

**Sur la dilatation, la chaleur spécifique  
des alliages fusibles  
et leurs rapports avec la loi de la capacité des atomes  
des corps simples et composés pour la chaleur.**

*(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2<sup>e</sup> sér., t. XXXIX, pp. 548-602, n<sup>o</sup> 5, mai 1875.)*

Vers la fin du siècle dernier, Wilcke et Black introduisirent dans la science la notion des *chaleurs spécifiques*. En réalité, c'est à de Luc (\*) que nous devons la première idée de cette notion; nous ne rechercherons pas pourtant quelle part lui revient de cette découverte, car nous serions entraîné alors à devoir montrer comment elle a échappé à Boerhaave (\*\*), qui, en 1752, avait déjà fait beaucoup d'expériences dans cette direction.

Wilcke trouva par ses déterminations que les chiffres exprimant la chaleur spécifique d'un même corps à des températures comprises entre 0° et 100° coïncidaient suffisamment entre eux et il en conclut que la chaleur spécifique était une constante pour un même corps.

Les méthodes données par Wilcke pour déterminer la chaleur spécifique des corps furent bientôt perfectionnées par plusieurs physiciens. Les résultats obtenus furent réunis en tables et l'on essaya de découvrir le parti à tirer de ces relations pour la philosophie naturelle.

On crut en premier lieu pouvoir déduire de ces tables quelques données exactes sur le *zéro absolu*. Les remarquables travaux de Lavoisier et de Laplace sur la chaleur montrèrent bientôt que la voie dans laquelle on s'était engagé conduisait à l'erreur.

(\*) DE LUC, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère, etc.* Paris, 1772.

(\*\*) BOERHAAVE, *Elementa chemiae, etc.* Lugd. Bat., 1732.

Magellan (\*) et Bergmann (\*\*) furent les premiers qui tentèrent de relier les notions que l'on avait acquises sur les chaleurs spécifiques à d'autres notions de la physique. Selon ces physiciens, les chiffres que renferment les tables dressées sur les chaleurs spécifiques n'exprimeraient rien autre chose que la quantité relative de chaleur qui se combine avec les différents corps ou qui disparaît pour le thermomètre, et dans les développements dans lesquels ils sont entrés en vue de démontrer leur manière de voir, ils rapportent les différentes capacités des corps pour la chaleur *aux différentes capacités calorifiques des atomes de ces corps*.

Environ vingt années plus tard (1797), Gren (\*\*\*) fit remarquer que l'exactitude des nombres produits dans les tables qu'on venait de publier sur les chaleurs spécifiques ne pouvait pas inspirer bien grande confiance parce qu'on s'était servi pour les déterminer de substances qui, comme l'eau, *changeaient de volume avec la température*. Ce physicien admit que les chaleurs spécifiques étaient inversement proportionnelles aux poids spécifiques des corps et attribua la non-vérification de son hypothèse aux erreurs qui s'étaient glissées dans la détermination des chiffres exprimant la chaleur spécifique des corps.

La question en était là lorsque, en 1819, Dulong et Petit (iv), déterminant avec un soin dont leurs devanciers n'avaient pas eu l'idée, la chaleur spécifique de treize corps élémentaires, arrivèrent à cet important résultat que la chaleur spécifique des corps simples est inversement proportionnelle à leur poids atomique et formulèrent ainsi la loi qui porte leur nom :

« Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur. »

On aurait cru qu'une loi si simple allait trouver le meilleur accueil de la part des physiciens et surtout des chimistes, car pour ceux-ci elle avait une importance immense. Il en fut cependant autrement. On s'aperçut bientôt que la chaleur spécifique des corps n'était pas

(\*) MAGELLAN, *Essai sur la nouvelle théorie du feu élémentaire et de la chaleur des corps*. Londres, 1780.

(\*\*) BERGMANN, *De primordiis chemiae*. Upsala, 1779.

(\*\*\*) GREN, *Grundriss der Naturlehre*, § 553. Halle, 1797.

(iv) DULONG et PETIT, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*. (*Ann. de chimie et de physique*, t. X, p. 395.)

constante, mais variait, entre autres avec la température. On en arriva à considérer la loi de Dulong et Petit comme une loi limite, malgré les efforts tentés pendant ce temps par Neumann (\*) pour faire disparaître le discrédit qui l'entourait.

Ce n'était qu'en reprenant à nouveau la détermination de la chaleur spécifique du plus grand nombre possible de corps dans des conditions différentes de température, de densité, d'état, etc., que l'on pouvait arriver à découvrir si la loi de Dulong et Petit était illusoire ou non. Regnault entreprit ce labeur à partir de 1840 et par ses recherches classiques démontra l'exactitude de la loi, du moins pour un grand nombre d'éléments, et généralisa par conséquent la loi de Neumann.

On se trouva alors en possession d'un tableau donnant la chaleur de 47 éléments pour lesquels les déterminations avaient été faites avec une admirable exactitude : si l'on fait le produit de la chaleur spécifique des corps consignés dans ce tableau par leur poids atomique respectif, on n'arrive pas cependant rigoureusement au même chiffre. On peut opérer le classement suivant parmi les éléments, d'après les exceptions que présente la chaleur de leurs atomes à la loi de Dulong et Petit.

En premier lieu, on remarque 37 éléments pour lesquels la loi se vérifie assez bien; tous les métaux, sauf l'aluminium, se trouvent dans cette série; la valeur maxima de la chaleur de leurs atomes est 6.9 (molybdène) et la valeur minima 6.0 (cuivre, magnésium, rhodium, argent et antimoine). Dans le second groupe on peut comprendre les éléments qui s'écartent davantage de la loi; ce sont :

L'aluminium dont la chaleur atomique est	5,8
Le phosphore	5,4
Le bore	5,4
Le soufre	5,2
Le fluor	5,0 (calculé).
Le silicium	4,6
Le chlore	3,3
L'oxygène	2,48
L'azote	2,4
L'hydrogène	2,4
Le carbone	1,1 à 2,9 selon l'état allotropique.

(\*) NEUMANN, Untersuchungen über die spezifische Wärme der Mineralien. (*Ann. de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1.)

Tel est l'état dans lequel se trouvait la question à la suite des recherches de Regnault. On a fait depuis lors jusqu'à nos jours de grands efforts en vue de découvrir le pourquoi de ces exceptions ou mieux pour découvrir si ces exceptions étaient réelles ou seulement apparentes. Il est à remarquer et à regretter à la fois que l'on ait fait beaucoup plus d'hypothèses que d'expériences pour résoudre le problème; il en résulte qu'il est encore pendant aujourd'hui. Nous allons passer rapidement en revue les principales de ces hypothèses, pour arriver à la connaissance exacte du point où en est la question à présent.

En ce qui concerne les 37 éléments pour lesquels la loi se vérifie à peu près, on a admis d'abord que les écarts provenaient des erreurs d'observation, ensuite de ce que la chaleur spécifique varie avec la température et l'état du corps que l'on examine, et cela différemment pour les différents corps. La grandeur que l'on mesure en effet sous le nom de chaleur spécifique se compose en réalité de deux facteurs :

1° De la *capacité calorifique* (\*), c'est-à-dire de la quantité qui indique de combien s'accroît la force vive des mouvements moléculaires, et

2° D'une quantité qui, disparaissant pour le thermomètre, est employée à vaincre les résistances intérieures ou à effectuer le *travail de disrégation*.

Il est donc très probable que la chaleur spécifique de quelques éléments est plus grande ou plus petite que ce qu'elle devrait être d'après la loi de Dulong et Petit, parce que ces éléments ont besoin de plus ou moins de chaleur de l'un à l'autre pour opérer le travail de disrégation. Il faut cependant convenir que si cette hypothèse donne une explication suffisante en ce qui concerne les écarts faibles à la loi de Dulong et Petit, elle est pourtant en contradiction avec d'autres de nos notions sur la chaleur. Nous ne rappellerons à cet égard qu'un seul fait. On admet que le travail intérieur du gaz parfait

(\*) Pour éviter toute confusion, M. Clausius a proposé de désigner par l'expression *chaleur spécifique* la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour élever sa température de 1° dans les différents états où il peut se trouver, et par l'expression *capacité calorifique* la quantité de chaleur réellement existante dans le corps. Nous avons employé cette dénomination.

est nul et partant que le travail intérieur des gaz hydrogène et oxygène, qui se rapprochent beaucoup du gaz parfait, est négligeable; cela étant, si l'on détermine la chaleur spécifique de ces gaz sous volume constant, on doit arriver à des nombres qui, multipliés par les poids de l'atome d'hydrogène et d'oxygène, n'exprimeront rien autre chose que la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de l'atome, les travaux intérieurs et extérieurs étant nuls. On obtient ainsi le chiffre 2.4 pour chacun de ces gaz (\*). D'autre part, le chiffre moyen auquel on arrive pour la chaleur atomique des corps solides étant 6.4, on a été conduit à admettre que 6.4 — 2.4 ou 4 représentait la quantité de chaleur nécessaire pour opérer les travaux intérieurs dans les corps solides (Buff). A première vue, il paraît déjà surprenant que la quantité de chaleur nécessitée pour le travail de disgrégation soit près de deux fois aussi grande que la chaleur de l'atome; aussi M. E. Edlund (\*\*) a-t-il fortement ébranlé cette manière de voir par ses belles recherches. Il a fait voir que le travail intérieur était seulement le dixième environ de ce qu'il devrait être pour justifier le chiffre 4 mentionné plus haut. Le champ est donc resté ouvert aux hypothèses.

Pour expliquer la grande différence entre les chiffres 6.4 et 2.4 obtenus respectivement pour la chaleur atomique des corps solides et des corps gazeux, H. Kopp suppose que la chaleur des atomes des corps solides est différente de la chaleur des atomes (\*\*\*) des corps gazeux : cette hypothèse paraît fondée; cependant les preuves sont encore trop isolées pour qu'on puisse la considérer comme démontrée (iv).

La seconde catégorie, dans laquelle nous avons rangé les corps qui présentent des écarts plus grands à la loi de Dulong et Petit, a été l'objet d'hypothèses plus nombreuses encore, on peut même dire plus gratuites. Il est vrai qu'il faut une certaine largeur d'esprit pour

(\*) Voir HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*.

(\*\*) E. EDLUND, Untersuchungen über die bei Volumveränderung fester Körper entstehenden Wärmephänomene sowie deren Verhältniss zu der dabei geleisteten mechanischen Arbeit. (*Ann. de Poggendorff*, t. CXIV, p. 1.)

(\*\*\*) Cette proposition n'est claire que pour autant que l'on attache au mot « atome » le sens que Kopp lui donne.

(iv) H. KOPP, *Ann. der Chemie und Pharm.*, 1863, t. CXXVI, p. 362, et 1864 et 1865, t. III, Suppl., pp. 1 et 289.

ne pas voir dans cette série la réunion de corps paraissant réellement faire exception à la loi.

On crut en premier lieu que c'était dans les chiffres exprimant le poids atomique qu'il fallait chercher l'explication de ces anomalies, que les poids atomiques étaient trop faibles; il est vrai que la loi de Dulong et Petit se trouvait satisfaite en doublant le poids atomique du bore et en quadruplant celui du carbone. Mais si une difficulté s'évanouissait, il en naissait une autre plus grande : les poids atomiques ainsi obtenus étaient en opposition manifeste avec la loi d'Avogadro, qui présente beaucoup plus de probabilités d'exactitude que celle de Dulong et Petit.

Parmi les principales hypothèses qui ont été faites dans la suite se trouve celle de H. Kopp (\*). Ce physicien admet que certains corps que nous croyons être élémentaires sont des combinaisons d'autres éléments et même des combinaisons d'ordres différents, de façon que les corps à chaleur spécifique trop faible seraient des combinaisons plus simples et que les corps possédant une chaleur spécifique trop grande seraient des combinaisons plus compliquées. Nous serions entraîné trop loin si nous voulions passer en revue avec M. H. Kopp les faits qu'il croit pouvoir invoquer à l'appui de son hypothèse.

