

M. Gernez a effectué, à chaud, dans un tube étroit, une solution sursaturée de soufre dans le sulfure de carbone : après refroidissement, l'introduction d'un fil de platine portant un petit cristal de soufre *prismatique* a donné des cristaux prismatiques, tandis qu'un cristal de soufre *octaédrique*, introduit dans le liquide à quelque distance, n'a donné que des cristaux octaédriques.

Enfin, certains sels, tels que le chlorate de soude, ont la propriété de pouvoir donner naissance à deux espèces de cristaux, de formes *symétriques*, c'est-à-dire dont les types peuvent être placés, par exemple, à droite et à gauche d'un plan vertical, de manière que les sommets de l'un soient symétriques des sommets de l'autre. — Or, dans une solution sursaturée de chlorate de soude, l'introduction d'un cristal du *type droit* produit exclusivement des cristaux du type droit; l'introduction d'un cristal du *type gauche* produit exclusivement des cristaux du type gauche. — La formiate de strontiane donne lieu aux mêmes remarques.

283. **Chaleur dégagée pendant la cristallisation.** — La formation rapide d'une grande quantité de cristaux, dans une solution sursaturée, est éminemment propre à manifester le dégagement de chaleur qui correspond à la solidification. — Dans les expériences faites avec le sulfate de soude, l'élévation de température, qui se produit au moment de la cristallisation, peut être constatée en mettant simplement la main sur les tubes ou sur les ballons.

Si l'on fait, dans un ballon, une solution sursaturée d'hyposulfite de soude (en chauffant ce sel avec très peu d'eau et laissant refroidir), qu'on y plonge un tube contenant de l'éther, et qu'on détermine la cristallisation par l'introduction d'un petit cristal du même sel, on voit l'éther entrer en ébullition. — Avec une solution sursaturée d'acétate de soude, le thermomètre peut monter, au moment de la solidification, jusqu'à 47°.

## CHAPITRE VI

### PROPRIÉTÉS DES VAPEURS

284. **Vaporisation, ébullition, évaporation.** — On donne le nom général de *vaporisation* au passage de l'état liquide à l'état gazeux.

La vaporisation peut se produire sous deux formes différentes : 1° l'*ébullition*, ou production de vapeurs dans toute la masse du liquide, sous forme de bulles qui viennent crever à la surface; 2° l'*évaporation*, ou production insensible de vapeurs à la surface libre du liquide.

Il est nécessaire, pour l'intelligence de ces phénomènes, de connaître d'abord les propriétés générales des vapeurs.

#### I. — MESURE DE LA FORCE ÉLASTIQUE DES VAPEURS FORMÉES DANS LE VIDE.

285. **Formation des vapeurs dans le vide.** — Plusieurs tubes barométriques, C, D, E, F (*fig. 223*), étant installés dans une même cuvette, on introduit dans l'un d'eux D, à l'aide d'une pipette recourbée, une petite quantité d'eau; on introduit de même, en E, de l'alcool; en F, de l'éther. Dès que ces liquides se sont élevés jusqu'à la surface du mercure, dans les chambres barométriques, on voit le mercure s'abaisser, en même temps qu'une partie des liquides se convertit en vapeur. — Les dépressions  $m'p'$ ,  $m'p''$ ,  $m''p'''$  sont différentes pour chacun des liquides employés. Si l'on a fait en sorte d'introduire, dans chaque tube, un excès de liquide, et si la température est, par exemple, de 10°, on constate que le mercure se déprime d'environ 9 millimètres avec l'eau, 24 millimètres avec l'éther, etc. — Ces dépressions mesurent la *force élastique* de la vapeur formée par chacun des liquides, comme elles mesureraient la force élastique d'un gaz introduit dans la chambre barométrique.

On peut donc dire que les liquides donnent naissance, dans le vide, à des vapeurs douées d'une force élastique comparable à celle des gaz.

286. **Tension maximum des vapeurs saturantes.** — Lorsque, dans l'expérience qui précède, on a soin d'introduire une quantité de liquide suffisante pour qu'il en reste un excès en contact avec la vapeur formée, il est évident que la chambre barométrique contient autant de vapeur qu'elle en peut contenir, à la température de l'expérience : on dit alors que l'espace est saturé, ou que la vapeur est saturante.

