Description. — La poudre est enfermée dans un ballon B (fig. 265), qui est adapté, à l'aide d'un collier à gorge, à une garniture métallique à deux branches. L'une d'elles, t, est munie d'un robinet r qui permet de faire communiquer l'intérieur du ballon avec l'atmosphère; l'autre, t', relie le ballon, d'une

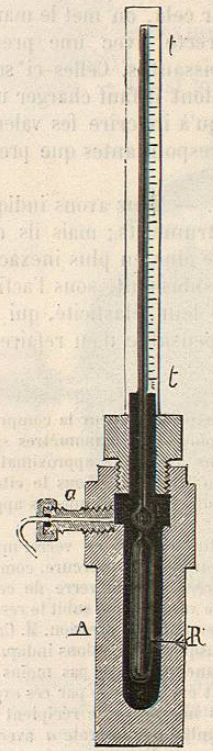

Fig. 264.

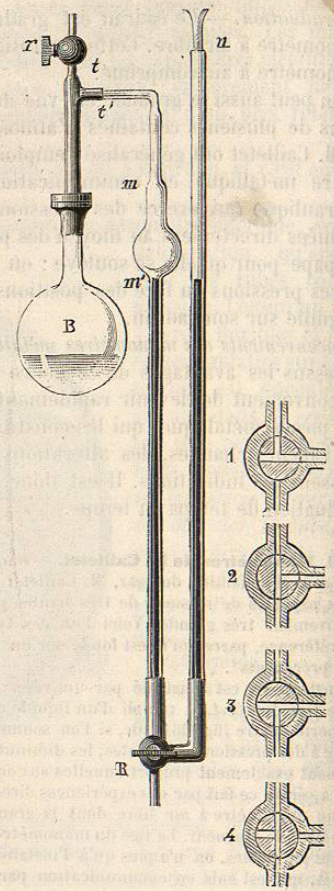

Fig. 265.

manière permanente, avec le tube en verre $m\,m'$ R n, qui est une espèce de manomètre à air libre. Les branches m et n sont réunies à l'aide d'une garniture métallique, munie d'un *robinet à trois voies.*

Ce robinet, qui a été imaginé par Regnault et qui se retrouve dans tous ses appareils, est d'un usage très commode. Suivant qu'on le tourne dans l'une des

positions 1, 2, 3, 4, on fait communiquer les deux branches m et n seulement entre elles, ou bien on les fait communiquer entre elles et avec l'extérieur, ou bien la branche n toute seule avec l'extérieur, ou bien la branche mm' toute seule avec l'extérieur (fig. 265, 1, 2, 3, 4).

Opération. — On se donne le poids p de la poudre et l'on détermine son volume u. — 1° Le corps étant introduit dans le ballon, on verse du mercure par la branche ouverte jusqu'à ce que les niveaux arrivent sur la ligne horizontale du trait de repère m'. On a alors confiné une certaine masse d'air, occupant, à la pression atmosphérique H du moment, un volume égal à $(V + v - u)$, V étant la capacité du ballon et du tube jusqu'au trait m et v la capacité du renflement mm'. — 2° On verse une nouvelle quantité de mercure jusqu'à élever le niveau en m : alors le niveau dans l'autre branche dépasse le repère m d'une hauteur h qui mesure l'excès de pression correspondant à la réduction de volume subie par la masse de gaz. Celle-ci occupe maintenant un volume $V - u$, à la pression $H + h$. En appliquant la loi de Mariotte, on a

$$[1] \qquad (V - u)(H + h) = (V + v - u)\,H.$$

C'est une équation du premier degré, d'où il est facile de tirer u, en fonction de H, h et du rapport $\frac{v}{V}$. Celui-ci se détermine en répétant la même opération *à blanc*, c'est-à-dire sans introduire de poudre dans le ballon, ce qui donne l'équation

$$V(H + h') = (V + v)\,H,$$

ou

$$[2] \qquad \left(H + h'\right) = \left(1 + \frac{v}{V}\right)H.$$

Connaissant p et u, on a immédiatement le poids spécifique D, par la formule $D = \frac{p}{u}$.

