cette évaporation continue qu'il se produirait, entre le métal incandescent et le liquide ne le mouillant pas, *une force répulsive d'autant plus intense que la température est plus élevée.*

Cette hypothèse s'accorde avec l'expérience suivante, faite par Perkins, en Angleterre. Un robinet ayant été posé sur un générateur de vapeur, au-dessous du niveau de l'eau, le liquide ne s'écoulait pas par le robinet lorsque les parois du générateur étaient portées à une très haute température, quoique la pression intérieure fût considérable; mais à une température moins élevée le liquide jaillissait avec force.

La figure 738 montre l'apparence d'un globule liquide à l'état sphéroïdal.

CHAPITRE IX

LIQUÉFACTION ET SOLIDIFICATION DES GAZ ET DES VAPEURS.

717. **Historique. — Différents procédés.** — Les gaz, n'étant que des vapeurs plus ou moins éloignées de leur point de saturation, sont, comme celles-ci, susceptibles d'être liquéfiés. Mais, comme ils sont très loin de leur point de liquéfaction, on ne peut les y ramener que par une pression ou un refroidissement plus ou moins considérable. Pour quelques-uns, la compression seule ou le refroidissement suffit ; pour la plupart, ces deux moyens doivent être employés simultanément.

Tube de Faraday. — Davy et Faraday les premiers liquéfièrent un grand nombre de gaz regardés jusqu'alors comme permanents. Leur procédé consistait à renfermer dans un tube de verre recourbé en siphon, appelé *tube de Faraday* (fig. 739), des substances qui, par leur réaction chimique, donnent naissance au gaz qu'il s'agit de comprimer ; de sorte que, ces substances étant contenues dans l'une des branches du siphon, le gaz, à mesure qu'il s'en dégage, vient se comprimer lui-même et se liquéfier dans l'autre branche, qui est plongée dans un mélange réfrigérant. Les deux physiciens liquéfièrent ainsi le chlore, l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque et l'acide carbonique.

Liquéfaction de l'acide carbonique. — Appareil de Thilorier. — L'acide carbonique peut être amené à l'état liquide simplement par une compression considérable. Cette liquéfaction ne doit donc s'opérer que dans des appareils spéciaux, présentant la plus grande solidité. Le premier appareil de ce genre fut imaginé par Thilorier. On peut considérer cet appareil comme un perfectionnement direct du tube de Faraday; le principe en est exactement le même. Nous ne le décrirons pas, malgré son ancienne célébrité, parce que, depuis les travaux plus récents, il n'a réellement plus qu'un intérêt historique [1].

L'acide carbonique liquéfié est un liquide très mobile, incolore et très volatil. La tension maximum des vapeurs qu'il émet à la température de 15° s'élève à 50 atmosphères.

Le froid produit par cette évaporation doit donc être considérable. Et, en effet, le refroidissement qui en résulte suffit pour amener la solidification d'une portion du liquide, lorsqu'on le

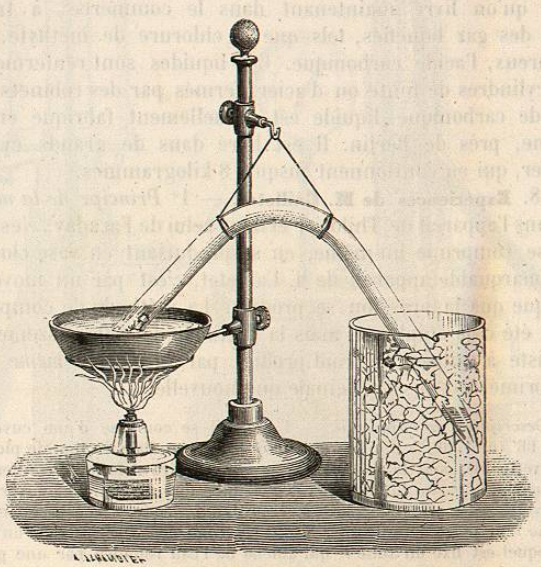

Fig. 739.

fait évaporer dans une boîte spéciale, imaginée par Faraday, mais notablement perfectionnée par M. Cailletet. L'acide solide se présente alors sous l'aspect de flocons blancs filamenteux qui ne se vaporisent à l'air que très lentement. On peut constater alors, à l'aide d'un thermomètre à alcool, que sa température est d'environ — 78°.