Récemment, M. H.-F. Weber (\*\*) a déterminé le calorique spécifique du carbone sous ses différents états allotropiques entre des limites de température assez éloignées et il a montré que la chaleur spécifique du carbone augmente très rapidement avec la température, au point qu'à 500° environ elle satisfait à la loi de Dulong et Petit : au lieu du chiffre 1.8, on obtient le chiffre 6.4. Entre 0° et 500°, la valeur de la chaleur spécifique a donc triplé. En rapportant ce fait, M. Weber fait remarquer qu'il ne faut pas voir là une confirmation de la loi de Dulong et Petit, mais plutôt une infirmation, car si la chaleur spécifique augmente pour certains corps dans de telles proportions avec la température, on pourrait inventer telle loi qu'on voudrait; il suffirait pour la démontrer de choisir la température qui donne à la chaleur spécifique le chiffre désiré.

(\*) H. KOPP, *Loc. cit.*

(\*\*) H.-F. WEBER, Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs. (*Berichte der deutsche chem. Gesellsch.*, t. V, p. 303.)

M. Lothar Meyer (\*) trouve, avec raison, que les conclusions que M. Weber a tirées de ses expériences sont au moins exagérées et il propose les considérations suivantes pour mettre l'hypothèse de Kopp en harmonie avec les faits découverts par M. Weber. « Par ces considérations, dit M. Lothar Meyer, je n'ai pas la prétention d'exprimer exactement les phénomènes qui ont lieu, je veux seulement montrer comment on peut se rendre compte d'exceptions qui, à première vue, paraissent être difficiles à interpréter. » Selon lui, chaque atome d'un élément serait composé de plusieurs parties, ou sous-atomes, qui se meuvent comme système unique à de basses températures, mais qui se décomposent en un nombre plus ou moins grand de parties à des températures plus ou moins élevées. « Pour fixer les idées, continue-t-il, supposons qu'un atome de carbone, qui pèse 12, soit composé de 6 sous-atomes. A 0°, ces 6 sous-atomes forment un système se mouvant comme une seule masse. Pour augmenter sa température d'un degré, il faut lui communiquer la quantité de chaleur qui correspond à la chaleur atomique à 0°, c'est-à-dire 1.1. A 100° environ, on doit lui communiquer une quantité double de chaleur pour obtenir la même augmentation de température; à 200°, les 12 unités de poids de carbone demandent trois fois autant de chaleur qu'à 0°, et ainsi de suite. Tout ceci devient facile à comprendre dès que l'on admet que le système des 6 sous-atomes se décompose à 100° en deux autres, chacun de 3 sous-atomes, sur lesquels les 2.2 de chaleur se répartissent de façon qu'il en revienne 1.1 à chacun. A 200°, les masses se composent seulement de 2 sous-atomes, le tiers de ce qu'elles étaient à 0°; elles demanderont donc trois fois plus de chaleur, etc. » En d'autres termes, si nous avons bien compris la pensée de M. L. Meyer, la chaleur spécifique du carbone serait 6 fois plus petite à 0° qu'à 500°, parce que le poids de son système de sous-atomes serait 6 fois plus grand à 0° qu'à 500°.

Enfin, dans le courant de cette année même, M. Mendelejeff a publié sur cette question un intéressant travail (\*\*), qui contribuera

(\*) LOTHAR MEYER, *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik*, pp. 87 et 101. Breslau, 1872.

(\*\*) Ce travail n'a encore été publié qu'en russe; il a paru dans le *Journal de la Société chimique russe* (t. II, pp. 28-46). J'en dois la connaissance à l'obligeance d'un de mes amis.

bien certainement à la solution du problème, car il est riche d'observations fondées.

M. Mendelejeff a ordonné dans un tableau tous les corps simples ou composés gazeux d'après la grandeur des écarts que présentent leurs chaleurs moléculaires avec la loi de Dulong et Petit, et par l'examen de ce tableau il a remarqué que :

La chaleur moléculaire étant tantôt plus grande et tantôt plus petite que ce qu'elle devrait être d'après la loi de Dulong, ce sont les corps qui ont un grand poids moléculaire qui présentent le maximum des différences positives, et le maximum des différences négatives a lieu pour les corps qui ont un petit poids moléculaire.

Un second tableau, dans lequel il a ordonné les corps solides d'après le même principe, lui a permis d'observer que :

1° La chaleur spécifique devient plus petite à mesure que le nombre d'atomes croît dans la molécule; elle arrive à donner le chiffre 2.4, puis peut donner un nombre plus faible, ce qui tend à démontrer un travail négatif;

2° A nombre égal d'atomes dans la molécule, la chaleur spécifique s'amointrit quand le poids et le volume moléculaire augmentent;

3° Le chiffre 6.4 exprime probablement avec exactitude la chaleur atomique d'un grand nombre de solides, parce que leurs molécules présentent un même nombre d'atomes;

4° La petite chaleur spécifique du carbone s'explique par le faible poids atomique et la grande complication de sa molécule : cette complication ressort de la non-volatilité, de l'existence des acides découverts par Brodie et Berthelot, ainsi que de la grande facilité avec laquelle le carbone donne des composés hydrogénés, ce qui correspond toujours à une complication de la molécule.

On voit par ce qui précède qu'en dehors des remarques de M. Mendelejeff, qui s'appuient sur des faits, les considérations et hypothèses qui ont été formulées par les physiciens sur cette question sont loin de la résoudre; elles ne font, en réalité, que soulever d'autres questions et donnent une idée de la complication du problème.

Le moment n'est pas encore venu de résoudre le problème au moyen des matériaux dont on peut disposer aujourd'hui : ils sont insuffisants, et il serait à désirer que leur nombre augmentât. Contribuer dans la mesure de mes forces à la solution de ce problème est

la tâche que je me suis imposée, et j'ai l'honneur de présenter à l'Académie cette première partie de mon travail.

Il était connu de longue date que la chaleur spécifique des corps augmentait avec la température; M. H.-F. Weber a fait voir que pour le carbone elle triplait dans des limites de température encore accessibles à l'expérience, et il a cru voir là une infirmation de la loi de Dulong et Petit. Cependant, si les chaleurs spécifiques étaient une fonction simple de la température, on pourrait entrevoir la possibilité de déterminer cette fonction et, par conséquent, de fixer pour chaque température la part de chaleur qui revient à l'atome et celle employée au travail intérieur.

Une première question à résoudre est donc celle de savoir si cette fonction est simple ou non, c'est-à-dire si l'augmentation du calorique spécifique dépend seulement de l'augmentation de température du corps ou encore d'un autre facteur, du volume peut-être.

En ce qui concerne les corps solides, M. Wilhelm Weber (\*) avait déjà fait, il y a longtemps, des recherches dans ce sens. Il comprimait, par un effort subit extérieur, une masse métallique et notait l'augmentation de température qui se produisait de ce chef; il termine son travail par cette conclusion :

« Nous avons remarqué que pour la plupart des corps solides la température augmente lors d'une diminution subite de volume, par conséquent le corps renfermait un excès de chaleur sous son volume primitif; nous en concluons que les corps solides réclament plus de chaleur sous un grand volume que sous un volume faible : en d'autres termes, que la chaleur spécifique sous pression constante est plus grande que la chaleur spécifique sous volume constant. »

Ces expériences de Weber ont été faites à une époque où les vues des physiciens sur la chaleur étaient tout autres que celles d'aujourd'hui; sans discuter ses travaux, on peut émettre un doute sur la rigueur de ses conclusions : en effet, l'effort qu'il a fallu faire pour comprimer les métaux pendant ces expériences n'est pas étranger à l'augmentation de chaleur constatée et, malgré les probabilités

(\*) WILHELM WEBER, Ueber die specifische Wärme fester Körper, insbesondere der Metalle. (*Ann. de Poggendorff*, t. XX, p. 177.)

d'exactitude que possèdent les conclusions de M. W. Weber, on ne peut se défendre d'une certaine réserve à leur égard. Il est évident que si l'on pouvait obtenir une variation de volume des corps sans l'application d'une force extérieure, ces objections s'évanouiraient. Les corps qui se dilatent régulièrement avec la température ne peuvent être employés à résoudre le problème, car si l'on constatait même une augmentation du calorique spécifique avec le volume, on ne serait pas fixé sur la question de savoir s'il faut attribuer cet accroissement à l'augmentation du volume ou de la température, puisque l'un peut être la mesure de l'autre. Cependant, il en est autrement des corps qui *se contractent* par la chaleur et qui présentent un maximum de densité à une certaine température; pour ceux-ci, on peut dire que si l'on observe une diminution de la chaleur spécifique entre les limites de température auxquelles correspond le volume minimum, c'est bien à la variation du volume qu'il faut rapporter le phénomène et non à la température, qui, elle, aurait dû produire un effet opposé.

Les corps qui présentent un maximum de densité sont assez nombreux; il m'a semblé que pour la solution de la question qui nous occupe, les alliages métalliques convenaient le mieux, car leurs constituants étant solides aux températures ordinaires, il n'y a pas lieu de tenir compte de l'hypothèse de Kopp. On ne connaissait cependant qu'un seul alliage jouissant de cette propriété : c'est celui qui porte le nom d'*alliage de Rose*; j'ai pu y joindre trois autres, de sorte que les probabilités d'exactitude de ces recherches se trouvent être plus grandes.

#### *Dilatation des alliages.*

Il importait de déterminer avec le plus grand soin la dilatation des alliages de degré en degré pour arriver à la connaissance exacte des températures auxquelles les anomalies de la dilatation se présentent.

Deux physiciens se sont occupés de déterminations de ce genre : ce sont G.-A. Erman et H. Kopp; ils ont donné chacun une méthode différente pour atteindre le but proposé. Erman (\*) employait

(\*) ERMAN, Ueber den Einfluss der Liquefaction auf das Volumen und die Ausdehnbarkeit einiger Körper. (*Ann. de Poggendorff*, t. IX, p. 557.)

à cet effet la balance hydrostatique : il plaçait la substance à essayer dans une capsule suspendue au plateau d'une balance et faisait plonger cette capsule totalement dans un bain d'huile dont on pouvait augmenter la température; il déterminait la densité du métal à différents degrés par pesées et en déduisait la dilatation. Cette méthode ne paraît pas suffisamment exacte, car, pour ne signaler qu'un seul de ses défauts, les courants d'air chaud ascendants provenant du foyer sur lequel se trouvait le bain d'huile devaient tendre à entraîner le fléau de la balance et influencer par là le résultat des pesées.

H. Kopp (\*) employa une autre méthode lorsqu'il détermina les changements de volume qui surviennent pendant la fusion des corps. Il prenait un petit vase cylindrique en verre, fermé à un bout, le remplissait d'huile d'olive dont il connaissait le coefficient de dilatation, y plongeait ensuite le corps à examiner et fermait le vase au moyen d'un bouchon en liège traversé par un tube très étroit en verre. Portant ensuite cet appareil à différentes températures dans un bain d'huile, il observait l'ascension de l'huile d'olive dans le tube étroit; elle devait exprimer la somme de la dilatation de l'huile et du corps à examiner : la première étant connue, on pourrait arriver à la connaissance de la seconde. Cette méthode est bonne en principe, c'est celle-là que j'ai suivie : j'ai cru pourtant devoir y apporter quelques changements dans les détails.

