



**HAL**  
open science

# Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur

A. Perot

► **To cite this version:**

A. Perot. Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur. J. Phys. Theor. Appl., 1888, 7 (1), pp.129-148. 10.1051/jphystap:018880070012900 . jpa-00238801

**HAL Id: jpa-00238801**

**<https://hal.science/jpa-00238801>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**SUR LA MESURE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES ET LA DÉ-  
TERMINATION DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR ;**

PAR M. A. PEROT.

**Introduction.**

La mesure du volume spécifique des vapeurs saturées ou, ce qui revient au même, de son inverse, la masse du centimètre cube, offre un grand intérêt théorique ; car cette quantité, entrant dans plusieurs équations de la Thermodynamique, peut servir à calculer l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les recherches expérimentales faites jusqu'ici pour effectuer cette mesure sont peu nombreuses ; leur principe se rattache à celui de la méthode donnée par Gay-Lussac pour la mesure des densités de vapeur sèche. Elles sont dues à MM. Fairbairn et Tate <sup>(1)</sup> (1860), à M. Herwig <sup>(2)</sup> (1868), à M. Ansdell <sup>(3)</sup>, et enfin à MM. Cailletet et Mathias <sup>(4)</sup> qui ont su vaincre de grandes difficultés expérimentales en opérant sur les gaz liquéfiés.

**CHAPITRE I.**

**MESURE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES.**

J'ai employé deux méthodes pour effectuer la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées ; dans toutes deux le poids du centimètre cube de vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique, est déterminé en isolant dans une atmosphère de vapeur saturée, en présence d'une quantité finie de liquide, un certain volume, et mesurant la masse de la vapeur qui s'y trouve contenue.

<sup>(1)</sup> FAIRBAIRN et TATE, *Philosophical Trans.*, 1860, et *Phil. Magazine*, t. XXI, 4<sup>e</sup> série, p. 231; 1861.

<sup>(2)</sup> HERWIG, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 19; 1869.

<sup>(3)</sup> ANSDELL, *Proc. Roy. Society*, t. XXX, p. 117; 1879.

<sup>(4)</sup> CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. V, p. 549; 1886.

*J. de Phys.*, 2<sup>e</sup> série, t. VII. (Avril 1888.)

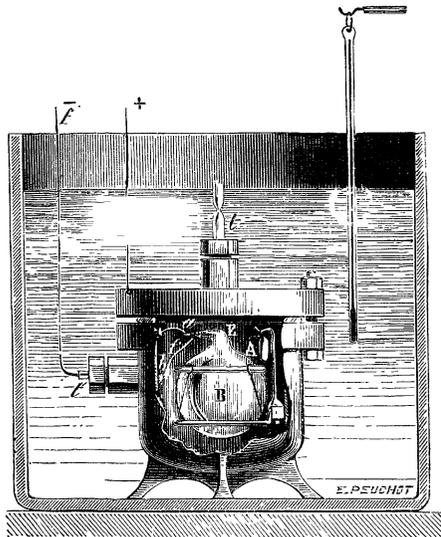
## Première méthode.

Imaginons que, dans un espace E vide d'air, se trouve placé un ballon B, également vide, que l'on puisse fermer à un instant déterminé, et que l'on produise dans cet espace une atmosphère de la vapeur saturée d'un liquide à une température connue. Le ballon se remplira de vapeur saturée. Si alors on le ferme, on pourra, par des pesées, déterminer la masse du corps qu'il contient et en déduire le poids du centimètre cube de la vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique.

Ce plan d'expérience a été réalisé de la façon suivante :

L'espace clos où l'on produit la vapeur saturée est l'intérieur E d'une chaudière en bronze (*fig. 1*), que l'on peut fermer à l'aide

Fig. 1.



d'un couvercle boulonné, et dans laquelle on peut faire le vide par un tube en verre *t* qui passe au travers d'un presse-étoupes. Après avoir lavé à plusieurs reprises cette chaudière avec le liquide sur lequel on veut opérer, de façon à éliminer toute trace de liquide étranger, on y place sur un support un ballon taré plein d'air sec, pareil à ceux que l'on emploie pour prendre la densité des vapeurs