Expériences récentes. — Depuis Thilorier, plusieurs physiciens, entre autres Colladon, Natterer, Berthelot, Andrews, Melsens, se sont occupés de la liquéfaction et de la solidification des gaz ; mais six de ces corps (l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le bioxyde d'azote,

1. On en trouvera d'ailleurs la description dans tous les traités de chimie.

l'oxyde de carbone et l'hydrogène protocarboné) avaient résisté à toutes les tentatives, lorsque, à la fin de 1877, M. Cailletet, à Châtillon-sur-Seine, et M. Raoul Pictet, à Genève, sont parvenus simultanément, à l'aide d'appareils différents, à liquéfier les six gaz qu'on désignait sous le nom de *gaz permanents*. MM. Wroblewski et Olszewski ont obtenu ensuite, en 1883, des résultats encore meilleurs, à l'aide de l'appareil de M. Cailletet perfectionné.

Remarque. — Un des résultats pratiques les plus intéressants, c'est qu'on livre maintenant dans le commerce, à très bas prix, des gaz liquéfiés, tels que le chlorure de méthyle, l'acide sulfureux, l'acide carbonique. Ces liquides sont renfermés dans des cylindres de fonte ou d'acier, fermés par des robinets à vis. L'acide carbonique liquide est actuellement fabriqué en Allemagne, près de Berlin. Il est livré dans de grands cylindres d'acier, qui en contiennent jusqu'à 8 kilogrammes.

718. **Expériences de M. Cailletet.** — 1° *Principe de la méthode.* — Dans l'appareil de Thilorier et dans celui de Faraday, c'est le gaz qui se comprime lui-même, en se produisant en vase clos. Dans le remarquable appareil de M. Cailletet, c'est par un moyen mécanique que la pression se produit. La méthode de compression avait été déjà employée, mais la méthode de refroidissement, qui consiste à utiliser le froid produit par la *détente même* du gaz comprimé, est aussi originale que nouvelle.

2° *Description de l'appareil.* — L'appareil se compose d'une cuve en fer forgé BB′ (fig. 740), à moitié remplie de mercure. Dans ce liquide plonge une éprouvette TO, dont la partie supérieure, capillaire et fermée, contient le gaz à liquéfier; la partie inférieure est d'un plus fort diamètre et ouverte. Cette éprouvette est maintenue par un écrou *n*, dans lequel elle est scellée à la glu marine. Sur le côté de la cuve B est un second écrou *n′*, percé d'un conduit sur lequel est fixé un tube *t*, qui amène de l'eau refoulée par une pompe P. Les soupapes de celle-ci, l'une d'aspiration, l'autre de refoulement, sont placées sous les écrous S et S′. Un piston plongeur à vis, commandé par un volant X, sert à forcer la pression comme dans la presse hydraulique de Desgoffe, tandis qu'un robinet, manœuvré par un volant X′, permet de produire la détente du gaz comprimé. Enfin un manomètre *m*, fixé sur la caisse H, marque les pressions.

Pour remplir de gaz l'éprouvette TO, on la dispose horizontalement (fig. 741), et, l'extrémité O n'étant pas encore fermée, on fait arriver le gaz bien pur et bien desséché par un tuyau de caoutchouc *b*, appliqué à l'autre extrémité. Quand tout l'air est expulsé, on soude à la lampe l'extrémité O. On relève alors l'éprouvette verticalement et une gouttelette de mercure *a*, introduite d'avance, vient en fermer l'orifice intérieur. A cet état, on introduit l'éprouvette dans la cuve BB′, on serre fortement l'écrou *n* et on visse au-dessus un plateau Q, qui porte un manchon M, rempli d'eau froide ou d'un mélange réfrigérant. Pour arrêter les éclats de verre qui seraient projetés si l'éprouvette venait à éclater, on recouvre le tout d'une cloche de cristal C; de plus, on place sous celle-ci des matières desséchantes pour empêcher le dépôt de givre qui se produirait sur le manchon, quand il contient un mélange réfrigérant.

