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.

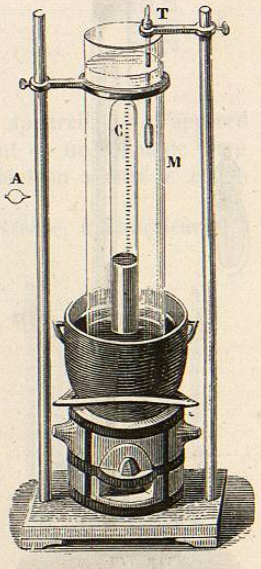

Fig. 744.

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.

1° *Appareil.* — La cloche C est remplacée par un long tube, fermé par un bout, de 1 mètre de haut et de 2 centimètres de diamètre : il est doublement divisé, sur toute sa longueur, en *centimètres cubes* et en *millimètres* (fig. 745) Il est rempli de mercure et fixé verticalement, comme un tube de Torricelli, sur une petite cuve à mercure.

2° *Opération.* — On y introduit un poids connu P de la matière volatile, contenu dans une petite ampoule bouchée à l'émeri. (Une de ces ampoules est représentée à gauche dans la figure 745.) Le système de chauffage est à la fois plus commode et plus précis que celui de Gay-Lussac : un manchon en verre, fixé par un bouchon à quelques centimètres au-dessus de l'orifice du tube, permet de faire circuler autour du tube la vapeur d'un liquide à point d'ébullition connu, tel que l'eau, l'alcool amylique, l'aniline. Lorsque l'ampoule a été brisée et son contenu liquide complètement volatilisé, et lorsque la colonne mercurielle a pris un niveau fixe, on n'a plus qu'à noter le volume apparent occupé par la vapeur, d'où l'on déduit V, la pression atmosphérique du moment et la hauteur h de la colonne soulevée, d'où l'on déduit F ($= H - h$). On n'a pas à se préoccuper de la température t : c'est celle de la vapeur qui remplit le manchon extérieur.

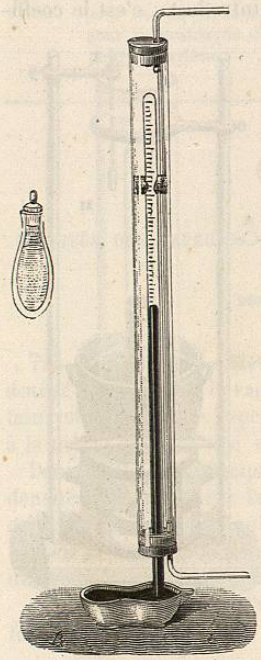

Fig. 745.

3° *Calcul.* — On connaît donc tous les coefficients qui entrent dans la formule : on n'a plus qu'à en tirer D par le calcul.

4° Remarque. — Le procédé d'Hofmann, pas plus que celui de Gay-Lussac, n'est applicable aux liquides dont le point d'ébullition dépasse 160°, 150° ou même 100°, car au-dessus de cette température la tension de vapeur du mercure de la cloche n'est plus négligeable. On peut se mettre à l'abri de cette cause d'erreur en retranchant de la tension F, mesurée, la tension maximum de la vapeur de mercure, qui correspond à la température de l'expérience. On trouvera ces tensions, pour les températures les plus usitées, dans le tableau ci-dessous. D'ailleurs cette cause d'erreur est supprimée dans la méthode de M. Dumas.

5° *Tensions maxima de la vapeur de mercure.* — Voici, contenues dans le tableau suivant, les tensions maxima de la vapeur mercurielle, entre 100° et 320° :

Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.
100	0,746	220	34,70
110	1,073	230	45,33
120	1,534	240	58,82
130	2,175	250	75,75
140	3,059	260	96,73
150	4,266	270	123,01
160	5,900	280	155,17
170	8,091	290	194,46
180	11,001	300	242,15
190	14,84	310	299,69
200	19,90	320	368,73
210	26,35		

726. **Méthode de M. Dumas.** — 1° *Appareil.* — L'appareil adopté par M. Dumas consiste simplement en un ballon de verre d'environ un demi-litre de capacité, dont on a étiré le col en pointe effilée.

2° *Pesée de l'air.* — Après l'avoir desséché, à l'intérieur et à l'extérieur, on le pèse d'abord plein d'air sec, à la pression H et à la température ambiante t. Puis, y ayant introduit le liquide dont on cherche la densité de vapeur, on plonge le ballon dans un bain d'eau saturée de sel, ou dans un bain d'huile de pied de bœuf ou d'alliage de Darcet, suivant la température d'ébullition de la substance (fig. 746).

