

Étude sur la température exposé synthétique des phénomènes calorifiques

Autor(en): **Pictet, Raoul**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **16 (1879-1880)**

Heft 82

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-259046>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE SUR LA TEMPÉRATURE

EXPOSÉ SYNTHÉTIQUE DES PHÉNOMÈNES CALORIFIQUES

PAR

RAOUL PICTET



Lorsque l'on envisage dans leur ensemble les phénomènes calorifiques, on est amené à leur reconnaître certains caractères généraux, constants, bien définis, dont on se sert pour établir les *lois du calorique*.

C'est par cette méthode analytique que l'on a établi les bases de la théorie mécanique de la chaleur.

Malheureusement cette théorie, créée surtout par des mathématiciens, laisse trop de côté l'interprétation physique des équations générales du mouvement, et l'on arrive par l'analyse à des résultats très essentiels, comme le second principe par exemple, sans pouvoir adapter constamment les formules à des mouvements visibles, à des phénomènes observés.

C'est cette lacune que nous avons tâché de combler par cet essai de synthèse de la chaleur.

Le premier terme dont il faut donner une interprétation physique est le mot *température*.

Tout phénomène calorifique quelconque se passe à une certaine température. Dans les acceptions ordinaires, ce mot signifie *l'intensité de la chaleur sensible* d'un corps; ailleurs la température est la *force vive* intérieure d'un corps, autre part encore elle n'est représentée que comme un corollaire obligatoire de la dilatation des corps ou des changements de volume produits par les variations de l'intensité calorifique.

Dans la théorie mécanique de la chaleur, le second principe fait intervenir la température comme un facteur dans l'esti-

mation du travail maximum que peut fournir un corps quelconque lorsqu'il passe d'une température supérieure à une autre inférieure ; mais cette formule qui représente la *condition d'intégrabilité* de l'équation différentielle du mouvement, n'apporte aucun éclaircissement sur la signification physique de ce mot.

Pour pouvoir se rendre compte de ce que c'est que la chaleur et la température, il faut essayer de se représenter la constitution intime de la matière dans laquelle se passent les phénomènes calorifiques.

Sans cette étude préliminaire les définitions deviendraient impossibles.

Nous acceptons comme point de départ *l'atome*, soit une particule infiniment petite de substance pondérale jouissant des propriétés de la matière.

Cet atome est susceptible d'attirer les atomes semblables et cela selon la loi Newtonienne.

Les atomes attirent aussi l'éther.

L'éther est une substance dont la masse est infiniment faible et dont les parties constituantes sont considérablement plus nombreuses et plus rapprochées que celles de la matière.

L'éther agit sur la surface extérieure des atomes et son action est égale à la réaction due aux forces attractives de la matière sur l'éther.

La fonction qui représente l'attraction de la matière pour l'éther n'est pas la fonction Newtonienne, mais une fonction quelconque indéterminée qui sera définie plus tard par les résultats expérimentaux comparés à ceux fournis par le calcul.

La matière à l'état *gazeux* est composée d'atomes entourés de leur atmosphère d'éther. Ces atomes sont tous libres et se meuvent dans toutes les directions suivant des trajections indépendantes. Les forces intérieures du système sont nulles dans le cas d'un gaz parfait, c'est-à-dire que les espaces relatifs entre chaque atome sont assez considérables pour qu'on puisse négliger les attractions des atomes entre eux.

Si l'on augmente le nombre d'atomes contenus dans un

même espace et qu'en même temps on diminue leur vitesse de translation, les forces d'attraction deviennent sensibles et il se produit une *condensation* ou *l'état liquide*.

La matière à *l'état liquide* doit être composée de *molécules* qui, au minimum, contiennent au moins deux atomes gazeux. Elles peuvent en contenir davantage, mais, dans tous les cas, il y en a deux. C'est l'association la plus simple possible.

L'analyse mathématique démontre que les deux atomes qui se sont ainsi réunis par un phénomène de condensation, ne se touchent pas, mais restent à une certaine distance l'un de l'autre, maintenus en équilibre nullement par des *forces répulsives*, mais bien par l'action combinée des attractions différentes de la matière pour la matière et de la matière pour l'éther.

De cette manière il n'existerait que des *forces attractives* à l'exclusion de tout autres.

Ces forces sont la *cohésion* et l'*affinité*.

Suivant l'intensité de ces forces d'attraction et la nature des atomes, le phénomène de condensation que nous venons d'indiquer est un phénomène *chimique* ou un phénomène *physique*.