3° *Opération.* — L'appareil est maintenant prêt à fonctionner, et si l'on fait marcher la pompe hydraulique à l'aide du levier L, l'eau aspirée du vase V et refoulée par le tuyau *t* comprime le mercure dans la cuve et le fait monter

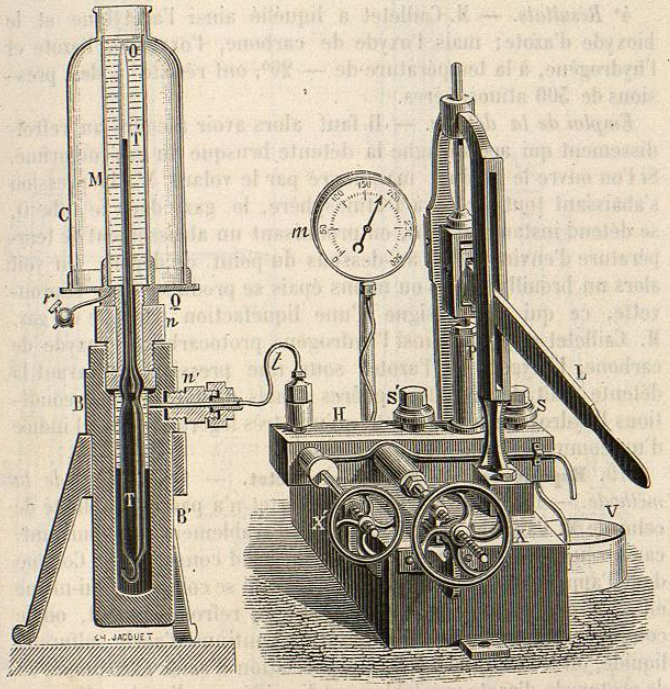

Fig. 740.

jusque dans la partie capillaire de l'éprouvette. La pression peut aller ainsi jusqu'à 400 *atmosphères*, puis jusqu'à 2500 si l'on fait manœuvrer le piston plongeur X.

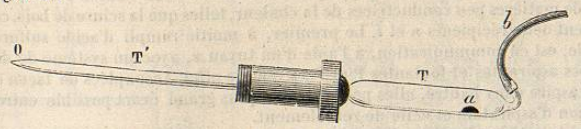

Fig. 741.

On ne remarque d'abord aucun changement dans l'état du gaz comprimé; mais à une certaine pression, — qui est différente suivant le gaz et la température, — on voit un dépôt liquide ruisseler sur la paroi intérieure de l'éprou-

vette et s'amasser sur le ménisque de mercure; à partir de ce moment le manomètre marque une pression constante, qui est la tension maximum du gaz liquéfié.

4° *Résultats.* — M. Cailletet a liquéfié ainsi l'acétylène et le bioxyde d'azote; mais l'oxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, à la température de — 29°, ont résisté à des pressions de 300 atmosphères.

Emploi de la détente. — Il faut alors avoir recours au refroidissement qui accompagne la détente brusque du gaz comprimé. Si l'on ouvre le robinet manœuvré par le volant X′, la pression s'abaissant tout à coup à 1 atmosphère, le gaz, dans le tube O, se détend instantanément, en produisant un abaissement de température d'environ 200° au-dessous du point de départ. On voit alors un brouillard plus ou moins épais se produire dans l'éprouvette, ce qui est le signe d'une liquéfaction partielle du gaz. M. Cailletet a liquéfié ainsi l'hydrogène protocarboné, l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'azote, sous une pression qui avant la détente était de 300 atmosphères; mais dans les mêmes conditions l'hydrogène n'a présenté qu'une très légère buée, seul indice d'un commencement de liquéfaction.

719. **Expériences de M. Raoul Pictet.** — 1° *Principe de la méthode.* — L'appareil de M. Raoul Pictet n'a pas la simplicité de celui de M. Cailletet, mais il est incomparablement plus puissant, car il réunit à d'énormes pressions un froid considérable. Comme dans l'appareil de Thilorier, c'est le gaz qui se comprime lui-même en se produisant en vase clos. Quant au refroidissement, on le commence à l'aide d'une vaporisation continue d'acide sulfureux liquide, on le continue par une vaporisation d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote préalablement liquéfiés par l'acide sulfureux, on l'achève enfin par la détente du gaz comprimé sur lequel on expérimente.

2° *Description de l'appareil.* — Les figures 742 et 743 représentent, en élévation et en plan, les détails de l'appareil de M. Pictet. Deux caisses U et V, remplies de matières peu conductrices de la chaleur, telles que la sciure de bois, contiennent deux récipients *n* et *i*. Le premier, à moitié rempli d'acide sulfureux liquide, est en communication, à l'aide d'un tuyau *x*, avec un système de deux pompes aspirantes et foulantes P et P′, à double effet. Accouplées de façon que l'une aspire dans l'autre, elles produisent le plus grand écart possible entre la pression d'aspiration et celle de refoulement.

