte l'eau du ballon à l'ébullition, celle de la petite branche du siphon finit elle-même par bouillir, et l'on voit alors les niveaux du mercure se mettre sur le même plan horizontal dans les deux branches. Cela prouve qu'ils supportent l'un et l'autre la même pression; or c'est la pression atmosphérique qui s'exerce librement dans la grande branche : donc *la force élastique de la vapeur de l'eau bouillante est égale à la pression atmosphérique*.

696. **Détermination des points d'ébullition.** — Par des méthodes analogues à celle que nous avons indiquée précédemment, on a déterminé les points d'ébullition de toutes les substances chimi-

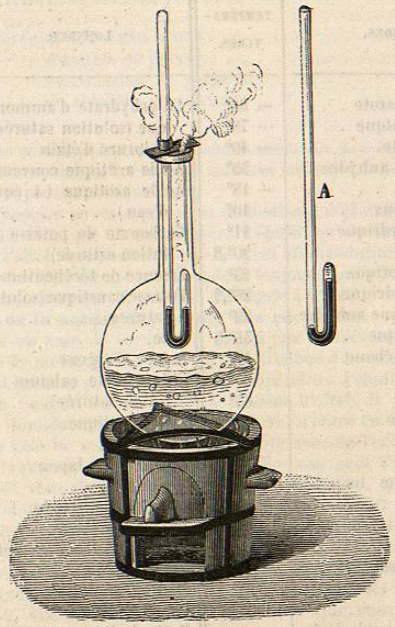

Fig. 726.

quement définies. Ce coefficient est un des caractères physiques les plus importants pour s'assurer de la pureté des corps.

Résultats. — Le tableau suivant donne les nombres trouvés pour un certain nombre de corps usuels (sous la pression normale de $0^m,760$).

1° *Tableau des points d'ébullition de quelques liquides sous la pression normale de 760 millimètres.*

LIQUIDES.	TEMPÉRATURES.	LIQUIDES.	TEMPÉRATURES.
Protoxyde d'azote	— 88°	Chlorhydrate d'ammoniaque (solution saturée)	+ 114°,2
Acide carbonique	— 78°	Bichlorure d'étain	115°,4
Chlore liquide	— 40°	Acide acétique concentré	120°
Ammoniaque anhydre	— 35°	Acide azotique (4 équiv. d'eau)	123°
Cyanogène	— 18°	Carbonate de potasse (solution saturée)	135°
Acide sulfureux	— 10°	Essence de térébenthine	156°,8
Éther chlorhydrique	+ 11°	Potasse caustique (solution saturée)	175°
Aldéhyde	20°,8	Iode	176°
Acide hypoazotique	25°	Iodure d'argent	176°
Acide cyanhydrique	26°,2	Chlorure de calcium (solution saturée)	179°,5
Acide sulfurique anhydre	32°	Éther oxalique	183°
Éther sulfurique	35°,5	Créosote	205°
Sulfure de carbone	48°	Camphre du Japon	205°
Chloroforme	60°,8	Naphtaline	210°
Brome	63°	Camphre de Bornéo	215°
Éther acétique	74°,1	Phosphore	290°
Alcool absolu	78°,3	Acide sulfurique monohydraté	326°
Benzine	80°,8	Mercure	350°
Acide azotique monohydraté	86°	Paraffine	370°
Éther sulfhydrique	91°	Huile de lin	387°,5
Eau distillée	100°	Soufre	440°
Sulfate de soude (solution saturée)	103°	Sélénium	650°
Eau de mer	103°,7	Sodium	700°
Carbonate de soude (solution saturée)	104°,6	Cadmium	860°
Pétrole	106°	Zinc	1500°
Chlorure de sodium (solution saturée)	108°,4		

2° Remarque. — Les nombres contenus dans ce tableau ne sont pas invariables; ils dépendent essentiellement, pour chaque substance, des conditions dans lesquelles on les a déterminés. En effet, l'expérience prouve que plusieurs circonstances peuvent faire varier la température d'ébullition d'un liquide; ce sont : les substances en dissolution, la nature des parois des récipients, l'absence d'air ou d'autre gaz en dissolution dans le liquide, et principalement la pression extérieure. Nous allons successivement étudier l'influence de ces différentes causes, particulièrement sur l'ébullition de l'eau.