L'appareil que j'ai fait construire est représenté en demi-grandeur naturelle figure 1. Il se compose d'un réservoir sphérique en verre R, destiné à recevoir le corps à examiner ainsi que l'huile d'olive. Ce réservoir est fermé par un thermomètre rodé sur l'ouverture, de manière à opérer une fermeture aussi parfaite que possible; la boule du thermomètre se trouve à peu près au centre du réservoir en verre. A la sphère en verre est soudé un tube très étroit V, dont la partie inférieure plonge un peu dans la boule, comme l'indique la figure; il est exactement calibré et divisé en un certain nombre de parties égales (200). Ce tube a environ 20 centimètres de long. Si nous supposons maintenant l'appareil fermé et plein d'huile jusqu'à la division O du tube V, il suffit, vu ses proportions, de le chauffer de 5° environ pour provo-

(\*) H. KOPP, Ueber die Volumänderungen einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen. (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. XCIII, 1855.)

quer l'ascension de l'huile jusqu'à la 200<sup>me</sup> division. On ne pourrait donc se servir de cet instrument qu'entre des limites restreintes de 5 degrés de température. Pour obvier à cet inconvénient, il se trouve vis-à-vis du tube V un autre tube également soudé à la sphère et

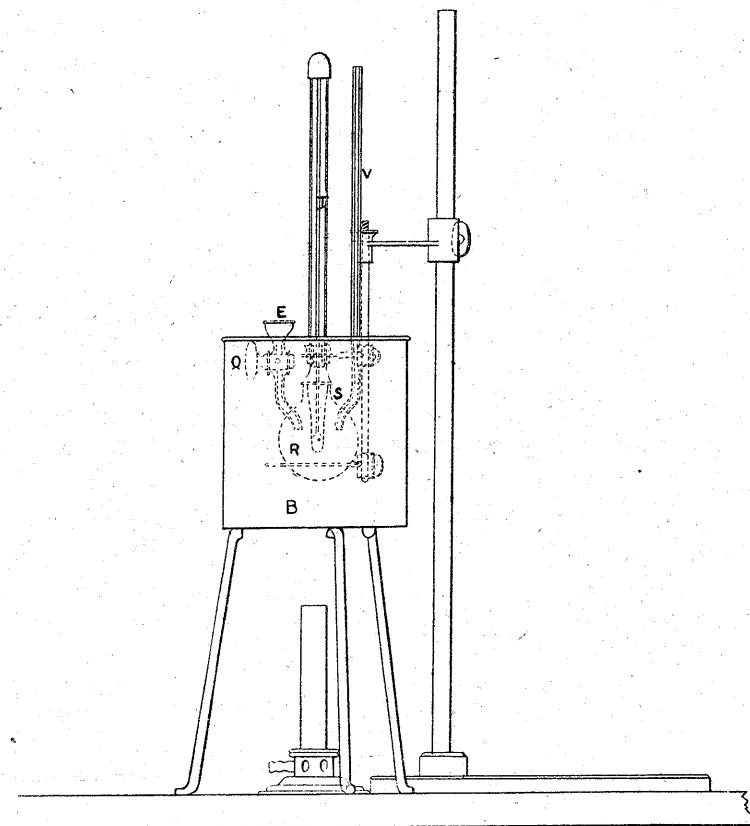


FIG. 1.

portant un entonnoir E, muni d'un robinet Q. Lorsque, par suite de la dilatation, l'huile est arrivée au haut du tube V, on ouvre le robinet Q et l'huile s'écoule dans l'entonnoir E; en insufflant légèrement de l'air dans le tube V, on force l'huile à descendre de nouveau jusqu'au O de l'échelle; cela fait, on ferme le robinet et l'appareil se trouve prêt à subir derechef l'influence d'une augmentation de 5 degrés de température. L'huile ayant encore rempli le tube V, on la laisse

écouler en E et ainsi de suite : on peut donc, par ce moyen, employer cet appareil entre des limites de température aussi grandes que le permet l'huile elle-même. Il est clair qu'on aurait pu s'épargner cette manœuvre en prenant le tube V plus long, mais il y aurait eu un inconvénient plus grand encore ; on peut en effet facilement s'assurer que si même l'appareil ne devait servir qu'entre 0 et 100 degrés, le tube V devrait avoir 4 mètres de haut ! Laisser successivement écouler de l'huile hors de l'appareil a, il est vrai, un inconvénient : la portion de l'huile sortie de l'appareil ne participant plus à la dilatation de la quantité restée, il y aura lieu de faire subir aux indications fournies par la lecture de l'échelle du tube V une certaine correction ; nous verrons plus loin comment se fait cette correction. Cet appareil est maintenu au moyen d'une pince en laiton au milieu d'un bain d'huile qu'on peut chauffer. Dans le bain d'huile plonge encore un thermomètre que nous n'avons pas indiqué sur la planche, pour ne pas trop compliquer la figure.

Avant de se servir de cet appareil, il fallait déterminer son volume, ou plutôt le rapport existant entre le volume A du réservoir R jusqu'au 0 du tube V et le volume a compris entre deux divisions du tube V. Cette opération a été faite en pesant l'appareil plein de mercure jusqu'à la division 200, etc., d'après la méthode ordinaire ; voici le résultat des six déterminations que nous avons faites : le rapport  $\frac{A}{a}$  a été trouvé égal à :

1° . . . . .	17619,2
2° . . . . .	17620,3
3° . . . . .	17619,0
4° . . . . .	17619,7
5° . . . . .	17619,0
6° . . . . .	17620,8
MOYENNE . . . . .	17619,6

Nous prendrons le volume d'une division du tube V comme *unité de volume* dans ce qui suit.

Le coefficient de dilatation du verre, déterminé également d'après les méthodes ordinaires, a été trouvé égal à 0.00002525 entre 0 et 125°.

En possession de ces chiffres, on peut maintenant employer cet

appareil à déterminer le coefficient de dilatation de l'huile d'olive qui servira plus tard à déterminer la dilatation des alliages.

De l'huile d'olive épurée, telle que la fournit le commerce, a été abandonnée pendant quelque temps sous une cloche dans le vide, afin de la sécher le plus complètement possible. Sa densité, déterminée par la méthode du flacon, était 0.9252. Exposer en détail la conduite de l'opération, donner une idée du temps nécessaire pour que l'équilibre de température s'établisse au dehors et au dedans de l'appareil, signaler, en un mot, les précautions dont il faut s'entourer pour mener à bonne fin une détermination de ce genre, aurait, à la vérité, un certain intérêt ; cependant nous ne le ferons pas, parce que nous sommes convaincu que cette exposition serait encore plus fastidieuse qu'utile. Nous passerons donc immédiatement au résultat obtenu. Cinq séries de neuf observations chacune ont conduit à la formule suivante :

$$V_t = V_0(1 + 0,000786t + 0,0000007721t^2 - 0,000000003428t^3);$$

elle s'applique à des températures comprises entre 0 et 125°.

Erman et Kopp avaient trouvé respectivement pour l'huile d'olive, lors de leurs recherches, les formules suivantes :

$$V_t = V_0(1 + 0,000890t + 0,0000004450t^2 + 0,0000000009317t^3) \text{ Erman.}$$

$$V_t = V_0(1 + 0,000789t + 0,0000007726t^2 - 0,00000000827t^3) \text{ Kopp.}$$

On voit que notre formule s'accorde assez bien avec celle de Kopp ; cette concordance n'a pas pourtant grande signification et peut être due au hasard, car l'huile d'olive, telle que le commerce la fournit, n'est pas constante dans ses propriétés.

Ces déterminations préliminaires terminées, on peut passer à l'étude de la dilatation des alliages.

Les alliages dont je me suis servi sont les alliages dits fusibles et connus sous les noms d'*alliages de Rose, de Darcet, de Wood et de Lipowitz* (\*), composés de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium.

(\*) Il est important d'avoir des métaux de la plus grande pureté, afin que les résultats obtenus lors de la détermination de la dilatation et de la chaleur spécifique de ces alliages ne puissent être rapportés à une cause extérieure quelconque. J'ai pu me procurer de l'étain et du cadmium dans lesquels j'ai été impuissant

Voici la composition centésimale de chacun d'eux :

Alliage de Rose. . . . .	{	Bi . . . . .	48,902
		Sn . . . . .	23,553
		Pb . . . . .	27,545
			100,000

chiffres qui conduisent à la formule  $\text{Bi}^7\text{Sn}^6\text{Pb}^4$ .

Alliage de Darcet . . . . .	{	Bi . . . . .	49,247
		Sn . . . . .	24,210
		Pb . . . . .	27,553
			100,000

d'où la formule  $\text{Bi}^{15}\text{Sn}^{10}\text{Pb}^8$ .

Alliage de Wood . . . . .	{	Bi . . . . .	55,74
		Sn . . . . .	13,73
		Pb . . . . .	13,73
		Cd . . . . .	16,80
			100,00

On en déduit  $\text{Bi}^4\text{PbCd}^2\text{Sn}^2$ .

Alliage de Lipowitz. . . . .	{	Bi . . . . .	49,98
		Sn . . . . .	12,76
		Pb . . . . .	26,88
		Cd . . . . .	10,38
			100,00

ce qui donne  $\text{Bi}^{11}\text{Pb}^6\text{Sn}^5\text{Cd}^4$ .

à découvrir la moindre trace de matière étrangère, si ce n'est toutefois dans le cadmium qui renfermait du fer, mais en quantité tellement faible que je n'ai pas cru devoir soumettre le métal à un traitement spécial, n'étant pas certain de pouvoir éliminer des quantités si minimes d'un métal étranger.

Il n'en a pas été de même pour le plomb et le bismuth. Je me suis procuré du plomb pur par la méthode qu'a indiquée M. Stas dans ses admirables recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Je me suis procuré ainsi au delà de 500 grammes de plomb pur.

La purification du bismuth m'a présenté d'assez grandes difficultés, n'ayant pu trouver nulle part une méthode donnant des résultats certains; je me suis arrêté au procédé suivant, pour obtenir le métal employé dans mes expériences : 1.500 grammes de nitrate de bismuth pur du commerce ont été soumis à quelques cristallisations; le sel ainsi obtenu fut dissous de nouveau dans de l'eau acidulée

Les métaux purs ont été fondus dans un tube en verre où passait un courant d'hydrogène pour prévenir toute oxydation pendant la fusion, et les alliages ont été coulés dans une lingotière en acier.

Le poids spécifique de ces alliages réduit au vide et à la température de 4° a été trouvé comme suit :

Alliage de Rose . . . . .	9,5125
— Darcet . . . . .	9,6401
— Lipowitz . . . . .	9,7244
— Wood . . . . .	9,4106

Nous allons maintenant décrire à grands traits la détermination de la dilatation de ces alliages.

On pèse la quantité d'alliage que l'on veut employer. Cela fait, on remplit l'appareil d'huile jusqu'à la division 200 du tube V et on le pèse; on l'ouvre ensuite avec précaution, pour ne pas occasionner un épanchement du liquide, et l'on y introduit la portion pesée d'alliage qui expulsera une quantité d'huile correspondant à son volume; on ferme de nouveau l'appareil, on l'essuie convenablement, on le lave extérieurement à l'éther pour enlever toute huile adhérente et on le pèse de nouveau. Si *a* est le poids de l'appareil vide, *b* le poids de l'appareil plein d'huile, *c* le poids de l'alliage et *d* le poids de l'appareil renfermant l'alliage et l'huile,  $b + c - d$  sera le poids de l'huile expulsée par l'introduction du métal; or nous savons que  $b - a$

par de l'acide nitrique et cette solution fut versée par petites portions dans un volume énorme d'eau pure. L'eau était agitée avant et après l'addition du nitrate de bismuth; elle a été ensuite abandonnée pour permettre le dépôt du sel basique formé. Ce sel a été lavé quelques fois encore par décantation, puis jeté sur des filtres, lavé à l'eau pure et enfin séché dans une étuve. Le nitrate basique ainsi obtenu, formant une poudre cristalline d'un blanc éblouissant, a été chauffé au rouge sombre dans des creusets en porcelaine pendant six heures, afin de décomposer le nitrate et d'obtenir l'oxyde de bismuth pur.