L'acide sulfureux qui se vaporise en *n* est aspiré par la pompe P, puis refoulé dans P′ et de là, à l'aide du tuyau *y*, dans un condenseur cylindrique C, refroidi par un courant d'eau qui parcourt une série de tubes intérieurs de *g′* en *g*. L'acide s'y liquéfie de nouveau à une pression de 2 atmosphères, et retourne enfin par un tuyau *z* au récipient *n*, auquel il restitue, si les robinets *o* et *q* sont convenablement réglés, une quantité d'acide égale à celle qui a été

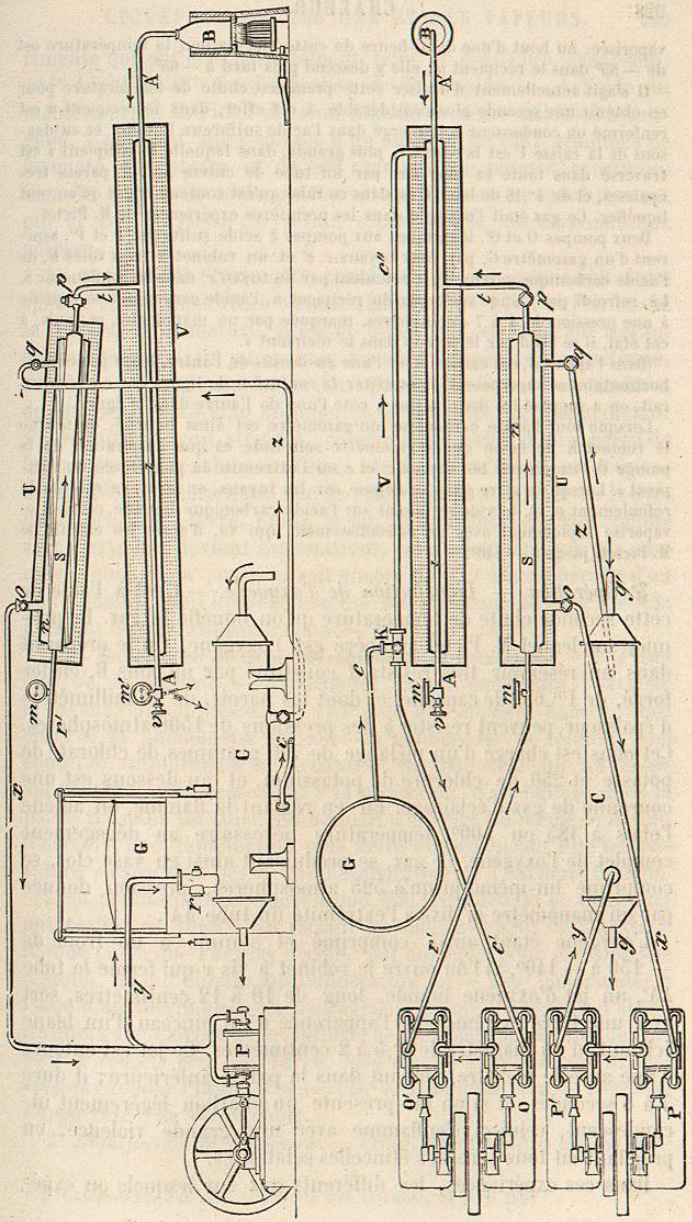

Fig. 742 et 743.

vaporisée. Au bout d'une demi-heure de cette circulation, la température est de — 55° dans le récipient *n*; elle y descend plus tard à — 65°.

Il s'agit actuellement d'utiliser cette première chute de température pour en obtenir une seconde plus considérable. A cet effet, dans le récipient *n* est renfermé un condenseur S immergé dans l'acide sulfureux liquide, et au-dessous de la caisse U est la caisse V, plus grande, dans laquelle le récipient *i* est traversé dans toute sa longueur par un tube de cuivre AA', à parois très épaisses, et de 4m,16 de long. C'est dans ce tube qu'est contenu le gaz qu'on veut liquéfier. Ce gaz était l'oxygène dans les premières expériences de M. Pictet.