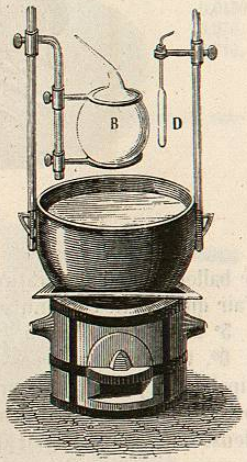

Fig. 746.

Afin de maintenir le ballon dans le bain malgré la poussée, on a fixé sur l'une des anses de la marmite une tige de fer, le long de laquelle peut glisser un support de même métal. Ce support est muni de deux anneaux entre lesquels le ballon est pris et retenu. Sur l'autre anse, une tige semblable à la première porte un thermomètre à poids D.

2° *Introduction et pesée de la vapeur.* — Ayant plongé le ballon et le thermomètre dans le bain (fig. 747), on chauffe au delà de la température d'ébullition de la substance qui est en expérience. La vapeur, en se dégageant, chasse l'air qui est dans l'appareil. Au moment où cesse le jet, ce qui a lieu lorsque tout est vaporisé, on ferme à la lampe, avec un chalu-

meau, la pointe effilée du ballon, en ayant soin de noter tout de suite la température du bain et la hauteur H du baromètre. Enfin, lorsque le ballon est refroidi et essuyé avec soin, on le pèse de nouveau. Soit Q l'excès de la deuxième pesée sur la première : ce nombre représente l'excès du poids de la vapeur contenue dans

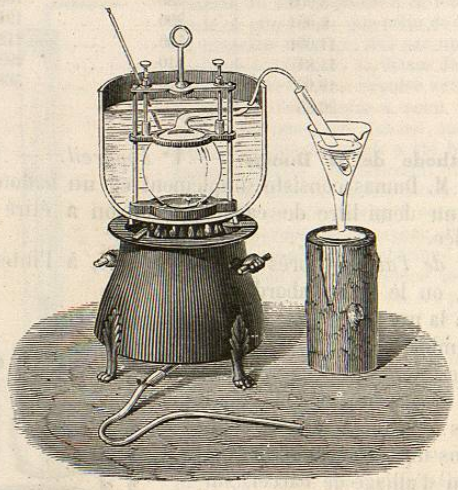

Fig. 747.

e ballon, à la température t et à la pression H, sur le poids de l'air qui y était contenu primitivement.

3° *Jaugeage du ballon.* — Il faut connaître le volume du ballon à 0°. Ce jaugeage accessoire s'effectue après l'opération principale. On plonge la pointe effilée dans le mercure, et l'on en brise l'extrémité avec une pince. Comme la vapeur s'est condensée, le vide s'est fait dans le ballon, et le mercure, refoulé par la pression atmosphérique, le remplit complètement si tout l'air en a été expulsé. C'est en versant ensuite, dans une cloche graduée, le mercure qui est entré dans le ballon, qu'on détermine le volume de ce dernier à la température ambiante.

4° *Calcul de l'expérience.* — Par le calcul on en déduit le volume V à zéro, et ensuite le poids P′ de l'air contenu dans le ballon à la température t et à la pression H (648). Le poids P de la vapeur contenue dans le ballon à t degrés, et sous la pression H′,

est donc P′ + Q. Connaissant P, (qui est égal à H) F, V et t, il ne reste plus qu'à résoudre la formule par rapport à D.

5° Remarques. — I. S'il restait de l'air dans le ballon après qu'on y a introduit le mercure, le ballon ne se remplirait pas complètement, mais le volume du mercure introduit n'en représenterait pas moins le volume de la vapeur. Toutefois il faudrait jauger le volume d'air qui reste dans le ballon, en le faisant passer dans une cloche graduée, et tenir compte de son poids. Soit v le volume de ce résidu d'air, *ramené à la pression* H et à la température t; on en déduit aisément son poids p par la formule connue. La correction consiste à retrancher p du poids total P de la vapeur.

II. Cette méthode donne des résultats très précis : mais elle a dans la pratique l'inconvénient d'exiger une quantité assez notable (25 gr. ou 30 gr.) de la substance; or il n'est pas toujours facile de se procurer une aussi forte dose de certains produits. D'ailleurs la substance employée peut être conservée quand elle est rare : on emploie alors un dispositif qui permet de condenser et de recueillir l'excès de vapeur chassé du ballon par l'ébullition.