Cet oxyde a été ensuite introduit dans des tubes en verre de Bohême qu'on chauffait sur un fourneau, et réduit par un courant d'hydrogène qui avait au préalable circulé sur des tournures de cuivre chauffées, afin de le dépouiller de l'arsenic qu'il aurait pu renfermer. La réduction de l'oxyde de bismuth marche avec grande facilité; on obtient un métal possédant au plus haut degré la tendance à cristalliser. Le bismuth ainsi obtenu aurait pu contenir de l'antimoine; je n'ai pourtant pu en déceler la présence. Le métal a été fondu encore une fois et coulé en lingots; ceux-ci pesaient 450 grammes; 200 grammes environ se sont donc perdus pendant le traitement.



d'huile occupent 17619.6 + 200 unités de volume, donc le volume  $x$  du métal sera donné par

$$x = \frac{17819.6(b + c - d)}{b - a}$$

à la température à laquelle les pesées auront été faites.

L'appareil étant encore plein d'huile jusqu'à la division 200, on le porte dans la glace fondante, en ayant soin de ne l'enfoncer que peu à peu; l'huile descend dans la colonne V, puis par l'entonnoir E on en laisse rentrer la quantité nécessaire pour que, la température étant à 0°, l'huile se trouve également au 0° de l'échelle V. On a eu soin de noter exactement le volume d'huile exprimé en divisions du tube V qu'on a dû faire entrer pour arriver à ce résultat. Cette opération ne présente pas autant de difficultés qu'on pourrait le croire, parce qu'il est toujours possible de faire en sorte que l'huile descende en V avec une lenteur telle que l'on puisse parfaitement mesurer la quantité d'huile qu'on doit faire entrer. On connaîtra ainsi le volume  $V_m$  de métal et le volume  $V_h$  de l'huile à 0°.

Cela étant, on porte l'appareil dans le bain d'huile B dont on a soin d'amener la température à 5° environ; au bout d'une heure environ, l'équilibre est établi entre les températures extérieure et intérieure de l'appareil, l'huile est montée maintenant jusqu'à la division 198, par exemple. On ouvre le robinet et on laisse écouler ces 198 divisions qu'on note, puis on augmente la température du bain d'huile de nouveau de 5° environ; l'huile atteint maintenant la division 196, par exemple. On laisse de nouveau écouler ces 196 divisions et l'on porte la température du bain d'huile à 5° de plus, et ainsi de suite. On obtient par là trois séries de chiffres qu'on peut porter dans trois colonnes: la première exprimera les températures; la deuxième, le volume de l'huile à ces températures, et la troisième, la quantité d'huile écoulee. On corrige alors tous les chiffres de la deuxième colonne au moyen de ceux de la troisième comme suit: reprenant l'exemple de plus haut, nous avons vu qu'à 5° il s'est écoulé 198 divisions d'huile; elles n'ont pas participé à la dilatation de l'huile entre 5° et 10°; il s'agit de trouver l'erreur produite de ce chef. A 10°, le volume de l'huile et de l'alliage se compose des 17619.6 qu'il avait à 0°, plus des 198 obtenus de 0° à 5°, plus enfin

de la quantité dont les 198 se seraient dilatés par l'effet de ces 5 degrés; cette quantité se calcule d'après la formule de dilatation de l'huile; on trouve dans ce cas 0.78; donc à 10° le volume de l'huile et de l'alliage est

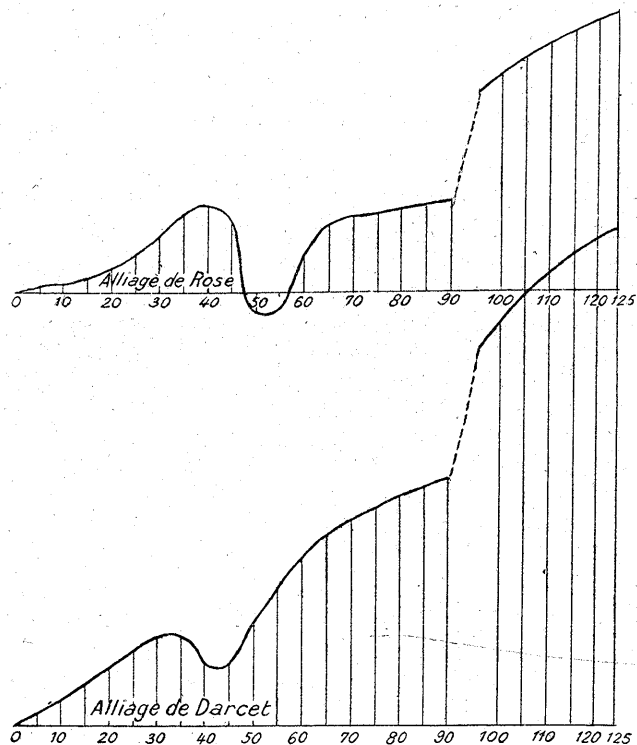
17619,6
198,0
196,0
0,78
-----
18014,38

Si l'on calcule maintenant quel serait le volume de l'huile à 10° d'après la formule précitée et si l'on soustrait le chiffre ainsi obtenu de 18014.38, on obtient le volume de l'alliage à 10°, et ainsi de suite. Nous avons fait un grand nombre de séries de déterminations pour les différents alliages et nous avons pu remarquer ce fait curieux que ce n'est que lorsque l'alliage a été fondu plusieurs fois et qu'il a pu se solidifier lentement au sein même de l'huile, c'est-à-dire sans subir l'action d'une force extérieure, qu'il donne des résultats concordant entre eux. Si l'on emploie le métal au sortir de la lingotière, sa dilatation est très capricieuse. Cette anomalie trouverait peut-être une explication par cette considération que chacun de ces alliages, possédant un maximum de densité, exerce, en se refroidissant au delà de ce maximum, une pression considérable sur les parois de la lingotière qui, suffisamment résistantes, écrouissent en quelque sorte le métal, obligent ses particules à s'orienter différemment. Lorsque cet écrouissage a disparu par suite d'un recuit, le métal montre une dilatation d'une remarquable régularité.

Les résultats obtenus pour les quatre alliages précités sont figurés par les courbes nos 1, 2, 3 et 4 (voir pp. 342-343). Les abscisses de ces courbes sont proportionnelles aux températures et les ordonnées aux volumes; le volume à 0° du métal a été pris pour unité et posé 0° dans les figures. Chacun de ces diagrammes est la moyenne de trois séries d'observations. Ces diagrammes n'ont d'autre but que de donner une idée de la variation de volume de ces alliages. Un dessin, quelque soin que l'on mette à son exécution, étant toujours entaché d'erreurs, nous avons reproduit la valeur des ordonnées aux différentes températures dans les tableaux suivants (pp. 344-345), qui sont aussi ceux que nous discuterons.

Un mot maintenant sur le degré de confiance à accorder à ces chiffres.

Il est évident que l'on n'est pas maître de produire dans le bain d'huile B une augmentation *constante et rigoureuse* de 5 degrés de température et de la maintenir pendant tout le temps qu'il faut à l'alliage et à l'huile de l'appareil pour participer à cette augmentation



Diagrammes 1 et 2.

de température; il y a tantôt plus de 5°, tantôt moins; les lectures que l'on fait se rapportent donc à des températures très diverses, mais les résultats consignés dans les tables ont été rapportés à des écarts constants de 5° comme suit : trois séries d'observations avaient été faites pour chaque métal; elles donnaient le volume en divisions du tube V des alliages pour différentes températures. Ces résultats ont été traduits graphiquement par un diagramme à une échelle telle

que l'unité de volume se trouvait représentée par *un millimètre*; on pouvait donc encore répondre avec une exactitude relative des premières fractions de ces volumes. Il est bien entendu que les ordonnées de ces diagrammes ne représentaient que la différence entre le volume des alliages aux différentes températures et à 0 pour en restreindre les dimensions, qui sans cela auraient dépassé 6 mètres,

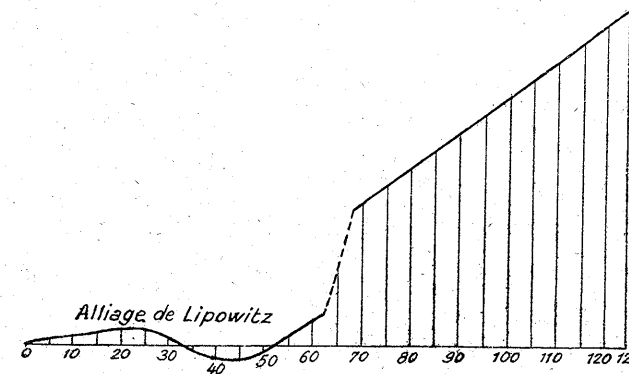


Diagramme 3.

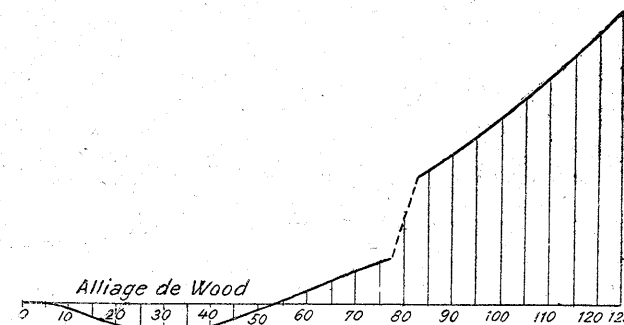


Diagramme 4.

les volumes des métaux ayant été en moyenne de 6,000 divisions. Les différents points ainsi obtenus formaient à peu près une ligne continue; les uns étaient trop haut, les autres trop bas : les erreurs d'observation inévitables en étaient la cause. En se laissant guider par le « sentiment des courbes », on a tracé une ligne moyenne reliant ces différents points; les erreurs d'observation étaient ainsi corrigées en partie.

MÉTAL DE ROSE.		MÉTAL DE DARCEY.	
Températures.	Volumes.	Températures.	Volumes.
0	1,00000	0	1,00000
5	1,00122	5	1,00250
10	1,00226	10	1,00532
15	1,00323	15	1,00756
20	1,00443	20	1,00981
25	1,00554	25	1,01284
30	1,00750	30	1,01531
35	1,01106	35	1,01825
40	1,01343	40	1,01720
45	1,01203	45	1,01320
50	0,99467	50	1,01261
55	0,99368	55	1,02250
60	0,99815	60	1,03160
65	1,00632	65	1,03723
70	1,01024	70	1,04380
75	1,01082	75	1,04662
80	1,01140	80	1,04989
85	1,01200	85	1,05215
90	1,01265	90	1,05395
95	Fusion.	95	Fusion.
100	1,04500	100	1,09514
105	1,04920	105	1,09913
110	1,05237	110	1,10327
115	1,05553	115	1,11062
120	1,05849	120	1,11465
125	1,06101	125	1,11862

MÉTAL DE LIPOWITZ.		MÉTAL DE WOOD.	
Températures.	Volumes.	Températures.	Volumes.
0	1,00000	0	1,00000
5	1,00152	5	1,00000
10	1,00223	10	0,99950
15	1,00285	15	0,99778
20	1,00367	20	0,99695
25	1,00385	25	0,99585
30	1,00092	30	0,99660
35	0,99838	35	0,99757
40	0,99790	40	0,99889
45	0,99905	45	1,00043
50	1,00133	50	1,00187
55	1,00344	55	1,00345
60	1,00556	60	1,00487
65	1,00793	65	1,00643
70	Fusion. 1,03133	70	1,00832
75	1,03620	75	1,01033
80	1,04057	80	1,01165
85	1,04560	85	Fusion. 1,03150
90	1,05045	90	1,03562
95	1,05500	95	1,03971
100	1,06024	100	1,04382
105	1,06466	105	1,04817
110	1,06952	110	1,05256
115	1,07433	115	1,05688
120	1,07968	120	1,06124

Les ordonnées de la courbe se rapportant à des écarts de température de 5° ont été mesurées, ajoutées au chiffre exprimant le volume de l'alliage à 0 et divisées par ce chiffre même; elles ont fourni les chiffres qui se trouvent relatés dans les tableaux et d'après lesquels les diagrammes précédents ont été tracés. Il est facile de voir que la valeur de la 4<sup>me</sup> décimale de ces nombres est encore certaine; la dernière est douteuse.