Deux pompes O et O', identiques aux pompes à acide sulfureux P et P', aspirent d'un gazomètre G, par deux tuyaux *c*, *c'* et un robinet à trois voies K, de l'acide carbonique gazeux, et le refoulent par un tuyau *r'* dans le condenseur S. Là, refroidi par l'acide sulfureux du récipient *n*, l'acide carbonique se liquéfie à une pression de 4 à 7 atmosphères, marquée par un manomètre *m*; puis, à cet état, il se rend par le tuyau *t* dans le récipient *i*.

(Dans l'appareil, ces caisses étant l'une au-dessus de l'autre, leurs projections horizontales se superposent. Pour éviter la confusion de lignes qui en résulterait, on a supposé les deux caisses à côté l'une de l'autre dans la figure.)

Lorsque tout l'acide carbonique du gazomètre est ainsi liquéfié, on tourne le robinet K de façon que le gazomètre soit isolé et que l'aspiration de la pompe O s'exerce par les tuyaux *c'* et *c* sur l'extrémité la plus élevée du récipient *i*. Lorsqu'un givre épais se dépose sur les tuyaux, on ferme le robinet de refoulement *p*, et, le vide se faisant sur l'acide carbonique liquéfié, celui-ci se vaporise rapidement avec un refroidissement qui va, d'après les calculs de M. Pictet, jusqu'à — 140°.

3° *Opération. — Liquéfaction de l'oxygène.* — C'est à l'aide de cette seconde chute de température qu'on liquéfie le gaz. Le premier sur lequel M. Pictet ait opéré est l'oxygène. On le préparait dans un réservoir très résistant constitué par un obus B, en fer forgé, de 1lit,659 de capacité, et dont les parois, de 35 millimètres d'épaisseur, peuvent résister à des pressions de 1500 atmosphères. Cet obus est chargé d'un mélange de 700 grammes de chlorate de potasse et 250 de chlorure de potassium, et au-dessous est une couronne de gaz d'éclairage. En en règlant la flamme, on amène l'obus à 485 ou 500°, température nécessaire au dégagement complet de l'oxygène. Ce gaz, se produisant ainsi en vase clos, se comprime lui-même jusqu'à 525 atmosphères, pression donnée par un manomètre *m'* fixé à l'extrémité du tube AA'.

L'oxygène étant ainsi comprimé et soumis à un froid de — 130 à — 140°, si l'on ouvre le robinet à vis *v* qui ferme le tube AA', un jet d'oxygène liquide, long de 10 à 12 centimètres, sort avec une force extrême sous l'apparence d'un pinceau d'un blanc éclatant, d'un diamètre de 1c,5 à 2 centimètres. Ce jet est entouré d'une auréole bleuâtre, surtout dans la partie inférieure; il dure 3 à 4 secondes, et si on lui présente un charbon légèrement incandescent, celui-ci s'enflamme avec une grande violence, en projetant en tous sens des étincelles éclatantes.

Dans ces expériences, les différents gaz sur lesquels on expérimente doivent être parfaitement purs et desséchés avec soin.

4° *Liquéfaction et solidification de l'hydrogène.* — A l'aide du même appareil M. Pictet dit avoir liquéfié et même solidifié l'hydrogène. L'obus est alors chargé d'un mélange de 1261 grammes de formiate de potasse et de 500 grammes de potasse caustique. Chauffé à 225°, ce mélange fournit de l'hydrogène parfaitement pur et sec, et laisse un résidu solide et fixe de carbonate de potasse.

La pression de l'hydrogène ayant été poussée jusqu'à 650 atmosphères et la température s'étant abaissée à — 140°, si l'on ouvre le robinet de fermeture, il paraît qu'on voit, en éclairant à la lumière électrique, un jet opaque, d'un bleu d'acier très caractérisé, s'élancer avec violence. La portion opaque a environ 16 centimètres de longueur et 15 à 20 millimètres de diamètre. Au même instant se produit un bruit strident, comparable à celui d'une barre de fer rouge plongée dans de l'eau, et, simultanément, un crépitement très caractéristique sur le sol, rappelant le bruit de la grenaille projetée à terre. Enfin, le jet, au lieu d'être continu comme avec l'oxygène, devient intermittent, ne s'échappant que par saccades, quoique la pression soit encore de 370 atmosphères; d'où l'on conclut que l'hydrogène s'est solidifié dans le tube AA' à la pression de 650 atmosphères à — 140°

720. **Expérience de MM. Wroblewski et Olszewski.** — 1° *Principe de la méthode.* — M. Cailletet, ayant comprimé l'oxygène et l'ayant refroidi jusqu'à — 105° dans de l'éthylène liquéfié, avait observé le phénomène suivant: au moment de la détente, une ébullition tumultueuse se produit et persiste pendant un temps appréciable; elle ressemble à la projection d'un liquide dans la partie refroidie du tube. Il indiquait d'ailleurs lui-même le moyen d'obtenir une liquéfaction plus nette en produisant une température encore plus basse par l'évaporation de l'éthylène liquéfié.