6° *Résultats.* — Voici, contenues dans le tableau suivant, les densités de quelques vapeurs par rapport à l'air.

Air	1,0000	Vapeur de phosphore	4,420.
Vapeur d'eau	0,6235	— d'essence de térébenthine	5,0130
— d'alcool	1.6138	— de mercure	6,976.
— de soufre	2,206.	— d'iode	8,716.
— d'éther sulfurique	2,5860		
— de sulfure de carbone	2,6447		

727. **Procédé de MM. Sainte-Claire Deville et Troost.** — Pour les substances qui n'entrent en ébullition qu'à des températures supérieures à celle de la fusion du verre, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont modifié la méthode de M. Dumas.

Opération. — Ils remplacent le ballon de verre par un ballon de porcelaine de Bayeux vernissée, à col long et étroit, muni d'un bouchon conique de même substance, qui laisse les vapeurs se dégager, et qu'on fond au chalumeau à gaz oxyhydrogène au moment où le jet de vapeur cesse (fig. 748). Le ballon est maintenu dans une étuve à vapeur de mercure ou de soufre, ou de cadmium ou de zinc, et se trouve ainsi porté à l'une des températures d'ébullition de ces substances, c'est-à-dire à 350°, ou 400°, ou 860°, ou 1040°. Enfin, au lieu de remplir le ballon d'air dans la première pesée, on le remplit d'abord de vapeur d'iode, qui est près de neuf fois plus lourde que l'air. Le coefficient de dilatation du ballon est déterminé préalablement; on opère ensuite comme dans la méthode de M. Dumas.

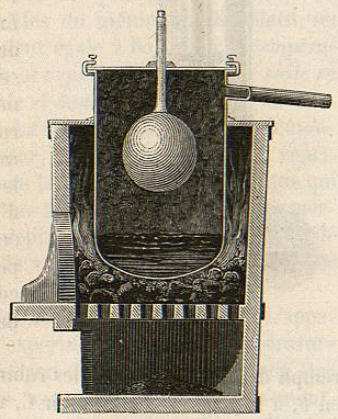

Fig. 748.

MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS.

728. **Mélange des gaz et des vapeurs. — Lois de Dalton.** — Les gaz et les vapeurs qui sont sans action chimique l'un sur l'autre, se mélangent entre eux intimement comme les gaz. Ce phénomène est soumis à deux lois, découvertes par Dalton.

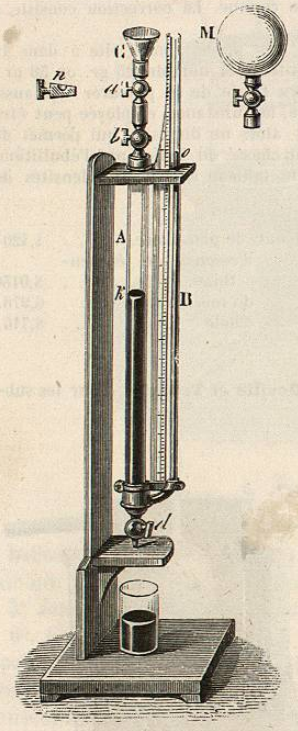

Fig. 749.

Énoncé des lois. — 1° *Lorsqu'une vapeur se produit dans une atmosphère gazeuse, elle y atteint, à la même température, la même tension maximum que dans le vide.*

2° *La force élastique du mélange est égale à la somme des forces élastiques du gaz et de la vapeur mélangés, en supposant que le volume primitif n'ait pas varié.*

Ces lois se démontrent au moyen d'un appareil dû à Gay-Lussac.

Vérification expérimentale. — 1° *Description de l'appareil de Gay-Lussac.* — Il consiste en un tube de verre A (fig. 749), mastiqué par ses deux extrémités à deux robinets de fer *b* et *d*; au-dessus du robinet *d* est une tubulure latérale qui met en communication le tube A avec un second tube B d'un plus petit diamètre; une échelle placée entre ces deux tubes permet de mesurer la hauteur des colonnes de mercure contenues dans chacun d'eux.