En augmentant la quantité de métal soumise à l'expérience, en prenant, par exemple, 12,000 divisions au lieu de 6,000, on aurait augmenté encore l'exactitude des déterminations, mais cela n'était pas possible parce qu'alors la boule de l'appareil aurait été remplie au delà de la moitié, et le métal, après avoir été fondu, aurait brisé inévitablement l'appareil, puisque, en se refroidissant, il devait se dilater entre certaines limites de température; si, au contraire, le métal occupe moins de la moitié de l'appareil, il peut encore se dilater sans occasionner de rupture, puisqu'il n'est pas gêné dans son mouvement vers le haut par un recouvrement du verre.

On voit par l'inspection des tableaux et des diagrammes que chacun de ces alliages possède un maximum de densité. Il est probable qu'il en est de même de tous les alliages de même nature. En ce qui concerne l'alliage de Rose, les recherches d'Erman trouvent ici une confirmation; nous devons dire cependant que les résultats d'Erman et les nôtres ne sont pas superposables dans les détails: ainsi Erman a trouvé que le maximum de densité de l'alliage avait lieu à la température de 68°7, tandis que nous le trouvons à 55°; il y a aussi une différence dans la valeur de la dilatation: les chiffres auxquels nous sommes arrivés sont tantôt plus grands, tantôt plus petits que ceux d'Erman. Cette divergence peut provenir de l'alliage qu'il a employé et qui n'était probablement pas pur, car il lui a trouvé comme point de fusion 95.7, tandis que nous trouvons 90.25.

L'alliage de Darcet offre de grandes analogies dans sa dilatation avec celui de Rose, avec cette différence que la portion de courbe représentant la dilatation après le maximum de densité se trouve sur le prolongement de la portion de courbe avant ce maximum, ce qui n'est pas le cas pour l'alliage de Rose.

Les métaux de Wood et de Lipowitz ont leur maximum de densité à une température relativement basse (25° et 38°5); leur coefficient de dilatation à l'état liquide est beaucoup plus considérable que celui

des alliages de Darcet et de Rose. En revanche, l'augmentation de volume pendant la fusion est beaucoup plus faible.

Pendant que ces déterminations nous occupaient, nous avons essayé de suivre la variation de volume de ces alliages pendant la fusion. On n'arrive à aucun résultat satisfaisant: les chiffres obtenus concordaient mal, on n'en pouvait tirer aucun enseignement; c'est pourquoi nous avons pointillé les parties des diagrammes se rapportant aux températures de fusion, pour ne rien spécifier sous ce rapport.

Tels sont, sommairement, les résultats auxquels nous sommes arrivés quant à la dilatation de ces alliages; nous allons maintenant passer à la détermination de leur chaleur spécifique.

#### *Chaleur spécifique des alliages.*

Le but que nous avons en vue était de déterminer la chaleur spécifique de ces alliages pour des écarts de température relativement faibles, afin de vérifier si les anomalies que ces alliages montraient dans leur dilatation trouvaient leurs analogues dans la variation de la chaleur spécifique.

Seule, la méthode de mesure de la chaleur spécifique par la durée du refroidissement pouvait être employée à cet effet; les autres méthodes, y compris la méthode perfectionnée de MM. Wullner et Bettendorf, ne peuvent donner que la chaleur spécifique moyenne entre des limites de température assez éloignées et ne renseignent pas sur la manière dont elle varie entre ces limites.

Telle qu'elle a été appliquée par Dulong et Petit, la méthode du refroidissement ne donne pas des résultats très satisfaisants pour les corps solides; c'est ce qu'a fait voir M. Regnault. Le milieu de la substance soumise au refroidissement est toujours plus chaud que les parois du vase qui la renferme, ce sont elles qui rayonnent, c'est leur température qu'on devrait mesurer à des intervalles de temps égaux pour arriver à de bons résultats et non la température régnant au milieu. Cette méthode a donné pour toutes les substances expérimentées une chaleur spécifique trop grande. Avant de l'appliquer à la détermination de la chaleur spécifique des alliages, elle devait donc subir quelques modifications ayant pour but d'éli-

miner ces inconvénients; nous croyons y être parvenu de la manière suivante :

Au lieu de déterminer la température de la substance soumise au refroidissement en son milieu au moyen d'un thermomètre ordinaire, nous avons déterminé la température de la surface même du vase qui renferme le corps au moyen de la pile thermoélectrique.

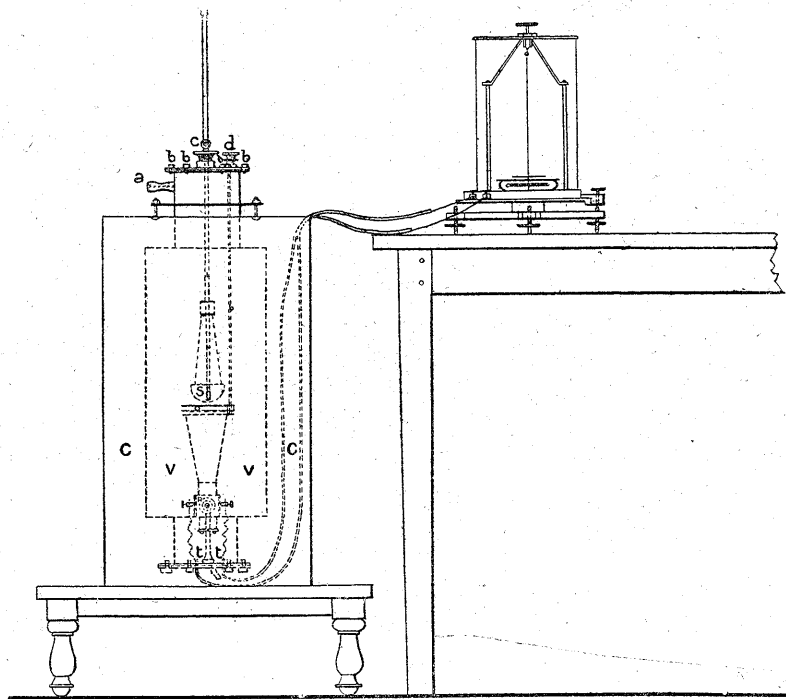


FIG. 2.

Appliquant à cette mesure l'appareil thermométrique le plus sensible dont on puisse disposer, il devenait probable que les résultats gagneraient en exactitude; on verra par les chiffres que nous communiquerons plus loin s'il en a été réellement ainsi.

Pour rendre possible la mesure des températures entre des limites assez grandes au moyen de la pile thermoélectrique, il a fallu prendre des dispositions particulières dont nous allons essayer de donner une idée.

La figure 2 représente l'appareil dans son ensemble. Il se compose

de trois parties différentes : a) du porte-substance; b) d'une pile thermoélectrique avec ses accessoires; c) d'une enveloppe comprenant les deux parties précédentes. Nous allons examiner chacune de ces parties.

a) Le porte-substance consiste en un vase hémisphérique S en fer, aussi mince que possible pour diminuer son poids; sa surface extérieure est noircie au noir de fumée et il reçoit dans son intérieur la substance dont on veut déterminer la chaleur spécifique. Un couvercle percé le ferme. Par l'ouverture de ce couvercle passe un dé en fer très léger, tournant son ouverture vers l'extérieur du vase, et dans lequel on verse du mercure; c'est dans ce mercure que plonge la boule d'un thermomètre ordinaire désigné par T dans la figure. Par ce moyen, on opère un contact continu entre le mercure du thermomètre et l'alliage qui se trouvera dans le vase S. Le dé en fer est nécessaire pour empêcher la rupture de la boule du thermomètre lorsque l'alliage fondu en S se solidifie; par cette disposition, il presse en se refroidissant sur le dé en fer qui peut céder suffisamment avant de transmettre la pression au verre du thermomètre. Le vase S est attaché par trois fils de soie au thermomètre T. Celui-ci est d'une construction particulière : destiné à être plongé en partie dans un grand vase V dont il sera question plus tard, il a 0<sup>m</sup>90 de long et le zéro se trouve en son milieu, soit donc à 0<sup>m</sup>45 de la boule; la partie comprise entre la boule et le zéro de l'échelle est un tube en verre parfaitement cylindrique qui passe à travers une boîte à bourrage c, de manière à permettre l'élévation et l'abaissement du thermomètre sans compromettre la fermeture du vase V. Ce thermomètre ne servira en réalité qu'à former la graduation de la pile thermoélectrique, comme on le verra plus tard.

b) En dessous du vase S et en P se trouve la pile thermoélectrique; elle est fixée au couvercle inférieur du vase V. Entre le vase S et la pile se trouve un double obturateur O, composé de deux plaques de laiton polies et superposées, que l'on peut manœuvrer de l'extérieur par l'intermédiaire de la tige d qui traverse aussi une boîte à bourrage. Le but de cet obturateur est connu. Il est du reste inutile d'entrer dans des détails sur cette partie de l'instrument, qui n'est que l'appareil de Melloni.

c) La pile thermoélectrique et le vase S sont renfermés dans un vase cylindrique V assez épais pour pouvoir supporter la pression

atmosphérique; le couvercle inférieur de ce vase, avons-nous vu, porte la pile P; il est de plus traversé par deux tubes  $t_1$ ,  $t_2$  par lesquels passent les deux électrodes de la pile; celles-ci y sont fixées par de la cire à cacheter; à l'extérieur, elles passent par deux tubes en caoutchouc chaussés sur les tubes  $t_1$  et  $t_2$  de manière à isoler les électrodes jusqu'à leur entrée dans le galvanomètre. Le vase V est noirci à l'intérieur; vers le haut se trouve un ajutage  $a$  que l'on peut mettre en communication avec une machine pneumatique. Tout cet appareil plonge dans un réservoir  $cc$  que l'on peut remplir de glace pour maintenir constante la température du vase V.

Telles sont, en quelques mots, les parties constituantes de cet appareil; nous allons passer maintenant aux déterminations préliminaires qu'il a fallu faire pour le rendre propre à la mesure des chaleurs spécifiques.

Il fallait en premier lieu graduer le galvanomètre de façon que ses indications pussent servir à déterminer les températures du vase S et surtout vérifier par des expériences souvent répétées si, *cæteris paribus*, une même déviation de l'aiguille du galvanomètre correspondait toujours à une même différence de température entre le vase S et les parois du vase V.

Pour cela, nous avons rempli le vase S de mercure chauffé à 50° environ; nous pouvions admettre avec raison que la température de la surface du vase S était la même que celle du centre, et cela à cause de la conductibilité du mercure pour la chaleur aussi bien qu'à cause de sa liquidité qui devait tendre, par des courants intestins, à amener l'uniformité de température dans toute la masse.

N'ayant pu nous procurer de la glace, nous avons rempli le réservoir  $cc$  d'eau à la température ambiante, soit à 24°. Cette eau devait maintenir la température du vase V aussi constante que l'aurait fait la glace, car son volume étant de 64 litres, la chaleur de 250 grammes de mercure, n'ayant sur l'eau qu'un excès de température de 26°, ne pouvait avoir aucun effet appréciable.