697. **Influence des substances en dissolution.** — Toute substance dissoute dans un liquide, lorsqu'elle n'est point volatile ou qu'elle l'est moins que le liquide, retarde l'ébullition d'autant plus que la dissolution est plus concentrée. L'eau, qui bout à 100° lorsqu'elle est pure, ne bout qu'à des températures plus élevées lorsqu'elle est saturée de différents sels.

L'eau saturée de sel marin bout à	109°
— — d'azotate de potasse	116
— — de carbonate de potasse	135
— — de chlorure de calcium	179

Les dissolutions acides présentent la même anomalie. Les substances qui sont seulement en suspension, comme les matières terreuses, la sciure de bois, n'élèvent pas la température d'ébullition.

Il importe de rappeler ici les expériences de Rudberg, déjà citées (613). Elles ont démontré que, bien que la température d'ébullition de l'eau soit supérieure à 100° par l'effet des substances qu'elle tient en dissolution, la température de la vapeur qui s'en dégage est cependant toujours égale à 100°, comme si l'eau était pure, pourvu que la pression soit égale à 0m,760.

698. **Influence de la nature des parois des récipients.** — Gay-Lussac a observé que dans un vase de verre l'eau bout à une température plus élevée que dans un vase de métal, phénomène qu'il a attribué à la cohésion entre le verre et l'eau. En prenant pour point 100° la température d'ébullition de l'eau distillée, dans un vase de cuivre (sous la pression 0m,760), il a trouvé qu'à pression égale ce liquide, dans un ballon de verre, n'entre en ébullition qu'à 101°; et quand le vase de verre a été bien nettoyé avec de l'acide sulfurique concentré ou de la potasse, le point d'ébullition de l'eau peut s'élever jusqu'à 105° et même 106°. Toutefois un simple fragment de métal, placé au fond du ballon, suffit alors pour ramener la température d'ébullition à 100°. Par le même procédé on peut faire disparaître les soubresauts violents qui accompagnent l'ébullition des dissolutions salines ou acides dans les vases de verre.

Comme dans le cas des substances en dissolution, la température de la vapeur n'est pas influencée par celle que prend l'eau dans les vases de verre. A la pression de 0m,760, elle est encore de 100°, de même que dans les vases de cuivre.

699. **Influence de l'absence d'air ou de gaz dissous.** — On a vu que lorsque l'eau est purgée d'air, son point de congélation peut être retardé de plusieurs degrés (678). L'absence d'air dans l'eau retarde aussi sa température d'ébullition.

Deluc remarqua le premier que de l'eau privée d'air par une ébullition préalable pouvait être chauffée jusqu'à 112° sans bouillir dans un matras à long col.

Expériences de Donny. — M. Donny (de Gand) a étudié le même phénomène

Fig. 727.

en 1846. Il se servait d'un vase de forme spéciale, consistant en un tube de verre AB (fig. 727) recourbé à un bout, et terminé à l'autre par une grosse boule de même matière, suivie d'une autre, plus petite, qui se termine en

pointe effilée. Avant de fermer celle-ci, on introduit de l'eau dans le tube, par le même procédé que pour le thermomètre à alcool (619), puis on la fait bouillir un certain temps pour chasser tout l'air. Soudant alors la pointe effilée à la lampe, on a de l'eau dans la branche recourbée, et de la vapeur à une très faible tension dans le tube AB et dans les boules. Or, si l'on plonge maintenant la partie AC remplie d'eau dans un bain concentré de chlorure de calcium, et si l'on chauffe graduellement, la température peut monter à 130° sans qu'il se manifeste aucune ébullition dans le tube. Ce n'est qu'à 138° que l'ébullition a lieu; mais alors elle se produit tout d'un coup, et l'eau est projetée dans les boules, qui sont brisées si elles ne sont pas suffisamment résistantes.