C'est précisément ce moyen que MM. Wroblewski et Olszewski ont réalisé en 1883[1]. En faisant le vide au-dessus de l'éthylène liquide (ainsi que Faraday l'avait fait autrefois pour le protoxyde d'azote), ils ont obtenu une température de — 136° (déterminée à l'aide d'un thermomètre à hydrogène). Ils en essayèrent d'abord les effets sur l'alcool et le sulfure de carbone : *le sulfure de carbone se congèle vers — 116° et fond vers — 110°; l'alcool devient visqueux comme l'huile vers — 129° et se solidifie vers — 130° sous l'apparence d'un corps blanc.*

2° *Liquéfaction de l'oxygène.* — Enfin, ayant soumis les gaz per-

1 *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 16 avril 1883

manents à ces basses températures dans un appareil de Cailletet, disposé de manière à comprimer à quelques centaines d'atmosphères des quantités relativement considérables de gaz, ils ont liquéfié complètement et avec une grande facilité d'abord l'oxygène, puis l'azote et l'oxyde de carbone.

L'oxygène liquide est *incolore et transparent* comme l'acide carbonique. Il est très mobile et forme un ménisque très net. Le *point critique* de l'oxygène est plus bas que la température d'ébullition de l'éthylène sous la pression atmosphérique : c'est pourquoi M. Cailletet ne l'avait atteint qu'en joignant au froid dû à l'évaporation de l'éthylène le froid résultant de la détente.

3° *Liquéfaction de l'azote.* — L'azote s'est liquéfié moins aisément. Ayant été refroidi dans un tube en verre à — 136° et comprimé jusqu'à 150 atmosphères, il ne s'est pas liquéfié. Si alors on produit une *détente brusque*, on voit dans tout le tube une ébullition tumultueuse. Mais si l'on produit la détente *lentement* et si, en diminuant la pression, on ne descend pas au-dessous de 50 atmosphères, *l'azote se liquéfie complètement.*

Ce liquide est *incolore et transparent*, comme l'oxygène et comme l'acide carbonique. Il présente d'abord un ménisque bien distinct, mais il s'évapore si rapidement, qu'il ne reste à l'état statique des liquides stables que *pendant quelques secondes.* Il faudrait probablement le maintenir à une température inférieure à — 136° pour le conserver plus longtemps à l'état liquide.

4° *Liquéfaction de l'oxyde de carbone.* — Enfin l'oxyde de carbone a été liquéfié dans les mêmes conditions que l'azote. Le liquide était incolore, le ménisque était très visible (21 avril 1883).

721. **Point critique dans la liquéfaction des gaz.** — Avant les expériences de Natterer et d'Andrews, on admettait que, quelle que fût la température d'un gaz, il existait toujours une pression sous laquelle le gaz se liquéfiait; le tout était d'atteindre cette pression. Or les expériences des deux physiciens ci-dessus, puis celles de M. Cailletet et celles de M. Pictet, ont conduit à cette conclusion que, pour tout gaz comprimé, *il y a une limite de température au-dessus de laquelle toute liquéfaction devient impossible, quelle que soit la compression.* C'est à cette température limite que M. Andrews a donné le nom de *point critique.*

Ainsi, pour liquéfier l'acide carbonique, M. Andrews a prouvé qu'il faut employer des pressions croissantes jusqu'à 78 atmosphères, quand la température s'élève jusqu'à 31°. A partir de cette limite, le phénomène change : on voit bien encore une diminution de volume et l'on remarque *des stries ondoyantes et mouvantes,* comme dans un mélange de deux liquides de densités différentes ; *mais il n'y a plus de liquéfaction, quelle que soit la pression employée.* Cette température de 31° est le *point critique* de l'acide carbonique.