Dans ces conditions, si l'on cherche à augmenter la force élastique de la vapeur, en diminuant l'espace qu'elle occupe, on constate que cette force élastique reste constante et qu'une partie de la vapeur se

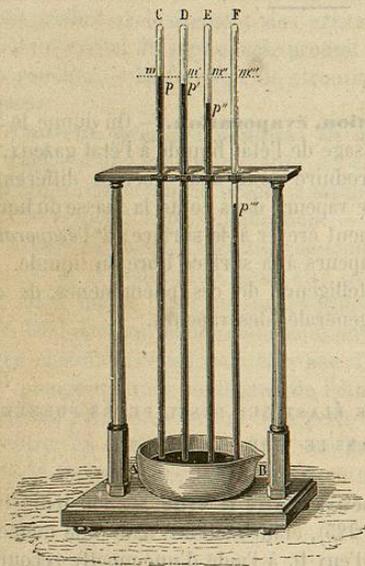


Fig. 223. — Force élastique des vapeurs dans le vide.

liquéfie. L'expérience se fait à l'aide du baromètre à cuvette profonde que nous avons employé précédemment (fig. 121). — On introduit dans la chambre bien purgée d'air, une quantité suffisante d'éther pour que, la tension de la vapeur ayant réduit la colonne de mercure à la hauteur MN (fig. 224), il reste encore une petite quantité d'éther liquide : on peut alors diminuer le volume de la vapeur, en enfonçant le tube (fig. 225), sans que la hauteur du mercure MN soit modifiée. La vapeur possède donc, dans cet espace saturé, un maximum de tension qu'on ne peut lui faire dépasser : l'effet produit, par la diminution de

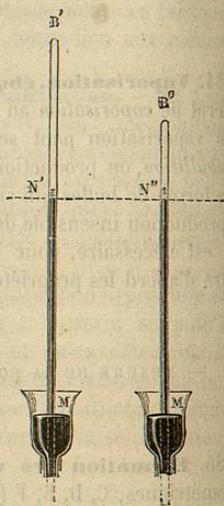


Fig. 224. Tension maximum des vapeurs saturantes.

Fig. 225.

volume, est simplement de faire revenir une partie de la vapeur à l'état liquide.

Inversement, si on soulève le tube de manière à augmenter le volume de la vapeur, on voit encore la hauteur de la colonne de mercure rester constante : donc la tension de la vapeur ne diminue pas, mais une nouvelle quantité d'éther se vaporise. — Il en est ainsi tant qu'il reste une certaine quantité de liquide pouvant se convertir en vapeur, c'est-à-dire tant que la vapeur reste saturante.

287. **Vapeurs non saturantes.** — Supposons maintenant qu'on puisse augmenter suffisamment l'espace occupé par la vapeur, pour qu'il ne reste plus trace de liquide ; on observe alors, en continuant à soulever le tube, que la force élastique de la vapeur varie sensiblement en raison inverse de son volume. — Les vapeurs non saturantes suivent donc la loi de compressibilité des gaz, c'est-à-dire la loi de Mariotte ; les expériences précises montrent qu'elles la suivent d'autant plus exactement qu'elles sont plus éloignées de leur point de saturation. — L'expérience a montré, en outre, que les coefficients de dilatation des vapeurs non saturantes sont du même ordre de grandeur que ceux des gaz. — Les gaz, dans les conditions ordinaires de température et de pression, ne sont autre chose que des vapeurs éloignées de leur point de saturation.

288. **Influence de la température sur le maximum de tension.** — Pour chaque liquide, le maximum de tension de la vapeur acquiert une valeur croissante à mesure que la température s'élève. — Pour le constater, il suffirait, dans l'expérience qui précède (fig. 223), d'entourer les tubes d'un manchon contenant de l'eau chaude, qu'on porterait à diverses températures.

Pour la vapeur d'eau, en particulier, la connaissance du maximum de tension à diverses températures offre un intérêt pratique considérable. — Nous allons décrire les procédés qui ont été employés pour les déterminer avec précision.

289. **Tensions de la vapeur d'eau au-dessous de 0°.** — Gay-Lussac a montré que la glace émet, au-dessous de 0°, des vapeurs ayant une tension sensible ; il a mesuré cette tension, pour diverses températures, à l'aide de l'appareil suivant.

A et B (fig. 226) sont deux tubes barométriques plongeant dans une même cuvette C ; la partie supérieure du second est recourbée et pé-

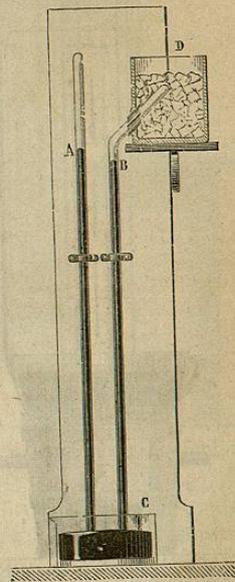


Fig. 226.

nètre dans le vase D, qui contient un mélange réfrigérant dont on détermine la température avec un thermomètre. On fait passer un peu d'eau; elle émet des vapeurs qui se répandent dans la chambre barométrique. Mais, une portion de cet espace étant maintenue à la température du mélange réfrigérant, à  $-10^{\circ}$  par exemple, la vapeur ne peut y conserver une tension plus grande que celle qui correspond à  $-10^{\circ}$ ; elle s'y congèle donc en partie, fait place à une nouvelle quantité de vapeur émise par le liquide, laquelle se congèle à son tour, et ainsi de suite : l'eau introduite dans le baromètre vient ainsi, par une véritable distillation, se congeler peu à peu à la partie supérieure. — A ce moment, et bien qu'il ne reste plus d'eau liquide au-dessus du mercure, le niveau dans le baromètre B se maintient au-dessous du niveau dans le baromètre sec : donc, à  $-10^{\circ}$ , la glace émet de la vapeur. La tension de cette vapeur est mesurée par la distance verticale des deux niveaux A et B.