L'appareil étant ainsi installé, nous avons dégagé l'aiguille du galvanomètre, puis, lisant la température accusée par le thermomètre T, nous avons ouvert au même moment l'obturateur O. L'aiguille du galvanomètre s'est mise en mouvement et s'est arrêtée à un certain point, dont la lecture a été faite, pour revenir sur elle-même; lorsque ce mouvement de retour a été bien accusé, nous avons fermé l'obtu-

rateur et attendu que l'aiguille fût de nouveau revenue au zéro. Faisant une seconde lecture sur le thermomètre T et ouvrant l'obturateur O, nous obtenions de nouvelles données, et ainsi de suite. On sera renseigné par le tableau suivant sur le degré de concordance qu'il y a eu entre ces différentes observations :

Indications du thermomètre T.		INDICATIONS DU GALVANOMÈTRE (*).					Moyenne.
	Excès de température sur l'enceinte.	I.	II.	III.	IV.	V.	
38,0	14,0	41,00	41,25	41,25	41,00	41,50	41,20
34,75	10,75	36,50	36,50	36,00	36,00 fort	36,00	36,41
32,40	8,40	31,50	31,50 fort	31,50	31,00	32,00	31,50
30,60	6,6	27,00	27,00	27,00 faible	27,00	27,00	27,00
29,20	5,2	24,00	24,00	23,75	24,00	24,00	23,95
28,00	4,0	21,00	21,00	21,00	20,00	21,00	20,80
27,10	3,10	19,00	18,75	»	19,00	19,00	19,94
26,4	2,4	16,50	16,50	16,50	16,75	17,00	16,65
26,10	2,6	14,00	14,00	14,50	14,50	14,00	14,20
26,6	1,6	13,00	13,00	13,50	13,00	13,50	13,20

Ce tableau montre que pour un excès de 14 degrés du corps sur la température de l'enceinte, l'aiguille du galvanomètre parcourt un arc de 41 degrés; ces 41 degrés représentent une longueur triple environ de celle occupée par les 14 degrés de l'échelle du thermomètre;

(\*) Le limbe du galvanomètre était gradué en degrés seulement et ne donnait pas leurs subdivisions; les fractions de degré qui se trouvent dans ce tableau ont été prises au juger, elles sont donc entachées d'une certaine erreur.

on voit donc que la sensibilité de l'instrument est triplée environ. On pourrait l'exalter encore en donnant une autre forme au vase S ou en le rapprochant de la pile, mais cela aurait d'autres inconvénients.

Ces résultats sont, comme on le voit, satisfaisants; ils permettent de construire une table qui donnera pour chaque indication du galvanomètre la température correspondante. Comme une telle table n'est valable que pour un appareil donné et ne peut par conséquent avoir aucun intérêt général, nous ne communiquerons pas celle dont nous nous sommes servi.

On peut donc suivre avec exactitude la chute des températures de la surface du vase S au moyen de la pile thermoélectrique; cependant l'expérience démontre que si la différence de température entre le vase S et la pile dépasse 25 à 30 degrés, les indications du galvanomètre ne sont plus comparables entre elles; cela provient de deux causes: en premier lieu de la pile même, dont les intensités du courant ne sont plus proportionnelles aux différences de température au delà de certaines limites, et en second lieu de l'échauffement de l'obturateur O; celui-ci rayonne alors de la chaleur vers la pile et l'aiguille du galvanomètre ne revient plus au zéro. On obvie à ces deux causes d'erreurs en relevant le vase S à une certaine hauteur, de façon que l'excès de température du vase sur la pile étant, par exemple, 50 degrés, on n'obtienne qu'une déviation de 40 degrés environ de l'aiguille du galvanomètre: il est évident que dans ce cas l'obturateur ne s'échauffera plus, du moins d'une façon appréciable au galvanomètre. Ce déplacement du vase S exige la construction d'une nouvelle table donnant les relations entre les températures et les indications du galvanomètre dans ces conditions. Pour pouvoir placer le vase S toujours à la même distance de la pile, la tige du thermomètre T porte des repères que l'on amène devant des réticules placés sur le couvercle supérieur du calorimètre.

Le temps que met un corps placé en S à refroidir d'un certain nombre de degrés étant une fonction de sa chaleur spécifique, ainsi que de celle du vase S, de son couvercle et du thermomètre T, il faut encore déterminer la valeur en eau de ces parties de l'appareil avant de passer à la détermination de la chaleur spécifique d'une substance quelconque. Si nous désignons par  $\mu$  cette valeur en eau, par P le poids d'une substance, par C sa chaleur spécifique, par P' et C' le poids et la chaleur spécifique d'une autre substance, et par  $t$  et  $t'$  la durée

du refroidissement de ces corps pour un même nombre de degrés de température, nous aurons la relation

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'}$$

qui nous permettra de calculer  $\mu$ . Il faut donc déterminer  $t$  et  $t'$  pour deux substances dont la chaleur spécifique est connue. Les deux substances employées à cet effet étaient l'eau et la glycérine. L'emploi de la première se comprend; le choix de la seconde est motivé parce que nous nous trouvions en possession d'un échantillon pur, pour lequel la chaleur spécifique avait été déterminée au préalable. Voici le résultat obtenu :

De 19 à 28,5 . . . . .	$\mu = 1,4053$
19 à 29,25 . . . . .	$\mu = 1,4081$
19 à 32,5 . . . . .	$\mu = 1,4184$
19 à 38,0 . . . . .	$\mu = 1,4053$
19 à 40,8 . . . . .	$\mu = 1,3940$
19 à 45,0 . . . . .	$\mu = 1,4065$
19 à 45,0 . . . . .	$\mu = 1,4100$
EN MOYENNE. . . . .	1,4082

Nous n'avons pas poussé les observations au delà de 45° parce que la tension de la vapeur d'eau à des températures supérieures est déjà trop considérable; le froid produit par l'évaporation de l'eau aurait conduit à des chiffres erronés. On voit qu'entre ces limites de 28°5 et 45°0 on ne peut observer de variation dans la valeur de  $x$ ; on est donc autorisé à se servir de la valeur moyenne dans les déterminations qui auront lieu entre les mêmes écarts de température et même des écarts un peu plus grands. Il est inutile de faire remarquer que ces déterminations ont été faites sous la pression atmosphérique ordinaire sans vider l'appareil d'air, l'emploi de l'eau y obligeait. Les résultats n'en ont pas souffert, comme cela devait être d'ailleurs, car la présence de l'air dans l'appareil, n'ayant pour effet que d'accélérer le refroidissement, devait évidemment agir de même pour l'eau et pour la glycérine, toutes deux étant prises à une même température.

En possession de ces données, on peut se servir maintenant de cet appareil pour déterminer la chaleur spécifique des corps. Il était

intéressant de l'appliquer d'abord à des corps dont la chaleur spécifique était suffisamment connue pour être fixé sur la valeur de la méthode. Le graphite et le mercure ont été employés dans ce but; expérimentant parallèlement un corps solide et un corps liquide, on pouvait obtenir des données certaines sur les défauts et les qualités de la méthode; le graphite permettait de voir quelle est l'erreur qu'on peut commettre en ne poursuivant que le refroidissement du centre de la masse ou bien en ne tenant compte que du refroidissement de la surface; pour le mercure, les différences émanant de ce chef devaient s'effacer.

*Chaleur spécifique du graphite.*

Le graphite employé provenait d'un échantillon de Ceylan. Il a été réduit en poudre fine et bouilli dans de l'eau régale pendant trois heures en vue de dissoudre la plus grande partie des matières étrangères qu'il pouvait contenir, puis lavé soigneusement et desséché en le portant quelque temps à une température voisine du rouge. Il laissait encore des cendres à la combustion.

Le vase S du calorimètre a été ensuite rempli aussi complètement que possible au moyen de cette poudre; il en a reçu 21<sup>gr</sup>4692. Le tout a été chauffé dans un courant d'air chaud pendant longtemps, de façon à pouvoir être certain que toutes les parties de la masse aient participé dans la même mesure à l'augmentation de température. Le vase a été pendu ensuite au thermomètre T de façon que la boule de celui-ci plonge dans le dé du couvercle, comme nous l'avons vu plus haut, et le tout a été porté dans le calorimètre. La température du graphite était alors de 50° environ, celle des parois du calorimètre de 25°. Dans les six premières séries d'observations, nous n'avons eu en vue que de déterminer les différences existant entre la chute des températures au centre et à la surface du vase S. A cet égard, on doit admettre que pendant la période d'échauffement le vase S, recevant la chaleur du dehors, possède une température plus élevée à sa surface; ensuite, pendant la période de refroidissement, l'inverse se produira et, par conséquent, à un certain moment il doit y avoir égalité entre les températures du centre et de la surface. Nous n'avons pu parvenir, dans aucune des séries d'observations que nous avons faites, à saisir exactement ce point; il existait une différence *variable* entre la température accusée par le thermomètre T et le galvanomètre au com-

mencement de chaque série; cela provenait sans doute de ce que ce point d'égalité de température était chaque fois plus ou moins éloigné du moment où commençaient les observations. Cependant la différence constatée au commencement de chaque série se maintenait en augmentant ensuite régulièrement pour des différences égales de température, si bien qu'en soustrayant cette différence initiale des autres chiffres, ceux-ci pouvaient être comparés entre eux. Le tableau suivant, qui résume les six séries d'observations, rendra la chose plus claire.

Températures déduites des indications du galvanomètre	Températures lues sur le thermomètre T.	Différences.	Températures en soustrayant la différence initiale.
39,40	39,00	0,40	0,00
37,94	37,52	0,42	0,02
36,72	36,25	0,47	0,07
35,51	35,00	0,51	0,11
34,77	34,12	0,65	0,25
33,86	33,25	0,61	0,21
33,17	32,50	0,67	0,27
32,50	31,80	0,70	0,30
32,00	31,25	0,75	0,35
31,22	30,50	0,72	0,32
30,82	30,00	0,82	0,42

On voit que la différence entre la température intérieure et la température extérieure peut atteindre 0.42 après un refroidissement de 9°; à 39° la différence était 0.40; le point d'égalité de température devrait donc se trouver aux environs de 50°, c'est-à-dire très peu de temps après que l'échauffement de la masse a cessé.

Les autres séries d'observations, également au nombre de six, ont eu pour but de déterminer la *durée* du refroidissement; les lectures ont été faites sur le galvanomètre de deux en deux minutes et sur le



thermomètre T de minute en minute. L'intervalle de temps entre deux lectures sur le galvanomètre devait être plus long pour permettre à l'aiguille de revenir au zéro après chaque déviation.

Les temps ont été mesurés au moyen d'une montre à secondes indépendantes; 6 ou 7 secondes avant le moment de faire une lecture, on prenait le bouton de l'obturateur O en main et l'on portait les yeux sur l'échelle du thermomètre T, de manière à pouvoir ouvrir instantanément au commencement de la nouvelle minute l'obturateur O pendant que la lecture du thermomètre T se faisait; l'aiguille du galvanomètre se mettait en marche assez lentement pour permettre d'inscrire la température lue sur le thermomètre avant de faire la lecture sur le limbe du galvanomètre; cette dernière faite, on ferme l'obturateur. Le tableau suivant est la moyenne des six séries d'observations :

TEMPS.	Températures lues sur le thermomètre	Températures déduites du galvanomètre.
Minutes. 0	45,22	45,00
1	42,65	»
2	40,55	40,25
3	38,75	»
4	37,00	36,50
5	35,50	»
6	34,40	33,90
7	33,25	»
8	32,30	31,70
9	31,40	»
10	30,60	30,00
11	29,70	»
12	28,90	28,60
13	28,73	»
14	28,25	27,60

Ces chiffres permettent de calculer la chaleur spécifique du graphite d'après la formule

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'}$$

déjà rappelée plus haut.

En calculant C d'après les données du galvanomètre, on obtient entre 27°60 et 45°00, la température extérieure étant 23° :

$$C = 0,20212$$

et d'après les données du thermomètre :

$$C = 0,20471.$$

On voit qu'on obtient un chiffre trop grand. Je rappellerai que Regnault a trouvé pour la valeur de la chaleur spécifique du graphite le chiffre 0.202; on voit que celui que j'ai obtenu est un peu plus grand, mais qu'en somme il concorde avec celui obtenu par Regnault.