Expérience de Galy-Gazalat. — Le même phénomène fut obtenu par Galy-Gazalat. Il recouvrit d'une couche d'huile de l'eau purgée d'air par l'ébullition, et la porta à 123° sans que le liquide commençât à bouillir; mais bientôt il se fit une violente explosion de vapeur, laquelle projeta une partie de l'eau hors du vase qui la contenait.

Expériences de Dufour. — 1° M. Dufour (de Lausanne) a étudié le retard que subit l'ébullition des liquides lorsqu'on les préserve du contact de l'air, en les mettant en suspension dans des liquides de même densité, mais moins volatils Il a ainsi trouvé que l'eau, en suspension dans un mélange convenable d'essence de girofle et d'huile de lin qu'on chauffait au bain-marie, ne se transforme brusquement en vapeur qu'à une température voisine de 120°. L'acide sulfureux liquide, qui bout normalement à —10°, reste liquide jusqu'à + 18° lorsqu'il est mis en suspension dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique.

2° M. Dufour a observé en outre qu'il suffit de toucher, avec un corps solide quelconque, les liquides ainsi portés à une température supérieure à celle de leur ébullition, pour qu'ils se vaporisent instantanément d'une manière violente. Toutefois les corps ainsi employés comme excitateurs perdent peu à peu leur propriété active. M. Dufour explique cette action par l'influence de la couche d'air adhérente à leur surface ; et en effet, si, au moyen d'une immersion prolongée, on les débarrasse de l'air ainsi condensé, ils sont complètement inactifs.

3° Enfin il a constaté que plus la quantité de gaz dissoute dans un liquide est faible, plus la température d'ébullition est élevée.

700. **Influence de la pression sur la température d'ébullition.** — On a vu dans les tables de forces élastiques données plus haut qu'à 100°, point d'ébullition normal de l'eau distillée sous la pression $0^m,760$, la vapeur de ce liquide a une tension précisément égale à cette pression. Ce fait est général, et il constitue la troisième loi de l'ébullition. On conçoit dès lors que, cette pression extérieure augmentant ou diminuant, la tension de la vapeur, et par conséquent la température d'ébullition, doivent croître ou décroître.

Ébullition de l'eau à basse température. — Pour démontrer que la température d'ébullition s'abaisse avec la pression, on place sous le récipient de la machine pneumatique une capsule contenant de l'eau à 30° environ, puis on fait le vide. On voit alors le liquide entrer en ébullition avec une grande rapidité ; le phénomène persiste bien qu'il se produise en vase clos, parce que la vapeur est aspirée par la machine au fur et à mesure de sa production.

Expérience de Franklin. — On peut faire la même expérience

sans avoir recours à la machine pneumatique. Pour cela, on prend un ballon de verre dans lequel on fait bouillir de l'eau pendant quelques instants. Quand les vapeurs qui se dégagent ont entraîné tout l'air du ballon, on bouche celui-ci hermétiquement, et on le retourne (fig. 728). Si l'on en refroidit alors la partie supérieure avec une éponge imbibée d'eau froide, les vapeurs se condensent, le vide se fait, et une vive ébullition se produit. C'est ce qu'on appelle l'*expérience de Franklin*.

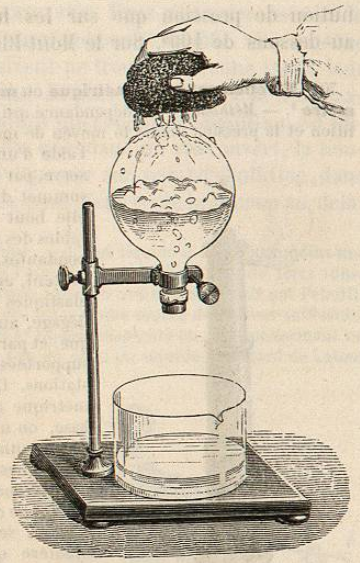

Fig. 728.