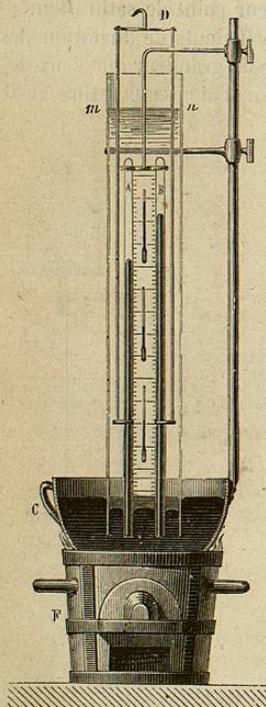


Fig. 227. — Appareil de Dalton.

déterminer les valeurs de la tension maximum de la vapeur d'eau des températures supérieures à  $100^{\circ}$ .

**290. Tensions de la vapeur d'eau entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ . — Méthode de Dalton.** — Pour déterminer la tension de la vapeur d'eau aux températures comprises entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ , Dalton employait deux baromètres, dont l'un A (fig. 227) contenait une petite colonne d'eau au-dessus du mercure, l'autre B était un baromètre ordinaire; les deux tubes plongeaient dans le mercure contenu dans une cuvette de fonte, et étaient entourés d'un manchon de verre rempli d'eau jusqu'en mn. — L'appareil étant porté à diverses températures au moyen d'un fourneau, on déterminait, à l'aide d'une règle métallique divisée, la dépression du mercure dans le baromètre à vapeur, au-dessous du niveau dans le baromètre sec.

Dans l'expérience ainsi faite, lorsqu'on arrive à la température de  $100$  degrés, on constate que le mercure s'abaisse dans le tube à vapeur, jusqu'au niveau du mercure dans la cuvette, c'est-à-dire que, *la température de  $100^{\circ}$ , la force élastique de la vapeur d'eau est égale à la pression atmosphérique.* — Il en résulte que l'appareil de Dalton ne pourrait pas servir

**291. Expériences de Regnault, pour la mesure des tensions de la vapeur d'eau entre  $0^{\circ}$  et  $60^{\circ}$ .** — L'appareil de Dalton présente ce grave défaut, qu'il ne permet pas d'établir dans le bain liquide une température uniforme. Dalton avait soin d'agiter l'eau : mais l'agitation se transmettant, par le mercure de la cuvette, à celui des colonnes barométriques, il fallait toujours attendre quelques instants avant de faire la lecture des hauteurs : de là, des erreurs d'autant plus graves que, à des températures un peu élevées, les faibles variations de température entraînent des variations considérables dans la tension de la vapeur.

Regnault a remplacé la disposition de Dalton par la suivante. Les deux tubes barométriques sont fixés dans des tubulures a et b, pratiquées au fond d'une caisse de tôle VV (fig. 228) dont l'une des faces est fermée par une glace de terre EFGH; cette caisse contient de l'eau, qui environne les parties supérieures des tubes, et que l'on peut chauffer à l'aide d'un fourneau placé au-dessous. Le sommet du baromètre à vapeur communique, par un tube capillaire he, avec un ballon de verre A contenant de l'eau : ce tube capillaire est interrompu par une pièce de cuivre à trois branches f; la troisième branche communique avec une machine pneumatique, par l'intermédiaire d'un tube MN à ponce sulfurique.

La caisse étant vide, on commence par chauffer légèrement l'eau du ballon, de façon à en faire distiller une petite quantité dans le tube barométrique; on fait jouer ensuite la machine pneumatique : l'eau du ballon et celle du tube entrent en ébullition, tandis que l'air et la va-