2° *Opération.* — Le tube A étant rempli de mercure sec, et les robinets *b* et *d* étant fermés, on visse en *b*, à la place de l'entonnoir C, un ballon de verre M fermé lui-même par un robinet, et rempli d'air desséché, ou de tout autre gaz. Puis, ouvrant les trois robinets, on laisse écouler du tube A une partie du mercure, qui est remplacée par l'air sec du ballon. On referme alors les robinets, et comme l'air confiné en A, s'étant

dilaté pour sortir du ballon, est à une pression moindre que la pression atmosphérique, on l'y ramène en versant du mercure dans le tube B, jusqu'à ce que le niveau soit le même dans les deux tubes. Enfin, on enlève le ballon avec son robinet, et l'on met à sa place l'entonnoir C. Celui-ci est muni d'un robinet particulier *a*, dit *robinet à cuvette*, parce qu'il n'est pas percé de part en part, mais qu'il porte seulement une petite cavité, ainsi qu'on le voit en *n*. Ayant versé dans l'entonnoir C le liquide qu'on veut vaporiser, noté le niveau *k* du mercure et ouvert le robinet *b*, on tourne le robinet *a* de manière que sa cavité se remplisse ; puis on le retourne, afin que le liquide pénètre dans l'espace A et s'y vaporise. On continue à faire tomber ainsi le liquide goutte à goutte, jusqu'à ce que l'air qui est dans le tube soit saturé de vapeur : on le reconnaît à ce que le niveau du mercure *k* cesse de baisser (684).

3° *Vérification de la* 1re *loi.* — Comme la tension de la vapeur qui s'est produite dans l'espace A s'est ajoutée à celle de l'air qui y était déjà, le volume du gaz a augmenté; on le ramène à sa valeur initiale en versant de nouveau du mercure dans le tube B. Lorsque le mercure est ainsi remonté dans le gros tube à son niveau primitif *k*, on observe dans les tubes B et A une différence de niveau B*o*, qui représente la tension de la vapeur produite; car, l'air ayant repris son volume primitif, sa force élastique n'a pas changé. Or, si l'on fait passer dans le vide d'un tube barométrique quelques gouttes du même liquide volatil, on observe une dépression précisément égale à B*o* ; donc, *à température égale, la tension maximum de la vapeur saturée, et par suite sa densité, sont les mêmes dans le vide et dans les gaz.*

4° *Vérification de la* 2e *loi.* — La seconde loi se trouve démontrée par l'expérience ci-dessus; car, lorsque le mercure a repris son niveau *k*, le mélange supporte la pression atmosphérique qui s'exerce au sommet du tube B, plus le poids de la colonne de mercure B*o*. Or ces deux pressions représentent, l'une la tension de l'air sec, et l'autre la tension de la vapeur. Du reste, cette seconde loi découle de la première.

5° *Critique de l'appareil. — Expériences de Regnault.* — L'appareil de Gay-Lussac ne permet d'expérimenter qu'à la température ordinaire; mais Regnault, au moyen d'un appareil qui peut être porté à différentes températures, ayant comparé successivement, dans l'air et dans le vide, les tensions des vapeurs d'eau, d'éther, de sulfure de carbone et de benzine, a constamment observé que *la tension dans l'air est plus faible que dans le vide.* Toutefois les différences sont trop petites pour infirmer la loi de Dalton; aussi

Regnault pensait-il qu'on doit continuer à considérer cette loi comme rigoureusement exacte, et attribuer les petites divergences à une condensation continue de la vapeur, qui se fait sur le verre d'une manière ininterrompue, par suite de son affinité hygroscopique.

729. **Formules relatives aux mélanges de gaz et de vapeurs.** — I. *Étant donné le volume* V *occupé par une masse d'air sec, à la pression* H, *on demande quel sera son volume* V' *quand il sera saturé de vapeur d'eau, la température et la pression restant les mêmes.*

Si l'on représente par F la force élastique de la vapeur qui sature l'air, celui-ci dans le mélange est seulement soumis à la pression H — F (728, 2°). On doit donc avoir, d'après la loi de Mariotte,

$$VH = V'(H - F), \quad \text{d'où} \quad V' = V \cdot \frac{H - F}{H}.$$

II. *Étant donné le volume d'air* V *occupé par une masse d'air saturé, à la pression* H *et à la température* t, *quel sera son volume* V', *toujours à l'état de saturation, à la pression* H' *et à la température* t' ?