d'après la méthode de Dumas; la méthode employée pour dessécher le ballon est celle que Regnault a indiquée : faire le vide à l'intérieur et laisser rentrer l'air sec, environ une trentaine de fois. Tout à fait à l'extrémité du col du ballon que l'on a étiré en pointe fine, on a enroulé à l'avance un fil fin de platine  $f$ , dont on relie l'un des bouts à la paroi de la chaudière en  $a$ , l'autre en  $b$  à un fil de platine  $f'$  qui, traversant la paroi dans un tube de verre  $t$ , est isolé de la chaudière. A côté du ballon, on place à l'intérieur de la chaudière une ampoule A, pleine du liquide sur lequel on veut opérer. On boulonne ensuite le couvercle, et, pour assurer sans interposition de corps gras une fermeture hermétique, on place entre la chaudière et le couvercle un tore en plomb que l'on écrase en serrant les boulons. Les deux presse-étoupes destinés à laisser passer, l'un le fil de platine isolé, l'autre le tube de verre  $t$ , contiennent, soit des rondelles de liège, soit un mélange d'amiante et de talc. On dessèche l'intérieur de la chaudière en y faisant plusieurs fois le vide et laissant rentrer de l'air sec; puis, une dernière fois, on épuise l'air aussi complètement que possible, d'abord avec une machine Carré, puis avec une machine pneumatique à mercure. La raréfaction, dans les dernières expériences faites sur l'éther à basse température, était poussée jusqu'à ce que la différence de niveau entre les deux colonnes du manomètre de la machine ne fût plus que de  $\frac{1}{2}$  millimètre environ. On ferme ensuite à la lampe le tube de verre  $t$ , qui établit la communication entre la machine et la chaudière, et celle-ci, saisie à l'aide d'une griffe, est introduite, selon les cas, dans un bain d'huile ou dans un bain-marie chauffé à l'avance aux environs de la température que l'on veut obtenir. Ce bain est agité constamment au moyen d'une pompe aspirante et foulante, mue mécaniquement, qui puise le liquide du bain à la partie inférieure et le rejette au-dessus de la chaudière.

Le liquide, en se dilatant, fait éclater l'ampoule dans laquelle il est contenu et produit, à l'intérieur de l'appareil, de la vapeur saturée qui pénètre dans le ballon et le remplit. La durée de la chauffe est toujours supérieure à trois heures; dans une expérience elle a duré près d'un jour et demi. Un régulateur, agissant sur le débit du gaz, prévient les variations trop fortes de la température. J'ai employé dans ces expériences un régulateur à gly-

cérine dont l'avantage est de joindre l'indépendance de la pression atmosphérique à une sensibilité suffisante; à 150° les variations, très rapides, ne dépassaient pas  $\frac{1}{4}$  de degré.

A la fin de l'expérience, je m'astreins à maintenir pendant vingt à trente minutes la température constante à moins de  $\frac{1}{10}$  de degré près, en redoublant d'attention pour éviter les refroidissements dus aux causes extérieures. Pour fermer le ballon, on fait passer dans le fil de platine  $f$  le courant d'une petite machine de Gramme, dont un pôle est relié à la paroi de la chaudière, l'autre au fil  $f'$ . Le fil de platine  $f$  rougit, fond le verre, et la pointe se trouve fermée comme on le ferait au chalumeau.

On retire la chaudière du bain d'huile et on la laisse refroidir, puis on l'ouvre et l'on retire le ballon où une partie de la vapeur s'est condensée. On termine l'opération comme on le ferait dans une mesure de densité de vapeur sèche d'après le procédé de Dumas. Le jaugeage se fait, soit à l'eau, soit de préférence au mercure; on tient compte de l'air qui peut rester, dont le volume ne doit d'ailleurs pas excéder 4<sup>cc</sup>, 200<sup>cc</sup> étant la contenance moyenne des ballons employés.

Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur l'eau, le sulfure de carbone et l'éther, à diverses températures :

Nature du liquide.	Température.	Volume du ballon à 0°.	Volume spécifique de la vapeur.
	0	cc	cc
Eau .....	68,20	243,0	5747
	88,60	188,1	2531
	98,10	222,3	1782
	99,60	219,0	1657
	101,50	196,92	1583
	124,10	169,92	766
Sulfure de carbone ...	84,60	171,19	116,3
Éther .....	28,40	174,57	426,2
	30,00	177,98	400,0
	31,70	182,42	375,1
	31,90	182,64	373,0
	57,90	208,40	168,0
	85,50	215,50	77,77
	110,50	150,35	43,94

Je placeraï ici quelques observations relatives à des particularités d'expérience.

Je n'ai pu faire sur l'eau d'expériences à des températures dépassant beaucoup 100°, car la surface du verre est fortement altérée à ces températures par la vapeur saturée; ainsi à 140°, au bout de trois heures de chauffe, l'intérieur d'un ballon a été attaqué à ce point, qu'une couche blanche et opaque de silice s'en détachait, en se fendillant comme une pellicule épaisse d'un colodion rétractile. L'expérience faite à 124° et citée ci-dessus doit pour ce motif être considérée comme douteuse. A 101°, 5, je n'ai pas observé d'attaque; l'expérience faite à cette température a duré trente-deux heures, et le verre du ballon était, à sa sortie de la chaudière, aussi transparent que lors de son introduction. Cette expérience, faite dans des conditions éminemment favorables à l'attaque du verre, démontre qu'au-dessus de 100°, dans les expériences ordinaires, qui ont duré au plus cinq heures, l'attaque a été absolument nulle.