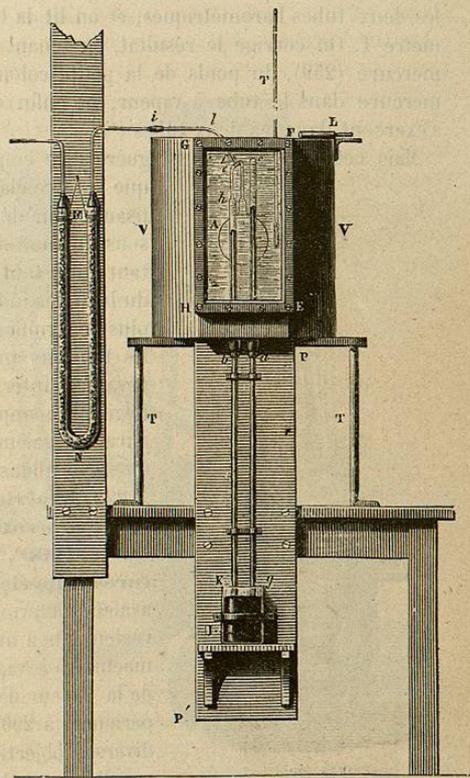


Fig. 228. — Tensions de la vapeur d'eau entre  $0^{\circ}$  et  $60^{\circ}$ ; appareil de Regnault.

peur traversent le tube MN, où la vapeur est absorbée par de la ponce sulfurique. Lorsqu'on a ainsi vaporisé quelques grammes d'eau, on peut admettre que l'air a été expulsé de l'appareil; on ferme à la lampe le tube qui s'engage dans la troisième branche de la pièce *t*, on verse de l'eau dans la caisse, et on chauffe cette eau, en la maintenant dans un état d'agitation constante. — Pour faire une observation, on relève, au cathétomètre, la différence des niveaux du mercure dans les deux tubes barométriques, et on lit la température sur le thermomètre T. On corrige le résultat, en tenant compte de la dilatation du mercure (259), du poids de la petite colonne d'eau qui surmonte le mercure dans le tube à vapeur, et enfin des actions capillaires qui s'exercent dans les deux tubes (\*).

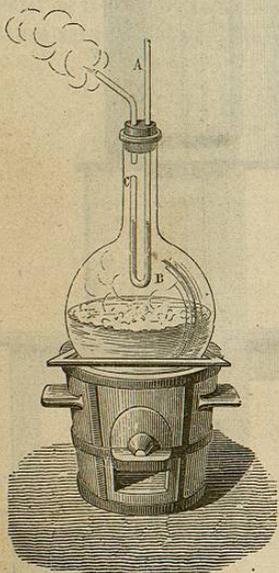


Fig. 229.

Le principe de la méthode adoptée par Regnault est le suivant : La force élastique de la vapeur émise par un liquide en ébullition est égale à

(\*) La masse d'eau contenue dans la caisse étant très considérable, il est facile de la maintenir assez longtemps à une température constante. Pour cela, on la chauffe jusqu'au voisinage de cette température, puis on ferme les ouvertures du fourneau; le thermomètre continue à monter quelques instants, puis atteint un *maximum*, qui se maintient pendant plusieurs minutes avant que la température recommence à décroître. C'est à ce moment qu'on fait l'observation.

Mais cet appareil ne peut guère être employé que jusqu'à 60°; dès que la force élastique de la vapeur est suffisante pour déprimer le mercure au-dessous du fond de la caisse, la vapeur n'étant plus tout entière à la température du bain, les indications de l'appareil n'ont plus de signification précise. Pour mesurer les tensions qui correspondent aux températures intermédiaires entre 60° et 100°, Regnault a employé un autre procédé, applicable également au-dessus de 100°, et que nous allons indiquer.

292. **Expériences de Regnault, pour les températures comprises entre 50° et 100°, et pour les températures supérieures.** — Dulong et Arago avaient déterminé, en 1829, en vue des réglemens à introduire dans l'emploi des machines à vapeur, les forces élastiques de la vapeur d'eau aux températures supérieures à 200°. Leur méthode prêtait à diverses objections, qui ne permettaient pas d'accepter les résultats comme rigoureusement exacts.

à la pression qui s'exerce sur sa surface. — L'appareil de Dalton nous a déjà montré, en effet, que la force élastique de la vapeur d'eau à 100°, c'est-à-dire à la température où l'eau entre en ébullition à l'air libre, est égale à la pression de l'atmosphère. Le principe peut encore être vérifié, pour ce même cas particulier, par l'expérience suivante. — Un