De même le protoxyde d'azote, qui, aux températures de 0°, 15 et 25°, se liquéfie aux pressions de 32, 60 et 70 atmosphères, *cesse de se liquéfier* même sous 300 atmosphères, *lorsque la température dépasse* 30°. Le point critique du protoxyde d'azote est donc entre 30 et 31°, et la pression est alors de 88 atmosphères. Pour le bioxyde d'azote, le point critique est entre — 11 et + 3°, et la pression correspondante est de 370 atmosphères.

722. **Explication du point critique.** — 1° *Hypothèse de M. Pictet.* — M. Pictet, dans son mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène, essaye d'expliquer le point critique en admettant que la loi de Mariotte est rigoureuse *tant que l'écart moyen entre les molécules gazeuses est plus grand que l'amplitude d'oscillation calorifique qui correspond à la température du gaz.* Lorsque l'écart devient égal à cette amplitude, quelque pression que l'on exerce, la liquéfaction devient impossible, les vibrations calorifiques s'effectuant avec une intensité qu'aucune force ne peut vaincre, et on arrive ainsi à rencontrer, dans la compression des gaz, des résistances aussi grandes que dans celles des solides ou des liquides.

2° *Théorie de Jamin.* — L'hypothèse de M. Pictet fait concevoir l'anomalie du point critique, mais ne l'explique nullement. Jamin supprima cette anomalie, en faisant rentrer le fait expérimental du *point critique* dans la loi générale de vaporisation.

D'après lui, cette loi n'est pas, comme on l'a dit, brusquement interrompue par l'existence du point critique, car celui-ci n'est pas autre chose que « *la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité* ». Il développe et justifie cette définition en interprétant d'une manière toute nouvelle les anciennes expériences bien connues de Cagniard de Latour, de Thilorier et de Drion [1].

« On a rempli, jusqu'à la moitié ou aux deux tiers, un tube de verre épais avec de l'eau, sous la seule pression de sa vapeur ; on a fermé le tube à la lampe d'émailleur et on a chauffé jusqu'à 300° ou 400°. D'après les lois connues, la quantité de vapeur superposée au liquide augmente très rapidement, et sa densité croît dans le même rapport, au delà de toute limite. D'autre part, la portion demeurée liquide éprouve une dilatation croissante *qui finit par dépasser celle des gaz* (expériences de Thilorier). Il est clair que, par l'effet de ces variations inverses de densité, on finit par atteindre *une température limite* où *liquide et vapeur ont la même densité.*

« A ce moment, ils ne sont plus séparés ; la vapeur ne se réfugie pas dans le haut, le liquide ne tombe pas dans le bas. On voit tout d'abord le ménisque disparaître, et la surface de séparation cesser d'être distincte (expériences de Drion), puis la masse entière se mêler avec des stries ondoyantes et mouvantes, qui accusent un mélange de densités différentes, et enfin le tout prendre un état homogène *qu'on suppose être gazeux ;* c'est à ce moment qu'on a atteint *le point critique*, c'est-à-dire *la température où le liquide et sa vapeur saturée ont la même densité.*

« Mais la loi générale de la vaporisation n'en est pas pour cela brusquement interrompue. Le liquide continue d'être à son point d'ébullition et d'avoir sa tension maximum ; s'il n'est plus visible, c'est qu'il est mêlé à un gaz dans lequel il nage, à cause de l'égalisation des densités ; et, quand la température continue de s'élever, la tension continue de s'accroître, *en restant maximum jusqu'à l'entière volatilisation* du liquide ; après quoi, — mais après seulement, — l'espace cesse d'être *saturé* et la pression d'être *limitée :* il n'y a plus qu'une vapeur sèche, qu'un gaz éloigné de son point de liquéfaction. »

3° *Vérification de la théorie de Jamin. — Expériences de MM. Cailletet et Mathias* [2]. — L'hypothèse de Jamin semble vérifiée par des recherches entreprises récemment sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs sa-

1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 21 mai 1883.
2. *Ibidem*, 5 juin 1886.

turées. MM. L. Cailletet et Mathias ont étudié tout d'abord le protoxyde d'azote, l'éthylène et l'acide carbonique. Leurs expériences démontrent qu'au *point critique* la densité du *liquide est égale* à celle de *sa vapeur*.