Quand on opère sur le sulfure de carbone, la fermeture du ballon présente quelques difficultés; en effet, ce corps se décompose au rouge, et le soufre se portant sur le platine forme un sulfure de platine fusible; le fil se rompt et, le courant ne passant plus, le ballon reste ouvert le plus souvent.

Pour l'éther, le courant doit être lancé brusquement; la pointe du col doit être en verre mince, car il se produit rapidement sur le fil un dépôt de charbon provenant de la décomposition de l'éther à haute température, et, ce dépôt empêchant le contact du verre et du platine, le métal ne peut se souder au verre. Si la pointe est épaisse, le ballon ne se ferme pas, tandis que, si elle est en verre mince, le verre est fondu, avant que le dépôt de charbon ait pu acquérir une épaisseur notable. Cette décomposition partielle de la vapeur ne peut en rien fausser le résultat des expériences, car elle se produit en dehors du ballon, dans lequel les gaz ne peuvent pénétrer pendant le temps très court du passage du courant. Dans les premières expériences faites sur l'éther à basse température, la dilatation du liquide ne pouvait rompre l'ampoule où il était contenu; dans ce cas, j'ouvrais cette ampoule par un procédé inverse de celui qui sert à fermer le ballon, c'est-à-dire que, à l'aide d'un courant pénétrant dans l'appareil par un second fil

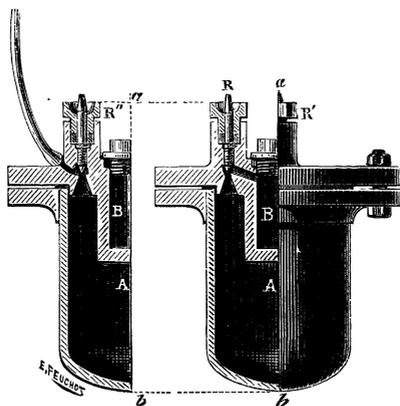
isolé, je fondais la pointe de cette ampoule et, le vide étant fait dans la chaudière, il se produisait, sous l'influence de la pression de la vapeur du liquide, un trou par lequel la vapeur s'échappait.

#### Deuxième méthode.

J'exposerai le principe de cette méthode à l'aide d'une expérience fictive que je vais décrire.

Supposons un récipient A (*fig. 2*) d'une capacité connue, que l'on puisse mettre en communication par le robinet R avec un réservoir B contenant du liquide, et par le robinet R' soit avec une

Fig. 2.

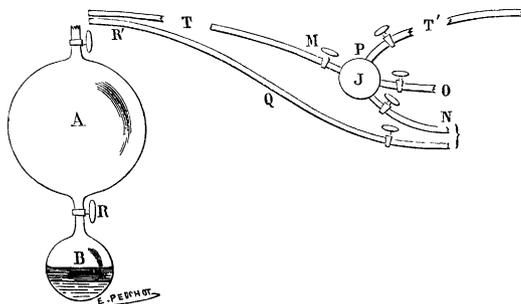


machine pneumatique, soit avec l'atmosphère. L'appareil étant porté à une certaine température, et le vide fait en A, si l'on ouvre R, R' étant fermé, de la vapeur pénétrera en A qui se remplira de vapeur saturée, grâce à la présence du liquide qui reste en B. Si l'on ferme R, on isole un volume connu de vapeur saturée. On aspire alors par le robinet R', à l'aide de la machine pneumatique, la vapeur à travers des tubes absorbants, placés entre le robinet et la machine. Connaissant le volume du récipient A et l'augmentation de poids des tubes absorbants, qui n'est autre que le poids de la vapeur qui occupait l'espace A, on obtiendra, en divisant l'un par l'autre, le volume spécifique de la vapeur saturée. Cette méthode se prête à la répétition, car on

pourra accumuler dans les tubes absorbants la vapeur correspondant à un nombre quelconque d'opérations; il suffira, après chaque expérience partielle, de faire à nouveau le vide en A et de recommencer l'opération exactement de la même manière.

Pour réaliser les opérations que je viens de décrire, j'ai employé l'appareil suivant : Une chaudière en cuivre rouge embouti,

Fig. 3.



d'un peu plus de 1<sup>lit</sup> de capacité, pouvant être fermée par un couvercle en bronze, constitue l'espace A. Le réservoir B fait corps avec le couvercle et forme saillie à l'intérieur, de telle sorte que sa température est exactement celle de la chaudière; il est fermé par un bouchon à vis. Les robinets R et R', qui sont les analogues de ceux qui portent les mêmes lettres dans la figure précédente, placés sur le couvercle, sont des robinets à écrasement, et la garniture de leurs presse-étoupes est en liège passé au talc, de façon à éviter toute trace de graisse; dans ce but aussi, tous les joints sont garnis avec du plomb. La chaudière est plongée dans un bain-marie, où elle est soutenue par une couronne, dans laquelle elle s'engage à baïonnette, pour qu'elle ne puisse tourner lorsqu'on serre les robinets. L'intérieur tout entier en a été doré, de façon à éviter sûrement une attaque du métal par la vapeur ou le liquide, en présentant une surface bien continue d'un métal homogène et peu attaquable (1).