Lorsque les atomes sont *identiques* et composés de la même substance matérielle, la condensation qui amène un changement d'état est toujours un phénomène physique. Au contraire si les atomes sont de nature différente, la condensation peut amener suivant les cas une condensation atomique avec maintien de l'état gazeux, ou bien une condensation atomique suivie de liquéfaction.

Le premier des deux phénomènes est chimique, le second est physique.

L'oxygène avec la vapeur de soufre, avec l'hydrogène, etc., sont des exemples de ces deux cas.

Si l'on suppose ce premier phénomène de liquéfaction obtenu et que l'on admette qu'une nouvelle condensation se produise, on passera de *l'état liquide* à *l'état solide*. Dans ce cas encore la plus simple combinaison sera l'association de deux molécules liquides pour former une seule molécule solide. Il

est également possible et probable que l'association est beaucoup plus complexe, mais elle ne peut être plus simple, et c'est là le point essentiel.

Nous arrivons donc à cette conclusion, c'est que tous les corps simples de la nature peuvent passer par les trois états caractéristiques de la matière suivant le degré de complication que présentent les molécules constituantes de ces corps.

L'atome gazeux est simple.

La *molécule liquide* est composée d'au moins deux atomes gazeux.

La *molécule solide* est composée d'au moins deux molécules liquides et contient par conséquent un minimum de quatre atomes gazeux.

Il faut sur ces bases expliquer tous les phénomènes physiques sans exception en appliquant uniquement les lois de la mécanique rationnelle.

Etat gazeux. Admettant la constitution des gaz ainsi que nous l'avons dit, il est aisé d'expliquer tous les phénomènes de la loi de Mariotte et de Gay Lussac, les anomalies de ces lois avec leurs limites et les conditions nécessaires au passage de l'état gazeux à l'état liquide.

Etat liquide. La mobilité des liquides, leur faible compressibilité, la diffusion, la volatilisation, etc., découlent immédiatement de la constitution des corps à cet état.

Etat solide. En admettant que les corps solides se forment par l'association successive des molécules liquides, on démontre aisément que l'équilibre stable qui en découle donne aux corps solides leurs propriétés distinctives.

Les couples qui se forment entraînent immédiatement la notion de rigidité, d'élasticité, de dureté.

Les directions axiales des positions d'équilibre stable sont les *axes de cristallisation*.

Les corps allotropiques qui cristallisent dans deux ou trois

systèmes différents suivant les conditions du phénomène ont des molécules qui répondent à deux ou trois positions différentes d'équilibre.

Les corps amorphes sont formés par la condensation de molécules liquides dans des positions très diverses.

Ainsi dans leurs traits généraux on peut se représenter l'ensemble des propriétés fondamentales des corps.

Il faut examiner maintenant ce que peut être un phénomène calorifique au sein de la matière.

Zéro absolu. Admettant qu'on ait un corps solide constitué ainsi qu'il vient d'être dit, on peut supposer que toutes les molécules de ce corps soient en position d'équilibre stable et dans un repos relatif complet. Ce corps sera au zéro absolu, il n'y aura aucune trace de chaleur.

Vient-on dans ces conditions à fournir à ce corps une certaine quantité de travail mécanique, sous la forme d'un choc ou autrement, toutes les molécules du corps vont s'écarter de la position d'équilibre stable dans laquelle elles se trouvaient et se mettront à *vibrer* en parcourant des orbites plus ou moins complexes autour de cette position initiale.

Voilà le *phénomène calorifique*.

Il résulte uniquement et directement du travail mécanique qui entre en lutte avec les forces intérieures du corps.

En d'autres termes la *chaleur* n'est que la manifestation pure et simple de la *cohésion* et de l'*affinité*.

Il est évident que tout phénomène calorifique étant produit par une vibration, l'*amplitude* de cette vibration sera la mesure rationnelle de la chaleur.

Nous convenons donc d'appeler *température* la longueur de l'oscillation calorifique.

Etant admises ces deux définitions, l'*équilibre thermique* d'un corps sera atteint lorsque toutes les longueurs d'oscillations des molécules seront égales, ce qui est obligatoire par le jeu des forces intérieures.

L'analyse permet d'établir les séries convergentes qui expriment le temps nécessaire au phénomène.

Si l'on met dans une même enceinte plusieurs corps solides non homogènes, l'équilibre thermique sera atteint lorsque la force vive moyenne de chaque molécule d'un corps sera égale à celle d'une molécule d'un autre corps.