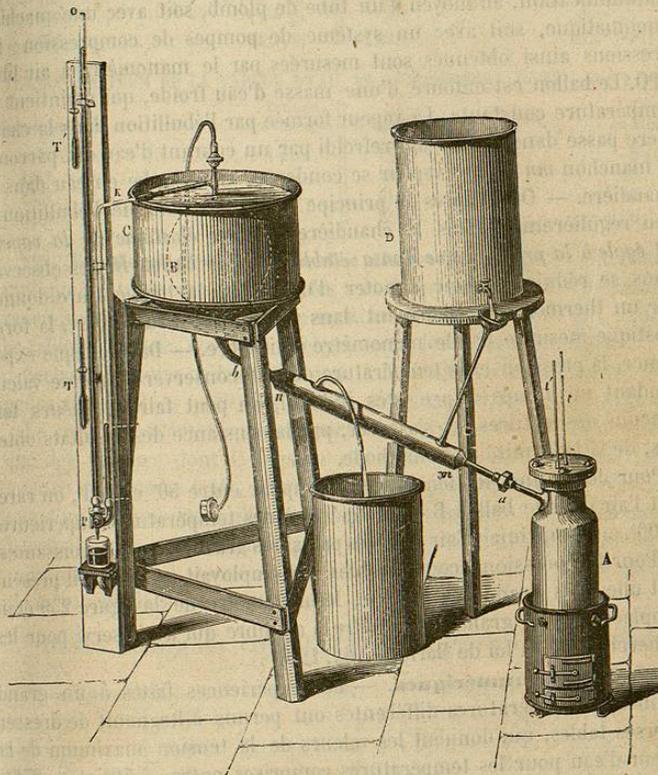


Fig. 250. — Tensions de la vapeur d'eau aux températures élevées; appareil de Regnault.

tube recourbé ABC (fig. 229), ayant la forme d'un petit tube de Mariotte, est d'abord rempli de mercure jusqu'au sommet de sa branche fermée C : on fait passer un peu d'eau dans cette branche, puis on suspend l'appareil dans un ballon de verre, contenant de l'eau que l'on porte à l'ébullition. On voit la vapeur déprimer le mercure dans la branche fermée : quand la température est devenue uniforme, les niveaux du mercure arrivent à la même hauteur dans les deux branches.

— La généralité du principe énoncé sera d'ailleurs établie plus loin par l'étude du phénomène de l'ébullition lui-même.

L'un des appareils employés par Regnault est représenté par la figure 230. Une petite chaudière de cuivre A communique par un tube incliné *ab*, avec un grand ballon métallique B dans lequel on peut raréfier ou comprimer de l'air à différentes pressions, en le mettant en communication, au moyen d'un tube de plomb, soit avec une machine pneumatique, soit avec un système de pompes de compression; les pressions ainsi obtenues sont mesurées par le manomètre à air libre KPO. Le ballon est entouré d'une masse d'eau froide, qui maintient sa température constante. La vapeur formée par l'ébullition dans la chaudière passe dans le tube *ab*, refroidi par un courant d'eau qui parcourt le manchon *mn*: cette vapeur se condense, et retombe en eau dans la chaudière. — Or, d'après le principe précédent, lorsque l'ébullition a lieu régulièrement dans la chaudière, la force élastique de la vapeur est égale à la pression que l'on a établie dans le ballon B. Les observations se réduisent donc à noter d'une part, la température donnée par un thermomètre plongeant dans la vapeur; d'autre part, la force élastique mesurée par le manomètre à air libre. — Dans chaque expérience, la pression et la température devant conserver la même valeur pendant un temps à peu près indéfini, on peut faire plusieurs fois chacune des lectures, et s'assurer, par la constance des résultats obtenus, de la légitimité de la méthode.

Pour déterminer les tensions de la vapeur entre 50° et 100°, on raréfiait l'air dans le ballon B; pour opérer à des températures supérieures à 100°, on comprimait l'air sous des pressions graduellement croissantes. — Pour les pressions considérables, on employait un appareil présentant une plus grande résistance; le manomètre de la figure 230 était remplacé par le grand manomètre à air libre qui avait servi pour les recherches sur la loi de Mariotte (*fig. 126*).

**293. Tables numériques.** — Des expériences faites à un grand nombre de températures différentes ont permis à Regnault de dresser diverses tables, qui donnent les valeurs de la tension maximum de la vapeur d'eau pour les températures comprises entre - 50° et + 256°. Les tables qui suivent sont un abrégé de celles qu'on trouve dans son Mémoire. On en trouvera plus loin une autre (*page 274*), qui donne la tension maximum, de degré en degré, entre - 10° et 55°, et qui est particulièrement destinée à l'étude du degré d'humidité que présente l'atmosphère à divers instants (\*).

(\*) Les nombres contenus dans ces diverses tables ont été déduits, par le calcul, de ceux qu'avait fournis l'expérience directe. En effet, il eût été difficile de faire varier la température, d'une expérience à la suivante, suivant une loi déterminée. On a calculé, au moyen des données de l'observation, une *formule empirique*, c'est-à-dire une relation entre la température et la tension de la vapeur, qui permit de trouver, pour une température donnée quelconque, la tension correspondante.