Voici la façon dont était organisée une expérience sur l'éther (*fig. 3*).

(1) Cet appareil a été construit avec une grande perfection par M. Ducretet.

D'un point de jonction central J partaient :

Un tube M sur le trajet duquel se trouvaient les tubes absorbants T; ce tube pouvait être relié au robinet R';

Un tube N se rendant à la machine pneumatique à mercure;

Un tube O se rendant à la machine Carré;

Enfin un tube P relié par son extrémité à une série de tubes T', destinés à arrêter l'acide carbonique et la vapeur d'eau de l'atmosphère. Ces tubes comprenaient : deux barboteurs à potasse caustique, deux barboteurs à acide sulfurique, quatre grands tubes à ponce sulfurique, une colonne de potasse anhydre d'environ 30<sup>cm</sup> et une colonne de même longueur d'acide phosphorique.

Un dernier tube Q permettait de mettre directement l'espace A en relation, soit avec la machine à mercure, soit avec la machine Carré, sans passer par la série des tubes T.

Les tubes absorbants que j'ai employés pour la vapeur d'éther sont, à partir de la chaudière, les suivants : de deux à quatre tubes de Liebig contenant de l'acide sulfurique pur, destiné à arrêter la vapeur, un tube à chaux sodée pour absorber l'acide sulfureux qui pouvait être dégagé dans l'action de l'acide sulfurique sur l'éther, un tube à ponce sulfurique précédant deux tubes à acide phosphorique destinés à servir de tubes témoins. L'un de ces tubes au moins ne doit pas varier de poids. La masse d'éther absorbée a été calculée par l'accroissement de poids de tous les tubes compris entre le robinet R' et le premier des tubes à acide phosphorique qui n'a pas varié.

Voici, comme exemple, les résultats d'une expérience comprenant deux tubes à acide sulfurique :

Numéro du tube.	Nature de l'absorbant.	Gain.	Perte.
1 .....	Acide sulfurique.	2,56625	0
2 .....	Id.	0,0070	0
3 .....	Chaux sodée.	0,0030	0
4 .....	Ponce sulfurique.	0	0
5 .....	Acide phosphorique.	0	0
Masse de l'éther absorbé .....		2 <sup>g</sup> ,5762	

Comme on le voit, l'éther est absorbé presque intégralement dans le premier tube à acide, du moins lorsque l'acide est neuf,

ce qui était le cas de l'expérience citée; il y a d'ailleurs intérêt à changer cet acide à chaque expérience, car celui qui a déjà été employé dégage de l'acide sulfureux, perturbation qu'il est convenable d'éviter.

J'ai dit qu'avec cet appareil on pouvait employer une méthode de répétition; toutefois, je me suis borné à l'employer une fois parce que, une expérience simple durant environ quatre heures, le dégagement d'acide sulfureux que j'ai signalé plus haut se produit déjà à la fin de la seconde expérience, et je crois qu'il est prudent de l'éviter, malgré la présence du tube à chaux sodée.

Voici la marche de l'opération :

Je porte le bain-marie dans lequel la chaudière est placée à la température à laquelle je veux opérer, et l'y maintiens aussi exactement que possible pendant une heure; en général les variations n'ont pas dépassé  $\frac{1}{20}$  de degré. Pendant ce temps, à l'aide du tube Q, je fais le vide dans la chaudière, de telle sorte que la pression de l'air resté ne soit plus qu'environ 1<sup>mm</sup> de mercure; ceci fait, je ferme le robinet R' et j'ouvre R progressivement. Je laisse la chaudière en communication avec le producteur de vapeur B environ une heure. Je ferme ensuite le robinet R et, ouvrant R', je fais, à l'aide de la machine Carré, le vide très lentement à travers les tubes absorbants. Lorsque la pression n'est plus que 3<sup>cm</sup>,5 de mercure, j'interromps par le jeu des robinets la communication de l'appareil avec la pompe, et je laisse rentrer très lentement de l'air purifié à travers les tubes T'. L'équilibre établi avec l'atmosphère, je fais de nouveau le vide, toujours à 3<sup>cm</sup>,5, puis je laisse rentrer de l'air, et ainsi de suite; dans les expériences que j'ai faites, il y a eu au moins quatre rentrées d'air, et par conséquent le vide a été fait cinq fois.