Bouillant de Franklin. — On démontre encore l'influence de la pression sur la température d'ébullition au moyen du *bouillant de Franklin*. C'est un petit appareil de verre formé d'une boule *a* et d'un tube *b* réunis par un tube de très petit diamètre (fig. 729). Le tube *b* étant effilé à son extrémité supérieure, on y introduit de l'eau avant qu'il soit fermé; puis, faisant passer le liquide dans la boule *a*, on le fait bouillir en chauffant celle-ci avec une lampe à alcool. Lorsqu'on juge que les vapeurs ont entraîné, en se dégageant, tout l'air qui était dans l'appareil, on ferme l'extrémité du tube *b* en la fondant à la lampe. L'appareil ne contenant plus d'air, l'eau ne supporte d'autre pression que la tension de sa vapeur, tension qui, à la température ordinaire, est très faible. Il résulte de là qu'en prenant la boule *a* dans la main, la chaleur de celle-ci donne à la vapeur une tension qui refoule l'eau dans le tube *b*, et y détermine une vive ébullition.

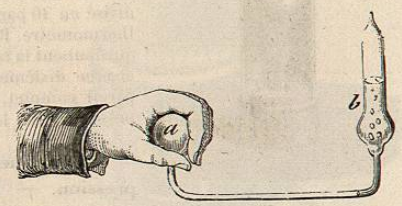

Fig. 729.

Ébullition dans le vide. — Dans le vide absolu, l'eau entrerait en ébullition à 0°, puisque la tension de sa vapeur est encore de $4^{mm},6$.

Ébullition à l'air libre sur les montagnes. — C'est grâce à la diminution de pression que sur les hautes montagnes l'eau bout au-dessous de 100°. Sur le Mont-Blanc, l'ébullition se fait à 84°.

701. **Nivellement hypsométrique** ou **mesure des altitudes par l'Hypsomètre**[1]. — *Méthode.* — La dépendance qui existe entre la température d'ébullition et la pression donne le moyen de mesurer la hauteur des montagnes à l'aide d'un thermomètre. En effet, si l'on observe, par exemple, que l'eau bout à 95° sur le sommet d'une montagne, tandis qu'à sa base elle bout à 98°, et qu'on cherche dans les tables des forces élastiques les tensions correspondantes, on trouve des nombres qui représentent, en millimètres de mercure, les forces élastiques de la vapeur au moment où elle se dégage, au sommet et au pied de la montagne, et par suite les pressions atmosphériques supportées par l'eau en ébullition aux deux stations. Connaissant ainsi la hauteur barométrique au sommet de la montagne et à sa base, on n'a plus qu'à appliquer les formules déjà données pour mesurer la hauteur des montagnes à l'aide du baromètre (207).

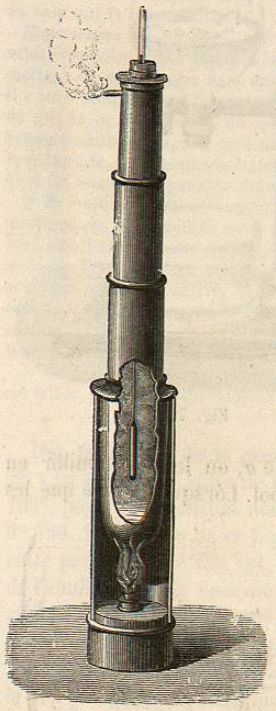

Fig. 730.

Instruments. — Dans cette méthode, on ne fait usage que de thermomètres très sensibles, gradués seulement de 80° à 100° environ, de manière que, chaque degré occupant une grande étendue sur l'échelle, on puisse apprécier les dixièmes et même les vingtièmes de degré. C'est sur ce principe qu'est construit le *thermomètre hypsométrique* ou *hypsomètre* de Regnault, dont la tige est graduée seulement de 85° à 100°, chaque degré étant lui-même divisé en 10 parties égales. Pour l'usage de ce thermomètre, Regnault a construit des tables qui donnent la tension de la vapeur d'eau, pour chaque dixième de degré, de 85° à 101°. L'appareil complet, et tout prêt à servir, est représenté dans la figure 730.

702. **Influence de l'accroissement de pression. — Production de la vapeur en vase clos.** — Tous les faits qui précèdent montrent l'abaissement de la température d'ébullition qui accompagne la diminution de pression. L'effet contraire se produit lorsqu'on augmente la pression.

1. Du grec ὕψος, hauteur, et μέτρον, mesure.

Ainsi, l'eau ne bout qu'à 120°,6 quand on exerce à sa surface libre une pression de 2 atmosphères.