Les formules qui établissent les égalités dans les quantités de forces vives fournies et reçues par chaque corps entraînent immédiatement comme conséquence la *loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques*.

Les poids atomiques par les chaleurs spécifiques donnent un produit constant.

La *température* telle qu'elle est mesurée par les thermomètres en usage se ramène par conséquent à la mesure des *longueurs* d'oscillations calorifiques.

Si l'on prend dans leur ensemble les phénomènes de dilatation on peut aisément les ramener à exprimer la longueur d'oscillation correspondant à l'élément moléculaire. En effet, connaissant la densité d'un solide, d'un métal par exemple, connaissant l'allongement linéaire de ce métal entre deux températures fixes prises comme point de repère et prenant pour son poids atomique le poids qui vérifie la loi de Dulong et Petit, il est facile d'obtenir un nombre qui est un multiple exact de l'accroissement de la longueur d'oscillation entre les deux températures choisies arbitrairement.

Les résultats numériques de ces calculs donnent les rapports exacts qui existent entre les longueurs d'oscillations des divers solides et ils permettent de vérifier la plus ou moins grande stabilité de l'état solide de ces corps.

Si l'on admet que les lois de l'attraction sont absolument invariables dans toute la nature, plus les oscillations calorifiques seront longues dans un solide, plus les molécules seront portées à chaque période à une plus grande distance. Par conséquent les solides pour lesquels l'allongement moléculaire sera le plus grand seront les premiers désagrégés, ce seront les plus *fusibles*.

La conséquence immédiate de ce résultat, c'est que les températures de fusion seront en raison inverse des longueurs d'oscillation moléculaire.

Les confirmations numériques expérimentales sont nombreuses.

Tous les métaux se classent aisément par ordre de fusibilité d'après cette loi.

Ces considérations permettent d'expliquer les phénomènes thermiques qui accompagnent les changements d'état des corps.

Si l'on prend un solide et qu'on lui fournisse constamment de nouvelles quantités de travail qu'il transforme en mouvement vibratoire, ces oscillations calorifiques iront en grandissant jusqu'à un certain point où les molécules vibrant avec une violence suffisante, se sépareront assez pour que l'attraction moléculaire ne puisse plus les ramener l'une vers l'autre.

Les interférences positives (celles qui donnent aux molécules une énergie légèrement supérieure à l'énergie moyenne) amèneront la *fusion* d'une portion du corps solide.

Cette fusion fera perdre de la force vive au corps, car les molécules qui se sont détachées emportent avec elles une quantité considérable d'énergie perdue pour le corps qu'elles quittent.

Il faudra par ce fait fournir constamment de la chaleur au corps pour réparer cette perte et continuer le phénomène de la *fusion*.

La conséquence forcée de cette transformation sera la *fixité de la température* pendant tout le temps de la fusion ou de la solidification.

Quand tout le corps sera fondu, les molécules liquides vibreront avec des oscillations de plus en plus longues; si l'on continue à fournir de la chaleur, elles se sépareront et deviendront gazeuses.

Dans ce phénomène de volatilisation il y aura également *fixité de température* si la pression est constante sur la surface du liquide, car la force vive perdue par les atomes ga-

zeux qui se dégagent demande à être remplacée pour que le phénomène continue.

Ainsi depuis le zéro absolu jusqu'à la volatilisation, si l'on fournit constamment de la chaleur au corps, la température montera graduellement et présentera deux phases d'arrêt correspondant aux deux changements d'état.

Thermomètres. Pour mesurer les températures on se sert toujours de la température des *corps solides* lors même que le thermomètre est à mercure, à alcool ou à air.

En effet, les parois des réservoirs des thermomètres sont toujours des corps solides et il y a *équilibre thermique* entre ces parois et les liquides ou le gaz qu'elles contiennent.

Nous devons donc ramener la mesure des températures à la mesure des longueurs d'oscillation dans les corps solides et la quantité de travail moléculaire représenté par l'ensemble des mouvements vibratoires exprime la quantité de chaleur totale que contient ce corps.

Dans les liquides et les gaz les vitesses de translation des molécules représentent une certaine quantité de force vive qui réellement n'est pas de la chaleur, cependant cette quantité s'ajoute à la chaleur atomique pour amener l'équilibre thermique avec les parois solides.

On admet que dans des limites restreintes les variations de température seront exprimées par des variations proportionnelles dans les amplitudes d'oscillation, ce qui revient à considérer comme constantes les forces intérieures.