La quantité de vapeur laissée ainsi dans la chaudière est négligeable. Si, en effet, on admet que l'on puisse, dans un calcul approché, appliquer à la vapeur et à l'air la loi de Mariotte et la loi du mélange des gaz, les poids successifs de vapeur  $\pi, \pi_1, \pi_2, \dots$  contenus dans la chaudière seront proportionnels aux pressions successives  $h, h_1, h_2, \dots$  de cette vapeur. Le rapport de l'une de ces pressions à la précédente étant le rapport à la pression atmosphérique de la pression restant dans l'appareil lorsque l'on in-

terrompt la communication avec la pompe, c'est-à-dire  $\frac{3,5}{76}$  ou environ  $\frac{1}{20}$ , on aura

$$\frac{\pi_1}{\pi} = \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{\pi_3}{\pi_2} = \frac{\pi_4}{\pi_3} = \frac{1}{20} \quad \text{et} \quad \frac{\pi_4}{\pi} = \left(\frac{1}{20}\right)^4 = \frac{1}{160000},$$

quantité absolument négligeable.

Le jaugeage de cet appareil a été effectué de deux manières : 1° par un jaugeage à l'eau distillée effectué à 30°; 2° par un jaugeage à l'acide carbonique privé d'air. L'opération consiste simplement à effectuer sur de l'acide carbonique une opération analogue à celle que j'ai décrite pour une vapeur saturée.

La valeur moyenne trouvée a été :

Pour un premier groupe de mesures de densités de vapeur . . . . 1136<sup>cc</sup>,90  
 Pour un second » » » » . . . . . 1136<sup>cc</sup>,09

l'appareil ayant été resserré entre les deux séries de mesures.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour le volume spécifique de la vapeur saturée d'éther, en opérant de 27° à 35° :

Température.	Volume spécifique <i>u'</i> .	Observations.
27,66.....	441,3	»
28,60.....	423,9	»
29,375.....	410,4	»
29,72.....	405,1	»
30,02.....	399,9	Expérience double.
31,50.....	377,2	»
34,12.....	351,2	»

En rapprochant ces nombres de ceux que j'avais obtenus avec la première méthode, j'ai constaté une concordance complète. Par exemple, les deux expériences faites, l'une à 30° (première méthode), l'autre à 30°,02 (deuxième méthode), donnent, l'une 400<sup>cc</sup>, l'autre 399<sup>cc</sup>,9, comme valeur du volume.

Cette concordance donne la certitude presque absolue que les deux méthodes ne comportent pas d'erreurs systématiques, car les appareils sont bien différents. La vapeur se trouve dans l'un en présence d'une paroi de verre; dans l'autre, elle n'est en contact qu'avec de l'or. S'il y avait eu une action sensible de la part

des parois, il est plus que probable qu'elle eût varié avec la nature même de ces parois. C'est là une justification des plus importantes des deux procédés; elle m'a permis de considérer les nombres trouvés comme exacts et de les appliquer au calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur.

En calculant à l'aide de la méthode des moindres carrés les coefficients d'une formule empirique de la forme

$$u' = A + B\tau + C\tau^2,$$

où  $\tau$  est l'excès de la température considérée sur 30°, j'ai trouvé :

$$u' = 400,42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2.$$

Voici un Tableau comparatif des nombres résultant de l'expérience et du calcul. Les nombres en caractères gras ont été obtenus par la première méthode :

Température.	Trouvé.	Calculé.	Différence.
<b>28,40</b> .....	<b>426,20</b>	426,08	+0,1
28,60 .....	423,90	423,51	+0,4
29,375 .....	410,40	410,48	-0,1
22,720 .....	405,10	404,87	+0,2
<b>30,00</b> .....	<b>400,00</b>	400,42	-0,4
30,02 .....	399,9	400,11	-0,2
31,50 .....	377,20	377,02	+0,2
<b>31,70</b> .....	<b>375,10</b>	375,22	-0,1
<b>31,90</b> .....	<b>373,0</b>	372,56	+0,4

L'erreur moyenne est 0,28.

## CHAPITRE II.

### DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

En appliquant à un mélange d'un liquide et de sa vapeur le principe de l'équivalence et le principe de Carnot, on obtient une relation que l'on peut déduire d'ailleurs de l'équation de Thomson : c'est

$$\frac{dT}{dt} L = \frac{1}{E} T(u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

Cette relation contient une variable indépendante  $t$ , la température centigrade; quatre quantités, fonctions de cette variable,

spécifiques du corps auquel on applique la relation :  $L$  la chaleur de vaporisation,  $u'$  et  $u$  les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide,  $p$  la pression; la température absolue  $T$ , et une constante  $E$ , l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si l'on suppose  $T$  représenté par l'expression  $(273 + t)$ ,  $\frac{dT}{dt}$  devenant l'unité, et que, considérant une valeur particulière de  $t$ , on introduise dans la relation le système des valeurs correspondantes de  $L$ ,  $u'$ ,  $u$  et  $\frac{dp}{dt}$ , elle ne contiendra plus d'inconnue que  $E$  et pourra être regardée comme une équation permettant de déterminer cette quantité.