*Chaleur spécifique du mercure.*

202,958 grammes de mercure pur ont été introduits dans la capsule S et chauffés pour chaque série d'observations jusqu'à 120°. La température extérieure était 24.0. La moyenne de quatre séries est donnée par le tableau suivant :

TEMPS.	Températures lues sur le thermomètre.	Températures déduites du galvanomètre.
Minutes. 0	112,50	Les lectures n'ont été faites sur le galvanomètre qu'à partir de 50°; elles n'étaient même pas nécessaires à ces basses températures; je les ai faites pour m'assurer un contrôle de plus.
1	102,50	
2	94,50	
3	84,50	
4	76,90	

TEMPS.	Températures lues sur le thermomètre	Températures déduites du galvanomètre.
Minutes. 5	71,50	
6	67,00	
7	62,75	
8	59,00	
9	55,90	
10	53,00	
11	50,40	50,45
12	48,10	
13	46,00	46,00
14	44,10	
15	42,50	42,40
16	41,00	
17	39,50	39,50
18	38,40	
19	37,10	37,12
20	36,10	
21	35,20	35,20
22	34,30	
23	33,50	33,55
24	32,90	
25	32,10	32,10
26	31,50	
27	31,00	30,90
28	30,50	
29	30,00	30,00
30	29,50	
31	29,10	29,10
32	28,90	
33	28,50	25,80

On voit qu'ici encore la concordance entre les chiffres fournis par le galvanomètre et le thermomètre est satisfaisante. En calculant la chaleur spécifique du mercure au moyen de cette table entre 28°50 et 45°00, on obtient le chiffre

0.033312

entre 28°50 et 46°00.

Ce chiffre est plus grand que celui obtenu par Dulong et Petit (0.0335) : ainsi pour le mercure aussi bien que pour le carbone l'erreur se fait dans le même sens par cette méthode; quoi qu'il en soit, cette erreur est très faible.

*Chaleur spécifique des alliages.*

En exposant les déterminations précédentes, nous sommes entré dans quelques détails pratiques sur la manière d'opérer; nous n'y reviendrons pas ici et nous nous bornerons à transcrire les résultats auxquels nous sommes arrivé.

On peut remarquer ici la même anomalie que celle qui s'est montrée lors de la détermination de la dilatation de ces métaux; on se rappelle que le métal, après avoir été fondu dans une lingotière en acier, ne présentait pas de constance dans sa dilatation et qu'il ne l'acquerrait qu'après avoir été refroidi très lentement; il en a été de même pour la chaleur spécifique; la vitesse de refroidissement de chaque alliage ne devient constante qu'après un *recuit* soigneusement fait.

Les tableaux qui suivent représentent la moyenne de quatre séries d'observations.

*Alliage de Rose.*

Poids de l'alliage employé : 93g00 — Température du calorimètre : 24°0.

Temps	Températures.	Temps.	Températures.
Minutes. 0	118,50	Minutes. 2	98,90
5	113,00	2,5	95,10
1	107,50	3	92,50
1,5	103,00	3,5	90,25

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
Minutes. 4	88,75	Minutes. 18,5	53,75
4,5	88,75	19	54,50
5	88,90	19,5	54,75
5,5	88,60	20	54,75
6	88,40	20,5	54,40
6,5	87,90	21	54,00
7	87,70	22	53,25
7,5	86,50	23	52,50
8	85,60	24	51,50
8,5	84,50	25	49,50
9	83,00	26	47,25
9,5	80,40	27	45,00
10	77,10	28	42,60
10,5	73,50	29	40,50
11	70,00	30	38,50
11,5	66,50	31	36,75
12	63,50	32	35,10
12,5	60,80	33	33,75
13	58,10	34	32,50
13,5	55,80	35	31,25
14	53,50	36	30,25
14,5	50,00	37	29,40
15	48,75	38	28,50
15,5	48,00	39	27,75
16	48,10	40	27,00
16,5	48,90	41	26,50
17	50,00	42	26,00
17,5	51,50	43	25,50
18	52,75		

*Observation :* Les températures élevées n'ont été lues que sur le thermomètre T ; tant que les alliages étaient liquides, il n'y avait pas lieu de faire des lectures au galvanomètre. Pour les températures basses, il y avait concordance entre les indications du galvanomètre et du thermomètre ; cela ne doit pas surprendre, vu la conductibilité des métaux pour la chaleur.

*Alliage de Darcet.*

Poids de l'alliage employé : 88<sup>g</sup>05. — Température du calorimètre : 20°.

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
Minutes. 0	123,00	Minutes. 12	60,20
0,5	117,00	12,5	57,50
1	110,60	13	55,00
1,5	105,00	13,5	52,50
2	100,00	14	50,75
2,5	96,00	14,5	49,00
3	92,00	15	47,50
3,5	90,50	15,5	46,50
4	90,75	16	46,50
4,5	90,60	16,5	48,00
5	90,50	17	50,00
5,5	90,00	17,5	52,00
6	89,50	18	53,50
6,5	89,00	18,5	54,00
7	88,50	19	54,20
7,5	88,00	19,5	53,80
8	87,30	20	53,20
8,5	86,00	20,5	52,50
9	82,00	21	51,50
9,5	78,00	21,5	50,50
10	73,60	22	49,00
10,5	70,00	23	47,50
11	66,50	24	45,00
11,5	63,25	25	42,80

Temps.	Températures	Temps.	Températures.
Minutes. 26	40,75	Minutes. 35	28,10
27	38,60	36	27,30
28	36,75	37	26,70
29	35,10	38	26,00
30	33,50	39	25,40
31	32,30	40	25,10
32	31,00	41	24,80
33	29,80	42	24,50
34	29,00		

*Alliage de Lipowitz.*

Poids de l'alliage employé : 72<sup>g</sup>85. — Température du calorimètre : 23°00.

Temps	Températures	Temps.	Températures.
Minutes. 0	111,0	Minutes. 5,5	63,25
0,5	103,25	6	63,25
1	96,75	6,5	63,50
1,5	91,00	7	63,50
2	85,90	7,5	63,50
2,5	81,00	8	63,50
3	77,00	8,5	63,50
3,5	74,40	9	63,50
4	70,00	9,5	63,60
4,5	67,60	10	63,75
5	65,25	10,5	64,00

Temps	Températures	Temps	Températures.
Minutes. 11	64,10	Minutes. 31	31,50
11,5	64,25	32	31,00
12	64,50	33	29,90
12,5	64,50	34	30,60
13	64,60	35	30,60
13,5	64,50	35,5	30,75
14	64,50	36	30,75
14,5	64,50	36,5	30,85
15	64,40	37	31,00
15,5	64,25	37,5	31,00
16	64,00	38	31,00
16,5	63,80	38,5	31,05
17	63,50	39	31,10
17,5	63,00	39,5	31,15
18	62,00	40	31,30
18,5	60,25	40,5	31,25
19	57,00	41	31,20
20	53,00	41,5	31,20
21	48,90	42	31,10
22	45,50	43	31,00
23	42,50	44	30,60
24	40,00	45	30,40
25	38,00	46	30,00
26	36,25	47	29,50
27	34,90	48	29,00
28	33,75	49	28,50
29	32,75	50	28,00
30	32,00	51	27,50

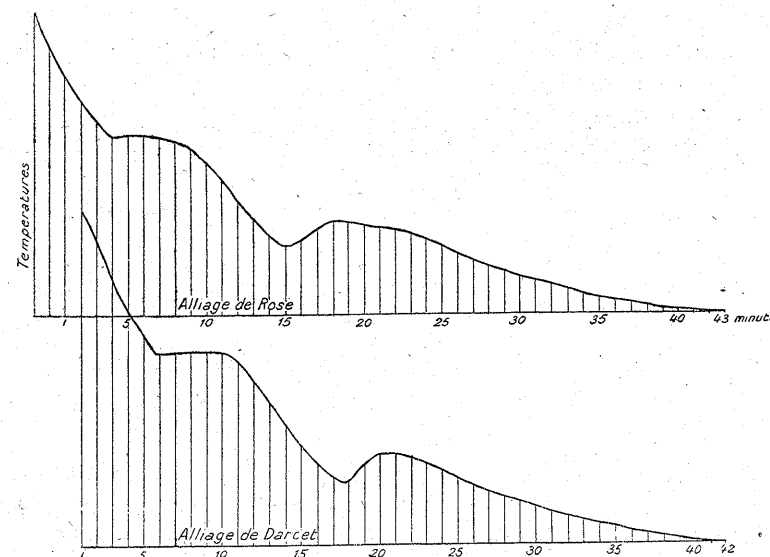
*Alliage de Wood.*

Poids de l'alliage employé : 94gr3. — Température du calorimètre : 23°50.

Temps.	Températures	Temps.	Températures
Minutes. 0	119,50	12	73,00
0,5	113,50	13	72,00
1	107,10	14	71,00
1,5	101,25	15	69,75
2	95,50	16	68,50
2,5	91,50	17	67,80
3	88,00	18	67,50
3,5	85,00	19	67,50
4	82,25	20	66,90
4,5	80,00	21	65,00
5	78,50	22	64,20
5,5	78,00	23	63,00
6	77,50	24	61,00
6,5	77,40	25	57,00
7	77,00	26	52,90
7,5	76,70	27	49,25
8	76,40	28	46,00
8,5	76,00	29	43,50
9	75,70	30	41,25
9,5	75,30	31	39,25
10	75,00	32	37,50
10,5	74,50	33	36,00
11	74,00	34	34,75
11,5	73,50	35	33,60

Temps.	Températures	Temps.	Températures.
Minutes. 36	32,75	46	28,60
37	32,00	47	28,50
38	31,75	48	28,40
39	30,70	49	28,25
40	30,25	50	28,00
41	29,90	51	28,00
42	29,50	52	28,00
43	29,25	53	27,90
44	29,00	54	27,75
45	28,90	55	27,60

Les diagrammes 5, 6, 7 et 8, construits au moyen de ces tables, traduisent les résultats d'une façon plus objective, plus intuitive.



Diagrammes 5 et 6.

Les alliages de Rose et de Darcet montrent des propriétés semblables. On voit que la température tombe rapidement jusqu'au point où commence la solidification; là, elle se maintient et remonte d'une fraction de degré, pour finir par tomber ensuite très rapidement. Au point où ces alliages présentent leur maximum de densité, leur température remonte de 7 degrés environ, puis tombe régulièrement.

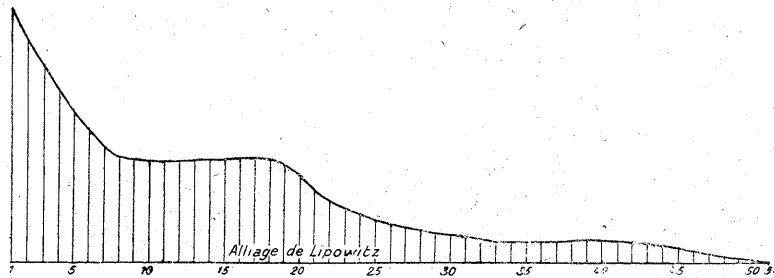


Diagramme 7.

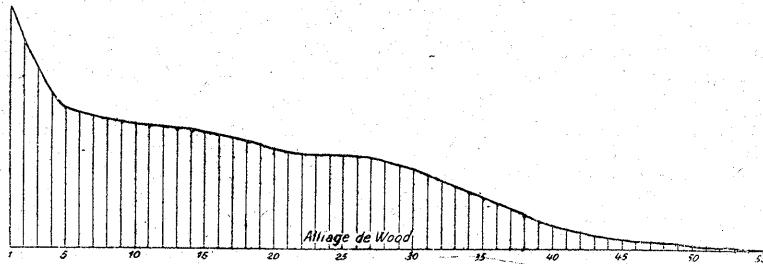


Diagramme 8.