Remarque. — Cet appareil, malgré sa simplicité et son exactitude apparente, n'est plus employé, parce qu'on a constaté que *les corps pulvérulents absorbent des quantités de gaz plus ou moins grandes, suivant les pressions de ces gaz :* la loi de Mariotte ne peut donc plus s'appliquer dans ce cas. On détermine plus rigoureusement le volume d'un certain poids de poudre en évaluant le poids de mercure qu'elle déplace, après qu'on l'a préalablement purgée, dans le vide, des gaz qu'elle avait condensés (172, 3°).

CHAPITRE IV

EXPANSIBILITÉ DES GAZ

DIFFUSION ET DISSOLUTION.

241. **Mélange des gaz** ou **Diffusion.** — 1° *Définition du phénomène.* — Par suite de leur expansibilité, les gaz mis en contact, au

lieu de se séparer, comme les liquides, par ordre de densités, se mélangent d'eux-mêmes intimement, et restent indéfiniment mélangés, même quand ils n'exercent aucune action chimique réciproque. C'est en cela que consiste le phénomène de la *diffusion des gaz.*

Expérience de Berthollet. — Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par le chimiste français Berthollet, à l'aide d'une expérience célèbre. Il prit deux ballons de verre (fig. 266) munis chacun d'une douille à robinet qui permettait de les visser l'un sur l'autre; il les remplit de gaz bien desséchés, l'un d'hydrogène dont la densité est 0,0692, et l'autre d'acide carbonique dont la densité est 1,529, c'est-à-dire 22 fois plus grande; enfin il les plaça, le premier au-dessus du deuxième, dans les caves de l'Observatoire, pour les préserver de toute agitation et des variations de température. Les robinets ne furent ouverts qu'au bout d'un certain temps, afin de laisser préalablement les deux gaz se mettre en équilibre de température avec le milieu ambiant. Après une communication de plusieurs heures, les ballons furent séparés, et l'on trouva : 1° que *chacun d'eux contenait des proportions égales d'hydrogène et d'acide carbonique;* 2° que *la pression du mélange gazeux dans chaque ballon était égale à la pression initiale.*

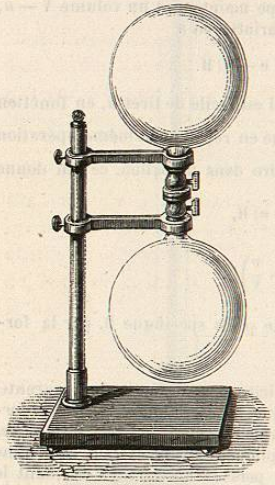

Fig. 266

En soumettant à la même épreuve tous les gaz qui n'ont pas entre eux d'action chimique, on obtient le même résultat. L'expérience fait voir, en outre, qu'*une fois mélangés, les gaz ne se séparent plus, quelle que soit la différence de leurs densités, et que plus celle-ci est grande, plus leur diffusion réciproque est prompte : c'est le gaz le plus pesant qui est le moins diffusible.* L'hydrogène, par exemple, se diffuse dans une direction descendante environ cinq fois plus vite que l'acide carbonique dans une direction ascendante.

242. **Lois du mélange des gaz.** — Tous ces faits généralisés sont renfermés dans les deux lois suivantes :

1° *Les gaz entre lesquels il n'y a pas d'action chimique se mélangent plus ou moins rapidement et d'une manière intime et permanente.*

2° La température restant constante, *la force élastique finale du mélange de plusieurs gaz est égale à la somme des forces élastiques qu'aurait chacun d'eux s'il occupait seul le volume total.*

Vérification. — Ces deux lois sont vérifiées par l'expérience même de Berthollet. Cela est évident pour la première loi. Quant à la deuxième, il suffit de remarquer que, la pression initiale de chaque gaz étant H sous le volume v d'un seul ballon, la pression finale qu'aurait chacun d'eux s'il occupait seul la capacité $2v$ des deux ballons, serait $\frac{H}{2}$: la somme de ces deux pressions est bien H, ainsi que Berthollet l'a constaté.