Pour un certain nombre de corps et, en particulier, pour l'eau, l'éther et le sulfure de carbone,  $L$  et  $\frac{dp}{dt}$  ont été mesurés à différentes températures par Regnault et représentés empiriquement par des formules :  $u$  a été déterminé par d'autres expérimentateurs; enfin, j'ai mesuré  $u'$  pour ces corps à quelques températures; je pouvais donc calculer  $E$ .

Voici quelques résultats :

Nature du liquide.	Température.	Équivalent mécanique de la chaleur.	Moyennes.
Eau .....	68,20	424,6	423,95
	88,60	423,3	
	98,10	424,1	
	99,60	423,9	
	101,50	423,9	
Éther.....	57,90	424,2	424,07
	85,50	424,0	
	110,50	424,0	
Sulfure de carbone ....	84,60	424,5	424,50

La concordance entre les divers nombres de ce Tableau est aussi satisfaisante que possible, si l'on songe qu'ils proviennent de données numériques obtenues par trois expérimentateurs sur des échantillons différents des corps, et que la présence d'impuretés, souvent difficiles à faire disparaître, échappant même aux réactifs chimiques, peut modifier profondément les propriétés physiques d'un corps.

Pour éviter cette cause d'erreur, je me suis proposé de déter-

miner sur un même échantillon du corps les quatre quantités  $u$ ,  $\frac{dp}{dt}$ ,  $L$  et  $u'$ , entrant dans la relation précédente. Cherchant à obtenir la valeur la plus approchée possible de l'équivalent mécanique de la chaleur, je devais me placer dans les conditions expérimentales les meilleures pour diminuer, autant que je le pouvais, les erreurs commises dans la détermination de ces quantités. Il m'a semblé qu'aux environs de 30° il serait relativement facile de faire ces mesures sur l'éther; de plus, ce corps s'obtient et se conserve assez facilement pur; j'ai donc choisi l'éther à 30° et cherché à obtenir aussi exactement que possible la valeur des quatre constantes spécifiques  $u$ ,  $\frac{dp}{dt}$ ,  $L$  et  $u'$ , en opérant sur un seul échantillon de ce corps.

L'éther employé pour cet ensemble de mesures était de l'éther pur, rectifié à différentes reprises et laissé pendant plusieurs mois en contact avec du sodium.

#### Mesure du volume spécifique de l'éther liquide.

La méthode que j'ai employée est la méthode du thermomètre à tige.

Je ne donnerai que les résultats.

Les deux valeurs 0,7035 et 0,7025 ont été trouvées pour la densité  $d$  de l'éther à 30°; la moyenne est 0,7030, l'erreur moyenne étant 0,0005.

La valeur 0,7038, trouvée par Isidore Pierre, leur est un peu supérieure, sans cependant s'en écarter beaucoup.

Le volume spécifique  $u$  est  $\frac{1}{d} = \frac{1}{0,703} = 1^{\text{cc}},422$ , et l'erreur moyenne

$$\delta u = \frac{\delta d}{d^2} = 0,001,$$

le coefficient de dilatation que j'ai trouvé égal à 0,0017524 est intermédiaire entre les nombres donnés par Isidore Pierre, Kopp et M. Hirn.

La valeur prise pour  $u$  est

$$u = 1^{\text{cc}},422 + 0,00247\tau,$$

avec une erreur moyenne de 0,001.

Mesure de  $\frac{dp}{dt}$ .

Deux méthodes ont servi à la mesure de  $\frac{dp}{dt}$  : 1° celle qui consiste à mesurer la tension de vapeur  $p$  à différentes températures, à représenter empiriquement la valeur de  $p$  par une formule, et à en déduire le premier coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$ ; 2° une méthode particulière permettant d'aborder directement la détermination de  $\frac{dp}{dt}$ ; elle sera décrite en second lieu.

*Première méthode.* — J'ai mesuré  $p$  à des températures variant de  $\frac{5}{10}$  de degré, de 26°, 41 à 32, 21 par la méthode de l'ébullition. Trois groupes de mesures ont été effectués.

Pour interpréter les résultats, j'ai posé

$$p = A + B\tau + C\tau^2,$$

et calculé A, B, C par la méthode des moindres carrés à l'aide de chacun des trois groupes de mesures effectuées.

J'ai trouvé ainsi :

	A.	B.	C.
Premier groupe . . . . .	63,722 <sup>cm</sup>	2,3593	0,04
Deuxième groupe . . . .	63,684	2,3599	0,04
Troisième groupe . . . .	»	2,3587	0,04
Moyenne . . . . .	»	2,3593	0,04

L'erreur moyenne sur B a été trouvée égale à 0,0005. Les valeurs indiquées par Regnault sont

$$A = 63,5035, \quad B = 2,3548.$$

L'écart sur la valeur de B est, on le voit, très faible.