L'alliage de Lipowitz présente les mêmes particularités à un degré beaucoup moins prononcé. L'alliage de Wood diffère des deux précédents en ce que, pendant que le métal passe par son maximum de densité, la température reste constante, et que, pendant tout le temps que dure la solidification, la température, loin de monter, baisse graduellement. Ces résultats méritent d'être constatés; ils confirment, peut-on dire, ceux obtenus lors de l'étude de la dilatation: il se produit, en effet, des anomalies du même ordre pendant le refroidissement et pendant la dilatation de ces métaux; à chaque diminution de volume du métal correspond la mise en liberté d'une certaine

quantité de chaleur, du moins aux températures où les alliages sont solides. Si nous nous reportons à ce qui se passe pendant la solidification, nous sommes tenté de conclure également à une diminution temporaire de volume pendant cette période, vu que la température augmente, du moins chez les trois premiers de ces alliages.

On sait qu'il y a déjà assez longtemps que Rudberg (\*), en étudiant les phénomènes qui accompagnent la solidification des alliages d'étain et de plomb, remarqua qu'un thermomètre plongé dans ces alliages fondus restait stationnaire à deux reprises différentes, la première correspondant au point de solidification proprement dit et la seconde à une température inférieure. Il admit que ces alliages se composaient en réalité de deux autres, fondant à des températures différentes, et expliqua par là le double arrêt dans la chute du thermomètre. Cette hypothèse fut vivement combattue par Erman, qui avait déjà remarqué à cette époque les anomalies que présentait l'eau pendant son refroidissement aux environs de 4°. Il émit de son côté l'opinion qu'à la température où le second stationnement du thermomètre se faisait remarquer, ces métaux passaient peut-être par un maximum de densité. Les expériences que je viens de décrire réalisent les prévisions d'Erman.

On peut maintenant déduire de ces tables qui donnent la vitesse du refroidissement des alliages, leur chaleur spécifique aux températures qui nous intéressent. On voit immédiatement qu'il est impossible de déterminer par ce moyen la chaleur spécifique à la température même du maximum de densité, car le thermomètre remontant à cet endroit, il ne peut plus s'agir d'un refroidissement; de plus, pour l'alliage de Wood, la chaleur spécifique ne peut être déterminée qu'en deux points: après le maximum de densité et pendant l'état de liquidité; on peut s'en convaincre par une simple inspection du diagramme.

Voici les résultats obtenus :

	Températures.	Chaleur spécifique.
Alliage de Rose .	29,0 . . . . .	0,0474
	38,5 . . . . .	0,0362
	68,2 . . . . .	0,0545
	100,0 . . . . .	0,0881

(\*) RUDBERG, Ueber eine allgemeine Eigenschaft der Metalllegirungen. (Ann. de Poggendorff, t. XVIII, p. 240.)

	Températures.	Chaleur spécifique.
Alliage de Darcet . . .	29,0 . . . . .	0,0621
	41,5 . . . . .	0,0528
	56,5 . . . . .	0,0650
	101,3 . . . . .	0,0901
Alliage de Lipowitz. . .	28,0 . . . . .	0,0634
	50,0 . . . . .	0,0554
	90,5 . . . . .	0,0625
Alliage de Wood . . .	53,25 . . . . .	0,0575
	93,0 . . . . .	0,0618 (*)

Il est facile de s'assurer que la loi de Neumann ne se trouve confirmée par aucun de ces chiffres; ils sont tous trop grands; ceux qui se rapportent aux températures où les alliages sont liquides sont trop grands du double. Si l'on se demande pourquoi, on est conduit à faire la remarque suivante :

Admettons *a priori* la loi de Dulong et Petit; elle se traduit par

$$PA = \text{const.},$$

si P est le poids atomique et A la capacité calorifique d'une substance. Or, on ne mesure pas A expérimentalement, mais une grandeur C qui se compose de deux parties, l'une A et l'autre a qui est la chaleur employée à effectuer le travail intérieur; d'après l'expérience, on devrait donc avoir

$$P(A + a) = \text{const.};$$

et pour une seconde substance

$$P'(A' + a') = \text{const.};$$

d'où

$$P(A + a) = P'(A' + a')$$

$$Pa - P'a' = P'A' - PA;$$

(\*) Ces chiffres sont calculés au moyen du tableau donnant le temps du refroidissement du mercure, page 337.

or

$$P'A' - PA = 0$$

par convention; donc

$$Pa = P'a'.$$

En d'autres termes, l'expérience ne démontrera la loi de Dulong et Petit que pour autant que l'on puisse placer les corps dans des conditions telles que la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer le travail intérieur, et par conséquent celui-ci, soit *inversement proportionnelle au poids atomique*. Comme le travail intérieur varie avec la température, le volume, l'état d'agrégation d'un corps, il n'est pas surprenant qu'on ait à constater des irrégularités telles que celles qu'on vient de rencontrer. Nous verrons le parti qu'on peut tirer de cette remarque, que nous n'établissons ici que pour mémoire.

### CONCLUSIONS.

Si nous considérons le diagramme n° 1, qui se rapporte à la dilatation de l'alliage de Rose, nous voyons qu'on peut scinder la courbe en cinq parties différentes: la première, comprise entre zéro et 30 degrés, indique dans le métal une dilatation régulière; la seconde, entre 30° et 45°, montre que le métal subit dans ces limites de température une dilatation anormale, trop grande; en troisième lieu, le métal passe par son maximum de densité, puis se dilate régulièrement, mais possède néanmoins un volume plus petit que celui qu'il aurait si la dilatation avait été normale; enfin, dans la cinquième partie, le métal est liquide et son volume a beaucoup augmenté. Consignons les chiffres qui représentent ces différents volumes et mettons en regard ceux qui représentent la chaleur spécifique moyenne pour chacune de ces sections.

Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29,0	1,00682	0,0474
38,5	1,01295	0,0562
68,2	1,00700	0,0545
100,0	1,04300	0,0881

En divisant de même les diagrammes des dilatations des autres alliages, nous aurons des tableaux semblables. Ainsi l'alliage de Darcet fournit :

Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29,0	1,01485	0,0621
41,5	1,01600	0,0528
56,5	1,02493	0,0650
101,3	1,09980	0,0901

celui de Lipowitz :

28,0	1,00321	0,0634
50,0	1,00415	0,0544
90,5	1,05042	0,0625

et enfin l'alliage de Wood :

53,25	1,00265	0,0575
93,0	1,03735	0,0618

On voit par l'inspection de ces tableaux que les variations de la chaleur spécifique suivent les variations de volume indépendamment de la température; ainsi pour l'alliage de Rose, le volume à 58° est plus grand qu'à 29°; la chaleur spécifique est aussi plus grande à 58° qu'à 29°; à 68°, le volume est plus petit qu'à 58°, bien que la température ait augmenté; de son côté, la chaleur spécifique est plus faible.

Pour l'alliage de Darcet, le volume est plus faible à 41° qu'aux autres températures; aussi la chaleur spécifique est-elle plus faible. Le même parallèle s'établit pour les autres alliages. Enfin, quand ces alliages sont liquides, ils présentent un volume plus grand qu'à l'état solide; la chaleur spécifique a augmenté aussi. Ce n'est pas à dire que l'augmentation de volume puisse mesurer l'augmentation de la chaleur spécifique, mais seulement que les variations de la chaleur spécifique que présentent les corps sont les analogues des variations de leur volume.

En résumé, ces recherches montrent que *les variations de la chaleur spécifique suivent les variations du volume des corps par la chaleur*. Or, en général, quand on chauffe un corps, celui-ci se dilate et sa chaleur spécifique augmente. On a cru voir dans l'élévation de la température la cause de l'augmentation de la chaleur spécifique,

sans attacher trop d'importance au phénomène de la dilatation; cependant, puisque la chaleur spécifique d'un corps peut diminuer quand sa température augmente, à condition que son volume diminue, ne serait-on pas plus près de la vérité en disant que la chaleur spécifique est une fonction première du volume et seulement une fonction secondaire de la température, si tant est que celle-ci ait réellement une influence? On admet, en effet, que les molécules des corps obéissent à une force qui les porte les unes vers les autres et que l'action de la chaleur s'exerce en sens contraire; dès lors, si l'on admet de plus que cette force moléculaire soit une fonction de la distance qui sépare deux molécules, on conçoit que le travail à dépenser pour produire un accroissement donné de cette distance sera d'autant plus grand que la distance des molécules (le volume, en un mot) sera plus grande. Il en résulte immédiatement que la chaleur spécifique d'un corps doit être une fonction de son volume.

On pourra même obtenir, par l'étude comparée de l'augmentation de la chaleur spécifique et du volume des corps, des données certaines et intéressantes sur la question de savoir si la force moléculaire à laquelle il est fait allusion plus haut est une fonction simple ou complexe de la distance qui sépare deux molécules et, de plus, si elle dépend de la nature même des éléments du corps, ou, en d'autres termes, si elle a quelque chose de commun avec l'affinité chimique ou si elle lui est complètement étrangère. Je ne dirai rien pour le moment des moyens à employer pour atteindre ce but, afin de ne pas anticiper sur un travail qui m'occupera prochainement.

Ces recherches expérimentales ont été faites dans le laboratoire de physique de l'Université de Bonn; qu'il me soit permis de réitérer ici les sentiments de ma plus vive gratitude à M. le Prof. Ketteler, qui m'a prouvé si souvent l'intérêt qu'il portait à mes premiers essais.

#### APPENDICE.

Je ne tenterai évidemment pas d'expliquer pourquoi quelques corps présentent un maximum de densité à une certaine température: le moment de résoudre cette question d'une manière satisfaisante n'est pas encore venu. Il me sera pourtant permis d'émettre,



à titre d'hypothèse, qu'il est possible que ce phénomène soit dû à une force moléculaire autre que celle que l'on a considérée jusqu'à présent. Sans rien préjuger sur sa nature, on peut dire qu'elle n'est probablement pas étrangère à la force qui préside à l'orientation des molécules des corps. Cette force pourrait, dans certains cas, agir dans le même sens que la chaleur, c'est-à-dire contribuer à augmenter la disgrégation; d'autres fois, agir en sens inverse : il y aurait alors à distinguer le cas où l'action de cette force serait plus petite, plus grande ou égale à l'action de la chaleur; dans le premier cas, le corps pourrait encore se dilater lorsque sa température augmente, c'est-à-dire quand la cohésion diminue; dans le second cas, il devrait se contracter, et enfin, dans le troisième cas, la dilatation serait nulle. Si nous prenons maintenant en considération la quantité de chaleur à communiquer à de tels corps pour augmenter leur température, il est aisé de voir que, dans le premier cas, la quantité de chaleur devra être relativement grande, vu qu'elle aura à effectuer un travail intérieur complexe; dans le second cas, le contraire aura lieu, puisqu'une des forces agit en sens opposé de l'autre, et enfin, dans le troisième cas, la quantité de chaleur se comportera comme si elle était indépendante du travail intérieur.

Ces considérations pourront être un guide dans les recherches ultérieures à faire; c'est ce qui m'a décidé à les émettre ici; elles me permettront en même temps de prendre date pour les suivantes.

Une question intéressante à résoudre serait celle de savoir quelles sont les influences du travail intérieur sur la valeur de la chaleur spécifique et jusqu'à quel point peuvent aller les écarts que présentent les corps de ce chef à la loi de Dulong et Petit. D'après les considérations que je viens d'émettre, la chaleur spécifique déterminée pour la température à laquelle des corps tels que l'eau présentent un maximum de densité, fournirait un chiffre qui ne comprendrait pas la chaleur nécessaire au travail intérieur, puisque celui-ci est *équilibré* en ce point, ni au travail extérieur, puisque la dilatation est nulle. Ce chiffre servirait à la solution de la question. Nous avons vu que l'on ne peut déterminer par la méthode du refroidissement la chaleur spécifique correspondant à ce point; aussi faudra-t-il employer d'autres méthodes. Ce travail m'occupera prochainement.

---