C'est pour cette raison que les thermomètres sont sensiblement exacts quand on divise la graduation en parties équidistantes, mais il est bien évident que l'exactitude de ces instruments diminue si l'on écarte trop les limites dans lesquelles on s'en sert.

On peut aisément vérifier les *deux principes fondamentaux* de la théorie mécanique de la chaleur au moyen des définitions que nous avons données de la chaleur et de la température.

Le premier principe établit que la quantité de chaleur d'un corps est proportionnelle à la quantité de travail mécanique transformé, ce qui est évident par ce qui précède. Le second introduit la température comme un facteur dans la formule qui exprime la quantité de travail que l'on peut obtenir d'un corps dont la température s'abaisse sans chute d'une valeur supérieure t' à une autre inférieure t .

Appelant Q la quantité de chaleur disponible à t' et E l'équivalent mécanique, l'expression est

$$Q \frac{t' - t}{t'} E = \text{travail disponible.}$$

Si l'on examine ce que c'est qu'une calorie à 1 degré, 1 calorie à 3 degrés, à t degrés, on voit qu'une *calorie* représente toujours la même *quantité de travail* indépendamment de la température à laquelle on la prend.

Mais plus la température est élevée plus la masse du corps devient faible, car peu de molécules vibrant avec une longueur considérable représentent autant de travail que beaucoup de molécules possédant un faible mouvement vibratoire. Si l'on arrête ces vibrations en faisant produire du travail mécanique au corps considéré, ces vibrations diminuent de longueur, la température baissera et l'on aura pour chaque calorie disponible au départ une certaine quantité de travail mécanique.

Il est très facile de démontrer, soit par l'analyse, soit par des procédés graphiques que chaque calorie disponible à t' et chutant jusqu'à t donne

$$\frac{t' - t}{t'} E = \text{kilogrammètres fournis.}$$

Donc si l'on a Q calories à t' on aura un travail représenté par

$$Q \frac{t' - t}{t'} E = \text{travail obtenu.}$$

Ces considérations sur la chaleur et la température permettent donc de suivre dans leurs manifestations intimes les ac-

tions intérieures des forces physico-chimiques et donnent une explication complète des deux principes mécaniques de la chaleur.

On peut suivre maintenant pas à pas tous les phénomènes multiples qui accompagnent les changements d'état des corps et spécialement les lois des tensions maxima des vapeurs.

On sait que M. Regnault a fait des observations minutieuses et des plus exactes sur tous les chiffres qui représentent les éléments de ce problème si varié.

Les chaleurs latentes, les chaleurs spécifiques, les densités, les tensions maxima de presque tous les liquides ont été dressées en tableau et vérifiées par de nombreuses expériences.

Nous pouvons donc continuer la synthèse de la chaleur en montrant l'harmonie qui existe entre tous ces éléments qui pouvaient être considérés autrefois comme autant de propriétés indépendantes les unes des autres et qui cependant sont liées par des lois immuables de la mécanique.

En effet, le passage de l'état liquide à l'état gazeux représente un certain travail de désagrégation, ce travail est produit par le corps liquide à une certaine température, donc ce travail est défini si l'on connaît la chaleur spécifique du liquide et le travail atomique de désagrégation.

D'un autre côté, si l'espace dans lequel s'échappent les vapeurs formées est un espace limité, une partie de ces vapeurs reviennent sur le liquide et se reconstituent. Au moment où la quantité de vapeurs fournies est égale à la quantité de liquide reconstitué, il y a équilibre dynamique entre la température du liquide d'un côté, soit la longueur d'oscillation des molécules, et la tension maxima des vapeurs dans l'espace qu'elles occupent.

L'équation différentielle permet de suivre progressivement l'augmentation des longueurs d'oscillation et l'augmentation de la tension maximum.

Les vérifications numériques sont absolument complètes et permettent de considérer comme démontrées les définitions que nous avons exposées dans ce résumé.

Enfin, les augmentations de pression qui se produisent automatiquement par le mélange de gaz et de vapeurs mêlées à leur liquide est une démonstration expérimentale de l'exactitude des phénomènes intimes eux-mêmes. Il est probable que la dimension millimétrique des atomes et des molécules pourra être déduite comme solution numérique de ces expériences.

Nous ne pouvons nous étendre plus longuement sur ce sujet qui embrasse presque toute la thermo-chimie, mais nous nous contenterons de dire que tous les phénomènes physiques rentrent dans l'explication rationnelle que nous avons exposée ici sans que nous ayons trouvé aucune exception.