L'influence de l'accroissement de pression se fait particulièrement sentir lorsqu'on cherche à faire bouillir les liquides non plus à l'air libre, mais en vase clos. Dans cette circonstance le phénomène de l'ébullition est profondément modifié. Car, en vase clos, les vapeurs qui se produisent ne trouvant aucune issue, leur tension et leur densité croissent de plus en plus avec la température ; mais le dégagement continu qui constitue l'ébullition est impossible. Par conséquent, tandis que, dans un vase ouvert, la température d'un liquide ne peut dépasser son point d'ébullition, dans un vase clos, au contraire, elle peut s'élever de beaucoup au delà.

Expériences de Cagniard de Latour. — L'état liquide a alors néanmoins une limite. Si l'on introduit de l'eau, de l'alcool ou de l'éther dans de forts tubes de verre, et qu'on les ferme à la lampe après en avoir expulsé l'air par l'ébullition, on observe qu'en soumettant ces tubes à une source de chaleur suffisante, il vient un moment où tout à coup le liquide disparaît en se transformant en une vapeur dont le volume diffère peu de celui du liquide. Cagniard de Latour a trouvé ainsi que l'éther sulfurique se réduit totalement en vapeur à 200°, dans un espace moindre que le double de son volume à l'état liquide, et que sa tension est alors de 38 atmosphères.

703. **Marmite de Papin** ou **digesteur.** — Denis Papin étudia le premier la production de la vapeur d'eau dans un vase hermétiquement clos.

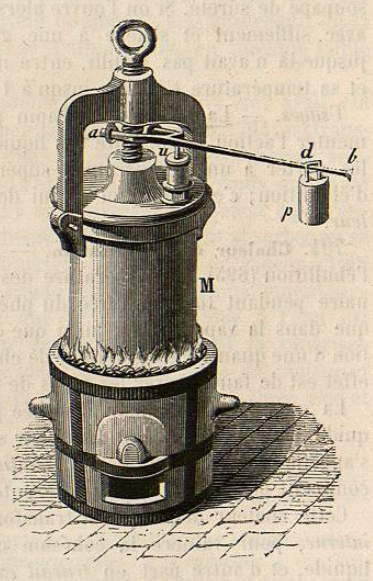

Fig. 731.

Description de l'appareil. — L'appareil dont il se servit est une sorte de marmite ou de vase cylindrique de bronze M (fig. 731). On la ferme par un couvercle de même métal, qu'une vis de pression maintient solidement comprimé contre les bords. Afin que la fermeture soit plus hermétique, on a soin, avant de serrer le couvercle, d'interposer des feuilles de plomb entre ses

bords et ceux de la marmite. Sur le couvercle est adaptée une tubulure de bronze, dans laquelle s'engage librement un boulon d'acier *u*. Au-dessous de celui-ci, le couvercle est percé d'un petit trou fermé par une soupape conique sur laquelle s'appuie le boulon. Ce dernier est pressé contre la soupape par un levier *ab*, mobile à son extrémité *a*. Enfin un poids *p*, qui se déplace le long du levier, permet d'exercer sur le boulon *u* une pression variable, d'autant plus grande qu'il est plus voisin de l'extrémité *b* [d'après une propriété connue des leviers (133)]. On règle la charge de la soupape de manière que, lorsque dans la marmite la vapeur a atteint une tension déterminée, 6 atmosphères par exemple, la soupape soit soulevée et donne issue à la vapeur. On peut ainsi éviter la rupture de l'appareil; de là le nom de *soupape de sûreté* donné à ce mécanisme.

Expérience. — La marmite de Papin étant remplie d'eau aux deux tiers, puis fermée, on la chauffe sur un fourneau. Le liquide peut ainsi être porté beaucoup au-dessus de 100°, et la tension de la vapeur atteindre 5 à 6 atmosphères, suivant la charge de la soupape de sûreté. Si on l'ouvre alors, un jet de vapeur s'échappe avec sifflement et s'élève à une grande hauteur. L'eau, qui jusque-là n'avait pas bouilli, entre immédiatement en ébullition, et sa température s'abaisse jusqu'à 100°.