## TENSION MAXIMUM DE LA VAPEUR D'EAU, EN MILLIMÈTRES, ENTRE - 50° + 100°

Température.	Tension en millimètres.	Température.	Tension en millimètres
- 50° . . . . .	0 <sup>mm</sup> ,59	40° . . . . .	54 <sup>mm</sup> ,91
- 20° . . . . .	0 <sup>mm</sup> ,95	50° . . . . .	91 <sup>mm</sup> ,98
- 10° . . . . .	2 <sup>mm</sup> ,09	60° . . . . .	148 <sup>mm</sup> ,79
0° . . . . .	4 <sup>mm</sup> ,60	70° . . . . .	235 <sup>mm</sup> ,03
+ 10° . . . . .	9 <sup>mm</sup> ,46	80° . . . . .	354 <sup>mm</sup> ,64
20° . . . . .	17 <sup>mm</sup> ,59	90° . . . . .	525 <sup>mm</sup> ,45
50° . . . . .	51 <sup>mm</sup> ,58	100° . . . . .	760 <sup>mm</sup> ,00 (1 atm.)

## TENSION MAXIMUM DE LA VAPEUR D'EAU, EN ATMOSPHÈRES, ENTRE 100° ET 256°

Température.	Tension en atmosph.	Température.	Tension en atmosph
100° . . . . .	1 atm.	155° . . . . .	5 atm.
121° . . . . .	2 —	181° . . . . .	10 —
155° . . . . .	5 —	215° . . . . .	20 —
145° . . . . .	4 —	256° . . . . .	50 —

**294. Tensions des vapeurs des divers liquides.** — Regnault a appliqué les méthodes précédentes à la détermination des tensions des vapeurs saturantes d'un certain nombre de liquides ou de gaz liquéfiés. Le tableau ci-après contient quelques-uns des résultats obtenus.

Certains liquides n'émettent pas, à la température ordinaire, de vapeurs appréciables : tels sont l'acide sulfurique et les huiles grasses.

Le mercure n'émet, aux températures ordinaires de l'atmosphère, que des vapeurs dont la tension est extrêmement faible. Le tableau montre que, même à 40°, la tension de la vapeur mercurielle n'est guère que d'un dixième de millimètre; il en résulte que, dans les mesures barométriques et manométriques, effectuées à la température de l'atmosphère, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la force élastique de la vapeur de mercure (\*).

## TENSION MAXIMUM DES VAPEURS DE QUELQUES LIQUIDES, EN MILLIMÈTRES DE MERCURE

Température.	Mercure.	Alcool.	Sulfure de carbone.	Éther.
- 20° . . . . .	—	5	45	67
0 . . . . .	0,02	45	152	185
+ 20 . . . . .	»	45	302	455
40 . . . . .	0,12	137	617	910
60 . . . . .	»	550	1164	1729
80 . . . . .	»	815	»	3024
100 . . . . .	0,71	1695	5329	4951
120 . . . . .	»	5220	5145	7702
140 . . . . .	»	5657	7357	»

(\*) Cependant des expériences récentes de M. Merget ont démontré que les vapeurs émises par le mercure peuvent encore être rendues sensibles jusqu'à - 44°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle de sa solidification. En outre, contrairement à l'opinion émise par Faraday, les vapeurs de mercure, qui, à la température ordinaire, ont une tension très faible, se répandent cependant à une distance considérable du liquide qui les a produites : c'est ce que montre l'action de ces vapeurs sur des réactifs très sensibles, tels que les sels d'or, de palladium ou d'argent.

## II. — MÉLANGES DES GAZ ET DES VAPEURS.

295. **Les vapeurs acquièrent dans les gaz la même tension que dans le vide, à la même température.** — Cette loi, énoncée par Dalton, peut se vérifier au moyen de l'expérience suivante, indiquée par Gay-Lussac. — AB (fig. 251) est un manomètre à air libre dont

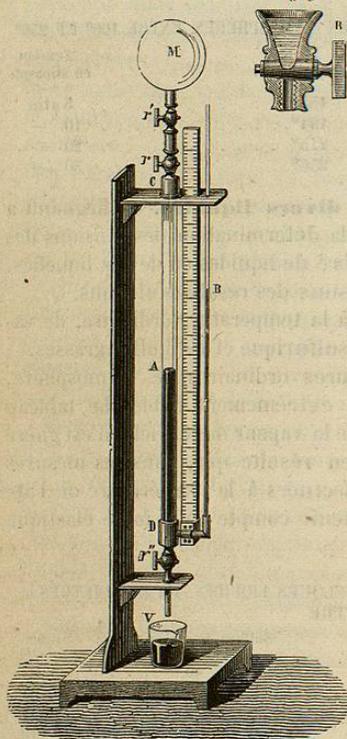


Fig. 251. — Mélange des gaz et des vapeurs; appareil de Gay-Lussac.