Si l'on représente par F la tension maximum de la vapeur à t degrés, et par F' la tension maximum à t' degrés, l'air sec, dans chacun des mélanges V et V', sera soumis respectivement aux pressions H — F et H' — F'. En appliquant à la masse de gaz, dans ces deux cas, la formule des gaz parfaits, on a l'équation

$$\frac{V(H - F)}{1 + \alpha t} = \frac{V'(H' - F')}{1 + \alpha t'}, \quad \text{d'où} \quad V' = V \cdot \frac{H - F}{H' - F'} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

III. *On demande le poids* P *d'un volume d'air* V, *saturé de vapeur d'eau, à la température* t *et à la pression* H $\left(\textit{la densité de la vapeur étant } \frac{5}{8}\right)$.

Remarquons d'abord que le volume V d'air saturé est en réalité un mélange de V litres d'air sec à t degrés, à la pression H diminuée de celle de la vapeur, et de V litres de vapeur saturée à t degrés.

Or, si l'on représente par F la tension de la vapeur, la pression de l'air considéré seul sera H — F, et le problème est ainsi ramené à chercher : 1° le poids de V litres d'air sec à t degrés et à la pression H — F ; 2° le poids de V litres de vapeur saturée à t degrés et à la pression F : on n'aura plus ensuite qu'à ajouter ces deux poids.

On sait qu'un litre d'air sec à zéro et à la pression 760 pèse $1^{gr},293$; il n'y a donc qu'à chercher son poids à t degrés et à la pression H — F. Or nous savons que les volumes V et V' qu'occupe une masse gazeuse, dans deux séries de conditions, t et H d'une part, et t' et H' d'autre part, sont donnés par la formule des gaz

$$\frac{VH}{1 + \alpha t} = \frac{V'H'}{1 + \alpha' t'}, \quad \text{d'où} \quad \frac{V'}{V} = \frac{\dfrac{H'}{1 + \alpha t'}}{\dfrac{H}{1 + \alpha t}}.$$

Si l'on suppose $t = 0^0$, H' = 760 et qu'on appelle V_0 le volume correspondant, on a

$$\frac{V_0}{V} = \frac{\dfrac{760}{1}}{\dfrac{H}{1 + \alpha t}} = \frac{760}{H} \times (1 + \alpha t).$$

Soient D et D_0 les poids spécifiques du gaz, correspondant aux mêmes circonstances. Le rapport $\frac{D}{D^0}$ est inverse de celui des volumes ; on a donc

$$\frac{D}{D_0} = \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Dans le cas actuel, D_0 étant la densité normale de l'air, on aura pour la densité à t degrés et sous la pression H — F

$$D = 1^{gr},293 \times \frac{H - F}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t};$$

donc V litres d'air sec pèsent

$$[1] \qquad V \times 1^{gr},293 \times \frac{H - F}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Enfin, pour obtenir le poids de la vapeur, il faut chercher le poids d'un même volume d'air sec, à la même température et à la même pression, puis le multiplier par la densité D de la vapeur (648). On aura donc

$$[2] \qquad V \times 1^{gr},293 \times D \times \frac{F}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Enfin, en faisant la somme des poids [1] et [2] et en remplaçant D par sa valeur $\frac{5}{8}$, on a

$$P = \frac{1^{gr},293 \cdot V(H - F)}{(1 + \alpha t)\,760} + 1^{gr},293 \cdot V \times \frac{F}{760} \times \frac{5}{8} = V \cdot 1^{gr},293 \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - \frac{3}{8}F}{760}.$$

730. **Rapport entre un volume de liquide et celui de sa vapeur.** — La densité d'une vapeur étant connue, on en déduit facilement le volume qu'un poids connu de cette vapeur doit occuper, à l'état de saturation, à une température donnée. Calculons, par exemple, le volume de 1 gramme de vapeur d'eau à 100° et à la pression $0^m,76$.

D'après la formule [2], 1 litre de vapeur saturée, à 100° et à la pression $0^m,76$, pèse

$$0,6235 \times 1^{gr},293 \times \frac{1}{1 + 100\alpha} = 0^{gr},5898.$$

Pour avoir, à la même température et à la même pression, le volume V occupé par 1 gramme de vapeur, il n'y a qu'à diviser 1 gramme par $0^{gr},5898$; d'où

$$V = 1^{lit},695 = 1695 \text{ centimètres cubes.}$$

Or 1 gramme d'eau à 100° occupe un volume un peu moindre que 1 centimètre cube : donc, en se transformant en vapeur à 100° et à la pression $0^m,76$, l'eau prend un volume environ 1700 fois plus grand qu'à l'état liquide.