*Deuxième méthode.* — Cette méthode permet de déterminer séparément les deux termes du rapport  $\frac{dp}{dt}$ . Imaginons que l'on cherche à mesurer la tension de vapeur de l'éther à 30° avec l'appareil décrit dans l'exposé de la première méthode, et qu'il existe dans l'appareil une lente rentrée d'air, on verra graduellement la

pression augmenter et la température s'élever, de telle sorte que ces deux quantités seront fonctions du temps.

Considérant un intervalle de temps infiniment petit  $d\theta$ , on pourra écrire

$$\begin{aligned} dp &= k d\theta, \\ dt &= k' d\theta, \end{aligned}$$

$k$  et  $k'$  étant les vitesses  $\frac{dp}{d\theta}$  et  $\frac{dt}{d\theta}$  de variation de la pression et de la température. Comme  $t$  n'est fonction que de  $p$ ,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{k'}.$$

Si l'expérience montre que ces vitesses varient très lentement, on pourra, au lieu de variations infiniment petites, considérer des variations finies, mais très petites, c'est-à-dire écrire

$$(1) \quad \Delta p = k \Delta\theta, \quad \Delta t = k' \Delta\theta,$$

et le rapport  $\frac{k}{k'}$  pourra être mesuré directement. Soit  $\theta_1$  le temps nécessaire pour que la pression augmente de  $0^{\text{cm}},1$ ;  $\theta_2$  celui qui correspond à une élévation de température de  $0^{\circ},1$ ; on aura

$$0,1 = k\theta_1, \quad 0,1 = k'\theta_2,$$

d'où

$$k\theta_1 = k'\theta_2$$

et

$$\frac{k}{k'} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{dp}{dt};$$

on n'a donc à mesurer que le rapport de deux temps, quantité indépendante de la marche du chronomètre employé.

La rentrée de l'air dans l'appareil que j'ai employé se faisait par un tube capillaire, très fin. J'ai d'abord cherché comment variaient les coefficients  $k$  et  $k'$ , c'est-à-dire  $\frac{1}{\theta_1}$  et  $\frac{1}{\theta_2}$  pour des intervalles de temps successifs, et je me suis convaincu qu'on peut, en toute rigueur, considérer  $k$  et  $k'$  comme constants et appliquer les équations (1) pour des variations considérables de pression.

Voici les résultats d'une expérience :

Manomètre (millim.)....	65	64	63	62	61	60	59	58	57
Temps (secondes).....	155	238	324	408	492	576	662	745	829
Différences.....	83	86	84	84	84	86	83	84	
Moyenne des différences.....	84,25								
Thermomètre (degrés)...	29,40	29,50	29,60	29,70	29,80				
Temps (secondes).....	315	518	708	904	1099				
Différences.....	197	196	196	195					
Moyenne des différences.....	196								
Température moyenne.....	29,60								

On voit que, pour des variations de  $\theta_1$  correspondant à une baisse maximum de 8<sup>mm</sup> du manomètre, je me suis trouvé dans les conditions indiquées ci-dessus.

Il suffit alors d'écrire qu'à 29°,60, température moyenne observée, on a (1)

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{196}{84,25}.$$

Les indications du manomètre sont instantanées, celles du thermomètre ne le sont pas; mais, la température variant avec régularité, il doit s'établir un régime permanent, dans lequel le retard de l'instrument est constant. De plus, on est maître de la valeur de ce retard constant; car, en diminuant la vitesse de rentrée de l'air dans l'appareil, on peut faire varier la température avec autant de lenteur qu'on le veut. Comme on n'a à constater que des variations de température, on n'aura pas à s'en préoccuper.

La méthode consiste alors à mesurer avec un chronomètre à pointage, ou tout autre appareil permettant d'enregistrer les temps, les durées nécessaires pour obtenir, d'une part, une augmentation de pression de 0<sup>cm</sup>,1 de mercure, et, de l'autre, une élévation de température de 0°,1; le quotient de ces deux temps donne  $\frac{dp}{dt}$  exprimé en centimètres de mercure.

L'avantage de cette méthode est de n'obliger qu'à apprécier le moment où une colonne mercurielle affleure une division, par conséquent de dispenser de l'évaluation toujours délicate des

---

(1) Je ne parle pas des corrections ordinaires, qu'il faut en outre effectuer.

fractions de division; le thermomètre et le manomètre employés dans ces expériences étant gradués sur tige, cette constatation est facile. La précision est en quelque sorte illimitée; car, en diminuant la vitesse de rentrée de l'air, on augmente les temps à observer, c'est-à-dire les deux termes du rapport  $\frac{dp}{dt}$ .