Ils ont même déduit de cette loi expérimentale un moyen pratique de déterminer *graphiquement* la densité au point critique, quand on connaît la température critique. Ils ont trouvé ainsi

pour l'acide carbonique	0,46
pour le protoxyde d'azote	0,41
pour l'éthylène	0,22

CHAPITRE X

DENSITÉS DES VAPEURS. — MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS.

DENSITÉS DES VAPEURS.

723. **Définition. — Méthodes de détermination.** — On appelle *densité d'une vapeur* le rapport qui existe entre le poids d'un certain volume de cette vapeur et celui d'un même volume d'air, pris à la même température et sous la même pression.

Deux méthodes principales sont employées pour déterminer les densités des vapeurs : la première, due à Gay-Lussac, est applicable aux liquides qui entrent en ébullition au-dessous de 100° ou un peu au-dessus; la seconde, due à M. Dumas, permet d'opérer à des températures qui peuvent aller jusqu'à 360° environ.

Elles sont fondées, l'une et l'autre, sur l'application de la formule

$$P = V \,.\, 1^{gr},293 \times D \,.\, \frac{F}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t},$$

qui donne le poids P d'un volume V de vapeur, dont la densité est D, la température t et la force élastique F (729, III, [2]). Dans la première méthode, *on se donne d'avance* P, *on mesure* V *et* F *par l'expérience*, et *l'on calcule* D *par la formule*. Dans la deuxième méthode, *on se donne d'avance* V *et* F, *on mesure* P *par l'expérience et l'on calcule* D *par la formule*.

724. **Méthode de Gay-Lussac.** — *Description de l'appareil.* — Il se compose d'une marmite de fonte remplie de mercure (fig. 744), dans lequel plonge un manchon de verre M. Celui-ci est plein d'eau ou d'huile, dont la température est indiquée par un

thermomètre T. Dans l'intérieur du manchon est une cloche C graduée en litres et en fractions de litre.

Opération. — On introduit le liquide à vaporiser dans une petite ampoule de verre comme celle qui est représentée en A, à gauche de la figure ; fermant ensuite cette ampoule à la lampe, on la pèse, et en retranchant du poids obtenu celui de l'ampoule quand elle était vide, on a le poids du liquide introduit : c'est le coefficient P de la formule. Ayant rempli la cloche C de mercure, on y fait passer l'ampoule et on chauffe graduellement jusqu'à ce que l'eau du manchon atteigne une température supérieure de quelques degrés au point d'ébullition du liquide. L'ampoule éclate alors par suite de la vaporisation du liquide qu'elle contient, et la tension de la vapeur déprime le mercure dans la cloche, comme on le voit dans la fig. 744. Il importe que l'ampoule soit assez petite pour que tout le liquide qu'on y a introduit soit réduit en vapeur. C'est ce qui a lieu lorsque, le bain ayant atteint la température d'ébullition du liquide, le niveau du mercure se maintient cependant un peu plus haut à l'intérieur de la cloche qu'à l'extérieur. Cela montre, en effet, qu'il ne reste plus, sous la cloche, de liquide non vaporisé; car alors le niveau intérieur serait le même qu'à l'extérieur (700). On est donc certain que le poids du liquide qui était dans l'ampoule représente exactement le poids de la vapeur qui s'est formée dans la cloche. Quant au volume de cette vapeur, on le mesure directement au moyen de l'échelle graduée qui est sur la cloche. Sa température est donnée par le thermomètre T, et sa force élastique est égale à la hauteur du baromètre, moins celle du mercure soulevé dans la cloche.

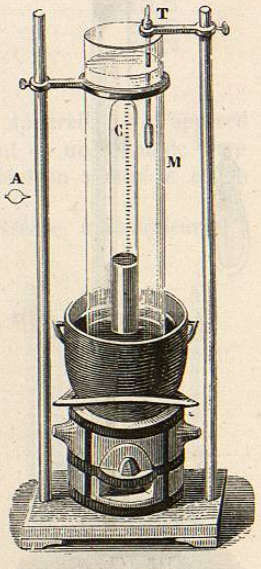

Fig. 744.

Calcul de l'expérience. — On a ainsi tous les coefficients qui entrent dans la formule précédente, à savoir P, V, F et t : il ne reste plus qu'à en tirer D par le calcul.

725. **Procédé d'Hofmann.** — C'est un perfectionnement de la méthode précédente, très avantageux au point de vue de la simplicité de la manipulation ainsi que de la précision des mesures.