Vérification générale. — La deuxième loi peut se vérifier sous sa forme générale. Soient v, v', v'' les volumes de trois masses de gaz sans action chimique les uns sur les autres, f, f', f'' leurs tensions respectives, et V le volume du vase dans lequel on les mélange. Le premier gaz, passant du volume v au volume V, acquiert une élasticité x qui, d'après la loi de Mariotte, est égale à $\frac{fv}{V}$. De même la tension du second gaz devient $\frac{f'v'}{V}$, et celle du troisième $\frac{f''v''}{V}$. En représentant par F la somme de ces trois forces élastiques, on a

$$[1] \qquad F = \frac{fv + f'v' + f''v''}{V};$$

telle doit donc être aussi, d'après la deuxième loi, la force élastique du mélange. Or faisons passer les trois gaz sous une cloche graduée pleine de mercure, assez grande pour qu'ils ne la remplissent pas tout à fait; en représentant par h la hauteur du mercure qui reste encore dans la cloche après l'introduction des gaz, et par H la hauteur barométrique au moment de l'expérience, $H - h$ sera la tension du mélange sous la cloche. Or, *la température restant constante,* on observe toujours que la valeur de $H - h$ est la même que celle de F obtenue par la formule [1] ci-dessus, ce qui vérifie la loi.

Dans le cas où $f = f' = f''$ et où $V = v + v' + v''$, on a

$$F = \frac{f(v + v' + v'')}{v + v' + v''} = f,$$

c'est-à-dire que la pression du mélange est la même que celle des gaz avant d'être mélangés; c'est ce qui avait lieu dans l'expérience de Berthollet.

Autre expression analytique de la seconde loi. — En chassant le dénominateur dans l'équation [1], elle devient

$$[2] \qquad FV = fv + f'v' + f''v'' = \Sigma\,(fv).$$

Sous cette forme, qui est la plus commode pour les applications de calcul, cette loi rappelle la loi de Mariotte, dont elle est une conséquence. Elle ne s'applique d'ailleurs au mélange de plusieurs gaz que *dans les limites de pression* où la loi de Mariotte s'appliquerait à chacun d'eux.

Remarque. — La diffusion des gaz contribue puissamment à entretenir la pureté de l'air dans l'atmosphère et dans nos habitations, en dispersant au loin les gaz nuisibles à l'économie animale.

243. **Dissolution ou Absorption des gaz par les liquides.** — *Définition du phénomène.* — L'eau et plusieurs liquides sont doués de la propriété de se laisser pénétrer par les gaz : c'est en cela que consiste le phénomène de la *dissolution*. Mais, dans les mêmes conditions de température et de pression, un même liquide n'absorbe pas des quantités égales des divers gaz. Ainsi, à la température moyenne de 10° et sous la pression de $0^m,76$, l'eau dissout environ 25 millièmes de son volume d'azote, 46 millièmes du même volume d'oxygène, un volume égal au sien d'acide carbonique, et 670 fois son volume de gaz ammoniac. Le mercure paraît se refuser entièrement à la pénétration des gaz : on se rappelle que c'est l'une des raisons qui l'ont fait choisir pour liquide barométrique.

Lois de la dissolution. — Les lois de la dissolution des gaz dans les liquides (sans action chimique sur eux) ont été découvertes et énoncées depuis longtemps par Henry (de Manchester) et par Dalton; elles ont été vérifiées plus récemment et précisées par Bunsen[1].

1° Loi de Henry. — *Lorsqu'un gaz est en contact avec un liquide qui le dissout, il s'établit un rapport constant, pour une même température, entre le volume du gaz dissous, mesuré à la pression finale de l'atmosphère gazeuse, et le volume du dissolvant.*

Coefficient de solubilité. — Ce rapport constant (c'est-à-dire indépendant de la pression finale), pour un même liquide et un même gaz, est appelé *coefficient d'absorption* ou *de solubilité*, quand il est mesuré à la température de 0°.

Soient V_0 le volume du dissolvant, c le coefficient de solubilité du gaz : le volume de gaz u qui sera dissous à 0_0 est $u = cV_0$, évalué à la pression H que le gaz exerce sur le dissolvant après sa saturation. Si l'on veut avoir le poids du gaz dissous, il faut multiplier son volume par son poids spécifique : on a vu que le poids spécifique d'un gaz est proportionnel à sa pression. Si donc on appelle D le poids spécifique normal du gaz dissous (c'est-à-dire à la température zéro et sous la pression normale 760 millimètres), son poids spécifique à la pression H sera $\frac{DH}{760}$. Le poids du gaz dissous sera donc donné par la formule

$$p = V_0 c D \frac{H}{760};$$

1. Puis par Kanikoff et Louguinine.

pour une autre pression finale H', on aurait

$$p' = c V_0 D \frac{H'}{760}; \quad \text{d'où} \quad \frac{p'}{p} = \frac{H'}{H},$$

c'est-à-dire que le poids varie proportionnellement à la pression finale. De là ce nouvel énoncé de la première loi de solubilité :

A une même température, les poids d'un gaz, dissous par un même volume de liquide, sont proportionnels aux pressions finales.