Voici les résultats obtenus en opérant de 29° à 31° :

Température .....	29,01	29,51	29,61	29,91	30,11	30,21	31,01
$\frac{dp}{dt}$ (cent. de merc.).....	2,2770	2,3171	2,3252	2,3505	2,3677	2,3757	2,4422

Pour interpréter ces résultats, j'ai posé

$$\frac{dp}{dt} = B' + C'\tau,$$

et calculé B' et C' par la méthode des moindres carrés.

J'ai trouvé

$$B' = 2,3584,$$

$$C' = 0,0834.$$

Pour l'erreur moyenne des déterminations, on trouve

$$0,0005.$$

La valeur de C' est, comme elle doit être, le double de la valeur de C.

La valeur prise pour  $\frac{dp}{dt}$  est, en centimètres de mercure,

$$\frac{dp}{dt} = 2,3584 + 0,0834\tau$$

ou, en grammes par centimètre carré,

$$\frac{dp}{dt} = 32,0648 + 1,1359\tau \quad (\text{erreur moyenne } 0,007).$$

#### Mesure de la chaleur de vaporisation.

La méthode employée pour la mesure de la chaleur de vaporisation est une de celles que M. Berthelot a décrites dans son *Essai de Mécanique chimique*. Elle consiste à mesurer l'abaissement de température produit par l'évaporation sous l'action d'un courant gazeux, d'une quantité déterminée de liquide.

Cinq groupes d'expériences ont été faits à 30°.  
En introduisant  $\tau$  dans la formule

$$L = a + bt,$$

on a la relation

$$L = a' + b\tau \quad (a' = a + 30b).$$

Les valeurs de  $a'$  ainsi déterminées sont :

	$a'$ .	$b$ .
Premier groupe.....	91,18	-0,1285
Deuxième groupe.....	91,30	-0,1300
Troisième groupe.....	91,35	-0,1310
Quatrième groupe.....	91,49	-0,1290
Cinquième groupe.....	91,16	-0,1302

Le calcul fait a donné pour  $a'$  et  $b$  les valeurs

$$a' = 91,29, \quad b = -0,1297,$$

l'erreur moyenne étant 0,12.

La formule à laquelle je me suis arrêté est

$$(1) \quad L = 91,29 - 0,1297\tau.$$

Regnault indique

$$L = 94,00 - 0,07901t - 0,0008514t^2,$$

qui correspond, pour une formule en  $\tau$ , à

$$(2) \quad L = 91,395 - 0,13109\tau - 0,0008514\tau^2;$$

eu égard à la valeur de l'erreur moyenne 0,12, ces deux formules peuvent être considérées comme concordantes.

#### Mesure du volume spécifique de la vapeur saturée.

J'ai décrit dans le Chapitre I les deux méthodes employées, et donné les résultats; je me bornerai à rappeler la formule trouvée

$$u' = 400^{\circ},42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2,$$

avec une erreur moyenne de 0,28.

Valeur de E. — Il ne reste plus qu'à introduire dans la formule

$$E = \frac{T(u' - u) \frac{dp}{dt}}{L}$$

les résultats précédents pour obtenir la valeur de E, qui sera exprimée en grammes-centimètres, correspondant par conséquent à une petite calorie. Si l'on fait  $\tau = 0$  dans les formules précédentes,

$$E = \frac{303(400,42 - 1,42) 32,0648}{91,29} = 42463.$$

L'erreur moyenne sur la valeur de E est environ 0,5 : l'erreur probable serait par conséquent 0,34.

Si dans la relation on introduit les formules elles-mêmes qui représentent, en fonction de  $\tau$ ,  $u$ ,  $u'$ ,  $\frac{dp}{dt}$  et L, on obtient, pour représenter E, une fonction de  $\tau$

$$E = \frac{(303 + \tau)(400,42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2 - 1,42 - 0,0025\tau)(32,0648 + 1,1359\tau)}{91,29 - 0,1297\tau}.$$

J'ai calculé les valeurs de cette fonction pour quelques valeurs de  $\tau$  et constaté qu'elle varie très lentement.

Valeur de $\tau$ .	Valeur de E.
— 1,0 . . . . .	42429
— 0,2 . . . . .	42458
— 0,1 . . . . .	42461
0,0 . . . . .	42463
+ 0,1 . . . . .	42467
+ 0,2 . . . . .	42470
+ 1,0 . . . . .	42493

C'est là, je crois, une vérification importante du résultat final. Il est évident que l'on ne peut trouver pour E une quantité indépendante de  $\tau$ ; mais la variation est ici assez faible; car elle est sensiblement représentée par

$$E = 42463 + 30\tau.$$

De  $\tau = -0,2$  à  $\tau = 0,2$  elle n'est que de 12, alors que l'erreur probable d'une détermination est 34.

En résumé, la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur trouvée en dernier lieu, très voisine des nombres indiqués page 140, déduits des expériences sur l'eau, est, en kilogrammètres,

424,63,

avec une erreur probable de 0,34.

---