la branche A est formée par un gros tube, divisé en parties d'égales capacités. Ce manomètre étant bien desséché, on l'emplit entièrement de mercure; après quoi, on y adapte le ballon M plein d'air. On ouvre les trois robinets  $r, r', r''$ : une certaine quantité de mercure s'écoule et est remplacée dans le tube A par de l'air venu du ballon; lorsqu'on a introduit une quantité de gaz suffisante, on ferme les robinets, on détache le ballon, et l'on ramène le gaz à la pression de l'atmosphère, en versant du mercure par le tube B. On adapte alors, au-dessus du robinet  $r$ , un robinet à gouttes R (représenté, à la droite de la figure, à une échelle beaucoup plus grande). Le noyau de ce robinet n'est percé que d'une petite cavité hémisphérique; dans quelque position qu'on le tourne, il ne peut donc y avoir communication entre l'atmosphère et le canal qui est au-dessous de lui. On verse une certaine quantité de liquide dans l'entonnoir qui le surmonte, et on le fait tourner plusieurs fois sur lui-même: à chaque tour, la cavité qu'il contient s'emplit du liquide de l'entonnoir, et déverse ce liquide dans le manomètre, où il se volatilise. On continue jusqu'à ce qu'on aperçoive, au-dessus du mercure, un excès de liquide non vaporisé. — A mesure que la vapeur se forme dans le tube A, le niveau de mercure se déprime dans ce tube et s'élève en B; une fois la saturation atteinte, ce qu'on reconnaît à la constance des niveaux, on peut procéder à la

la branche A est formée par un gros tube, divisé en parties d'égales capacités. Ce manomètre étant bien desséché, on l'emplit entièrement de mercure; après quoi, on y adapte le ballon M plein d'air. On ouvre les trois robinets  $r, r', r''$ : une certaine quantité de mercure s'écoule et est remplacée dans le tube A par de l'air venu du ballon; lorsqu'on a introduit une quantité de gaz suffisante, on ferme les robinets, on détache le ballon, et l'on ramène le gaz à la pression de l'atmosphère, en versant du mercure par le tube B.

On adapte alors, au-dessus du robinet  $r$ , un robinet à gouttes R (représenté, à la droite de la figure, à une échelle beaucoup plus grande). Le noyau de ce robinet n'est percé que d'une petite cavité hémisphérique; dans quelque position qu'on le tourne, il ne peut donc y avoir communication entre l'atmosphère et le canal qui est au-dessous de lui. On verse une certaine quantité de liquide dans l'entonnoir qui le surmonte, et on le fait tourner plusieurs fois sur lui-même: à chaque tour, la cavité qu'il contient s'emplit du liquide de l'entonnoir, et déverse ce liquide dans le manomètre, où il se volatilise. On continue jusqu'à ce qu'on aperçoive, au-dessus du mercure, un excès de liquide non vaporisé. — A mesure que la vapeur se forme dans le tube A, le niveau de mercure se déprime dans ce tube et s'élève en B; une fois la saturation atteinte, ce qu'on reconnaît à la constance des niveaux, on peut procéder à la

mesure de la tension de cette vapeur. Pour cela, on ramène le volume à ce qu'il était d'abord, en versant du mercure par la branche B; on détermine alors la différence de hauteur des deux niveaux. — L'expérience prouve qu'elle est précisément égale à la force élastique de la vapeur du liquide dans le vide, à la même température.

Il résulte d'expériences précises, faites par Regnault, que la vaporisation des liquides dans les gaz diffère simplement de la vaporisation dans le vide, en ce que le point de saturation n'est atteint qu'au bout d'un certain temps, souvent assez long.

296. **Loi du mélange des gaz et des vapeurs.** — L'expérience précédente montre que la force élastique d'un mélange de gaz et de vapeur est égale à la somme des forces élastiques qu'auraient séparément le gaz et la vapeur, si chacun d'eux occupait seul le volume du mélange. C'est une loi exactement semblable à celle du mélange des gaz (151).

La même loi s'appliquerait encore au cas où la vapeur ne serait pas saturante, car alors cette vapeur suivrait la loi de Mariotte, et se comporterait comme un gaz proprement dit.

## III. — DENSITÉS DES VAPEURS.

297. **Définition.** — On appelle densité d'une vapeur, le rapport entre les poids de deux volumes égaux de vapeur et d'air, pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

Cette définition, semblable à celle de la densité d'un gaz proprement dit (245), suppose que la vapeur soit prise à une température assez éloignée de son point de liquéfaction pour qu'on puisse, sans erreur sensible, la regarder comme suivant à la fois la loi de Mariotte et la loi de Gay-Lussac. — Nous reviendrons plus loin sur les circonstances dans lesquelles on peut considérer cette condition comme réalisée (299).

298. **Procédé de M. Dumas.** — Le procédé le plus précis, pour la détermination des densités des vapeurs, est celui de M. Dumas. Il reproduit, sauf la forme des appareils, le procédé employé pour la recherche des densités des gaz, et plus particulièrement celui que nous avons appliqué au chlore (252).