Usages. — La marmite de Papin peut être utilisée pour augmenter l'action dissolvante des liquides, en donnant le moyen de les porter à une température supérieure à celle de leur point d'ébullition; c'est pourquoi on lui donne aussi le nom de *digesteur*.

704. **Chaleur de vaporisation.** — D'après la deuxième loi de l'ébullition (695), la température des liquides demeurant stationnaire pendant toute la durée du phénomène, il faut en conclure que dans la vaporisation, ainsi que dans la fusion, il y a disparition d'une quantité considérable de chaleur sensible, dont l'unique effet est de faire passer les corps de l'état liquide à l'état gazeux.

La quantité de chaleur absorbée par l'*unité de poids* d'un liquide, pour passer à l'état de vapeur sans changer de température, s'appelle *chaleur latente de vaporisation*. On verra plus loin (766) comment on la détermine à différentes températures.

Cette chaleur disparue est transformée, d'une part, en *travail interne*, pour vaincre la cohésion des molécules d'eau à l'état liquide, et d'autre part en *travail externe*, pour communiquer à la vapeur sa force expansive et pour vaincre la pression qui s'exerce à la surface du liquide.

Dans la fusion, le volume variant très peu, le travail extérieur

est négligeable; il n'en est plus de même dans la vaporisation, où l'accroissement de volume est considérable. En effet, un poids donné d'eau, qui passe de l'état liquide à l'état de vapeur à 100° et sous la pression $0^m,760$, prend un volume *environ* 1700 *fois plus grand* (730).

Quelle que soit d'ailleurs la température à laquelle une vapeur se produise, il y a toujours disparition de chaleur. Qu'on verse sur la main un liquide volatil, de l'éther par exemple, on ressent un froid très vif, qui provient de la chaleur absorbée pour la vaporisation. Cette absorption peut ainsi devenir une source de froid très intense, capable de solidifier le mercure (711) et même les gaz, ainsi qu'il sera démontré ci-après par l'expérience (718).

705. **Liquéfaction ou condensation des vapeurs. — Restitution de la chaleur de vaporisation.** — La *liquéfaction* ou *condensation des vapeurs* est le passage inverse de l'état gazeux à l'état liquide. Trois causes peuvent opérer la condensation : le refroidissement, la compression et l'affinité chimique. Les deux premières causes n'agissent que sur les vapeurs à l'état de saturation (684); mais la dernière produit la liquéfaction des vapeurs même les plus raréfiées. C'est ainsi qu'un grand nombre de sels absorbent, en la condensant, la vapeur d'eau de l'atmosphère, en quelque faible proportion qu'elle s'y trouve.

Lorsque les vapeurs se condensent, la force vive qui avait été communiquée aux molécules pendant la vaporisation (704) est transformée inversement en une quantité équivalente de chaleur sensible. On vérifie, en effet, par l'expérience, qu'un poids donné de vapeur dégage en se liquéfiant une quantité de chaleur rigoureusement égale à celle que le même poids d'eau avait absorbée en se vaporisant. Pour cela, on fait arriver un courant de vapeur à 100° dans un certain poids d'eau froide qui s'échauffe rapidement jusqu'à 100°, et l'on constate que la chaleur cédée à l'eau est exactement égale à la chaleur consommée pendant la vaporisation. En un mot, dans la vaporisation, il y a *perte de chaleur* et *production de force vive;* dans la liquéfaction, *perte de force vive* et *production de chaleur*.

706. **Distillation. — Alambics.** — La *distillation* a pour objet de séparer un liquide volatil des substances fixes qu'il tient en dissolution, ou bien de séparer deux liquides inégalement volatils.

Appareils. — Les appareils employés pour la distillation se nomment *alambics*. Ils se composent de trois pièces principales : 1° la *cucurbite* A (fig. 732), vase de cuivre rouge étamé, qui contient le liquide à distiller, et dont la partie inférieure est maçonnée dans un fourneau; 2° le *chapiteau* B, qui se pose sur la cucurbite et donne issue à la vapeur par un col latéral C; 3° le *serpentin* S, consistant en un long tuyau d'étain ou de cuivre étamé, enroulé en hélice, et