2° Loi de Dalton. — *Lorsqu'un mélange de plusieurs gaz est en contact avec un dissolvant, chacun des gaz s'y dissout comme s'il occupait seul le volume du mélange.*

Quant à la pression finale, relative à chacun des gaz, *c'est la pression que possède ce gaz dans le mélange gazeux non dissous.*

Considérons, par exemple, le cas de l'air atmosphérique. L'oxygène n'en formant sensiblement que $\frac{1}{5}$, en volume, l'eau, dans les conditions ordinaires, absorbe la même quantité d'oxygène que si l'atmosphère était tout entière formée de ce gaz, sous une pression égale à $\frac{1}{5}$ de la pression atmosphérique.

244. **Étude expérimentale de la solubilité.** — 1° Il y a deux cas à considérer dans le phénomène de la dissolution des gaz : celui où l'atmosphère gazeuse est illimitée, et alors la pression finale du gaz dissous est égale à la pression initiale; celui où l'atmosphère gazeuse est limitée, et alors la pression finale H est différente de la pression initiale H_0.

Le premier cas est celui de l'air atmosphérique, qui se dissout dans tous les liquides qui sont à la surface de la terre et les sature de ses éléments gazeux, proportionnellement à leurs coefficients de solubilité et à la pression atmosphérique du moment. Le second cas est le seul qu'on puisse réaliser par l'expérience : c'est celui qui sert à étudier le phénomène de la dissolution.

Il y a une relation simple entre H_0, H, V, et U, volume occupé par le gaz non dissous. Elle se déduit de la loi de Mariotte. En effet, avant la dissolution, la masse gazeuse occupait le volume U, à la pression initiale H_0; après la dissolution, elle occupe le volume U au-dessus du liquide, plus le volume cV à l'intérieur du liquide, ces volumes étant évalués à la pression finale H. On a donc

$$UH_0 = (U + cV)\,H.$$

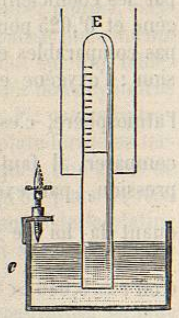

Fig. 267.

Cette équation permet de calculer c dans des conditions déterminées de température et de pression. Tel est le principe de la méthode que Bunsen a employée à l'aide de l'*absorptiomètre* (fig. 267). Cet appareil peut se réduire, schématiquement, à une éprouvette à gaz graduée, disposée sur une cuve à mercure, de manière qu'on puisse y introduire d'abord le gaz à dissoudre, puis le dissolvant, et qu'on puisse évaluer avec précision les volumes de l'un et de l'autre, et les pressions, au commencement et à la fin de l'expérience. La partie supérieure de l'éprouvette est entourée d'un manchon que l'on peut remplir d'eau à une température déterminée et constante. En appliquant l'équation ci-dessus, dont

tous les coefficients peuvent être mesurés, on obtient la valeur de c dans les circonstances où l'on s'est placé.

2° *Résultats.* — *a.* L'expérience prouve que la première loi ne peut être considérée comme exacte que pour les gaz très peu solubles et jusqu'à une pression de 3 atmosphères. Même au-dessous de cette limite, la loi n'est pas applicable aux gaz notablement solubles, tels que l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique et le gaz ammoniac; elle n'est même pas rigoureuse pour l'acide carbonique.

b. La loi de Dalton peut être considérée comme exacte dans les mêmes limites que la première.

c. Le coefficient de solubilité diminue quand la température s'élève, suivant une loi qui n'est pas simple. D'après Bunsen, cette loi peut s'exprimer par une formule à trois termes

$$c = A - Bt - Ct^2,$$

où A, B, C sont des constantes qui varient avec la nature du gaz. Il les a déterminées pour un grand nombre de gaz.

d. Le coefficient de l'hydrogène présente cette anomalie d'être sensiblement indépendant de la température entre 0° et 20°.

245. **Application des lois de la dissolution des gaz.** — *Quelle est la composition, en volume, de l'air dissous dans l'eau, sachant que, à la température moyenne de* 10°, *le coefficient d'absorption de l'oxygène est environ* 0,046 *et celui de l'azote* 0,025?

Appelons H la pression atmosphérique; l'air contenant, sur 100 parties en volume, environ 21 parties d'oxygène et 79 parties d'azote, la pression de l'oxygène, considéré seul, est $\frac{21\,H}{100}$, et celle de l'azote $\frac{79\,H}{100}$. Les volumes de ces deux gaz qui sont dissous par un litre d'eau exposé à l'air libre, sont respectivement représentés par les coefficients de solubilité : ce sera donc $0^l,046$ pour l'oxygène et $0^l,025$ pour l'azote; mais ces deux volumes gazeux ne sont pas comparables entre eux, car ils ne sont pas à la même pression : l'oxygène est évalué à la pression que ce gaz exerce dans l'atmosphère, c'est-à-dire à $\frac{21}{100}$ H et l'azote à $\frac{79}{100}$ H. Pour les comparer, il faut donc les ramener préalablement à la même pression, par exemple à la pression H. On aura, en appliquant la loi de Mariotte : pour l'oxygène $vH = 0{,}046 \times \frac{21}{100}$ H, d'où $v = 0{,}046 \times 0{,}21$ et pour l'azote $v'H = 0{,}025 \times \frac{72}{100}$ H, d'où $v' = 0{,}025 \times 0{,}72$, d'où enfin

$$\frac{v'}{v} = \frac{0{,}025 \times 0{,}79}{0{,}046 \times 0{,}21} = \frac{1975}{966} = 2{,}04.$$

On voit donc que la proportion en volumes de l'azote dissous à l'oxygène dissous est environ 2 dans l'air dissous, tandis qu'elle est environ 4 dans l'air atmosphérique : celui-ci est donc moins riche en oxygène que l'air dissous.

CHAPITRE V

APPLICATIONS DE L'EXPANSIBILITÉ DES GAZ

—

MACHINES PNEUMATIQUES.

246. **Machine pneumatique ordinaire.** — 1° *Définitions.* — On appelle *machines pneumatiques* des appareils qui permettent de *faire le vide* dans un espace clos, ou plutôt d'y *raréfier* l'air ou les gaz qui y sont contenus (car on ne peut réaliser le vide absolu). Le plus ancien de ces appareils est celui qu'on appelle *machine pneumatique ordinaire*, qui est restée la machine classique par excellence.

2° *Historique.* — La première idée de la machine ordinaire est due à Otto de Guericke, bourgmestre de Magdebourg. Il en construisit (en 1650) un modèle rudimentaire, à un seul corps de pompe, qui lui suffit pourtant pour réaliser son expérience célèbre des *hémisphères de Magdebourg*[1] (191).

3° *Description.* — a. *Plate-forme, corps de pompe, platine, récipient.* — La machine actuelle se compose d'une épaisse plate-forme de laiton VGL (fig. 268 et 269), fixée horizontalement sur une table. A l'une de ses extrémités sont solidement mastiqués deux cylindres de cristal, où se meuvent deux pistons de cuir P, P′: ces cylindres sont les *corps de pompe.* A l'autre extrémité, la plate-forme se termine par une *platine* V, sur laquelle est mastiquée une glace de verre dépolie et bien dressée. C'est là-dessus qu'on place le *récipient* R, dans lequel on doit faire le vide[2]. Au centre de la platine est une tubulure n, à pas de vis, sur laquelle on adapte à volonté

1. Les principaux perfectionnements apportés à la construction de cette machine furent imaginés par Boyle (en 1659), par Papin (en 1687); et les derniers sont dus à Sengueard (en 1685), puis à Smeaton (1751).

2. C'est Papin qui substitua à l'ancien ballon d'Otto de Guericke ce dispositif commode d'une cloche posée sur une platine.