On prend un ballon A (fig. 252), de 250 à 500 centimètres cubes de capacité, dont on étire le col en pointe fine. On le place sur l'un des plateaux d'une balance, en mettant à côté de lui un poids marqué, de 2 grammes par exemple; on établit la tare, dans l'autre plateau, à l'aide d'un ballon à peu près pareil. Puis, on introduit dans le ballon A une certaine quantité du liquide dont on cherche la densité de

vapeur (\*). On note la température  $t$  du laboratoire et la pression barométrique  $H$ . — On assujettit ce ballon dans un support, comme le mon-

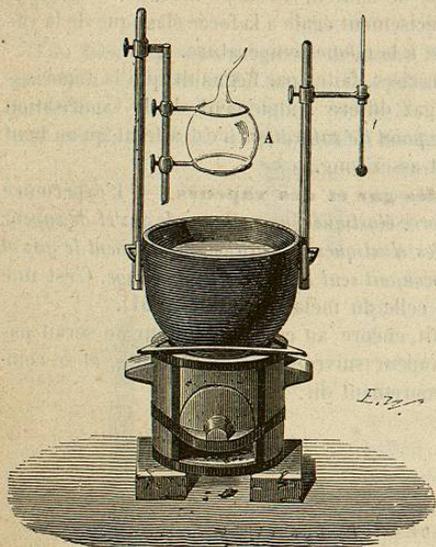


Fig. 232. — Détermination de la densité de vapeurs; procédé de M. Dumas.

tre la figure, et on le fait plonger dans un bain d'huile ou d'alliage fusible, de manière à obtenir toujours une température très notablement supérieure au point d'ébullition du liquide intérieur. La vapeur s'échappe par la pointe effilée, sous la forme d'un jet, et entraîne avec elle l'air du ballon; lorsque le jet cesse de se produire, on ferme la pointe au chalumeau. On note à ce moment la température  $T$  du bain, et la pression atmosphérique  $H'$ ; on retire le ballon, on l'essuie,

et on le reporte sur la balance. Supposons, pour fixer les idées, qu'il ait augmenté de poids; il faudra, pour établir l'équilibre, diminuer d'une certaine quantité  $p$  les 2 grammes placés à côté de lui. Cette quantité  $p$  exprime l'excès du poids  $P'$  de la vapeur qui remplit le ballon à la température  $T$  et sous la pression  $H'$ , sur le poids  $P$  de l'air que contenait ce même ballon à la température  $t$  et sous la pression  $H$ .

Pour trouver  $P$ , on détermine le volume intérieur du ballon. A cet effet, on plonge la pointe sous le mercure, et on la brise; la vapeur intérieure s'étant condensée, le mercure pénètre dans le ballon et le remplit entièrement. On verse ensuite ce mercure dans une éprouvette graduée, afin d'en mesurer le volume; ce volume, ramené à  $0^\circ$ , fait connaître la capacité intérieure  $V_0$  du ballon à la même température. On aura donc le poids  $P$  par la formule

$$P = V_0(1 + kt) 1^{\text{er}}, 293 \frac{H}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

(\*) Il suffit, pour cela, de chauffer légèrement le ballon, et de le laisser ensuite refroidir, en plongeant la pointe ouverte dans le liquide: la contraction de l'air, produite par le refroidissement, fait pénétrer une petite quantité de liquide dans l'appareil.

On en déduit le poids de la vapeur qui remplit le ballon à la température  $T$  et sous la pression  $H'$ , savoir

$$P' = p + V_0(1 + kt) 1^{\text{er}}, 293 \frac{H}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

Il nous reste à trouver le poids  $P_1$  de l'air que contiendrait le ballon dans les mêmes conditions de température et de pression; ce poids est évidemment

$$P_1 = V_0(1 + kT) 1^{\text{er}}, 293 \frac{H}{760} \frac{1}{1 + \alpha T}$$

et si l'on divise  $P'$  par  $P_1$ , le quotient exprime la densité cherchée (\*).

*MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost* ont appliqué la méthode de M. Dumas à la recherche des densités de vapeurs des liquides qui n'entrent en ébullition qu'à des températures très élevées. — Pour cela, ils ont employé des ballons de porcelaine, qu'ils plaçaient dans des étuves chauffées par de la vapeur de mercure, de soufre ou de cadmium, ces corps étant maintenus en ébullition sous la pression atmosphérique. L'avantage de ce mode de chauffage est de donner, pendant un temps aussi long qu'on le veut, une température bien connue, et dont la valeur reste rigoureusement constante.

**299. Densité des vapeurs, dans les conditions où elles se comportent comme des gaz.** — L'expérience montre que la densité d'une même vapeur, par rapport à l'air, lorsqu'on la détermine à des températures de plus en plus éloignées de celle à laquelle le liquide entre en ébullition, présente des valeurs de plus en plus faibles; mais on remarque, en même temps, que ces valeurs diffèrent de moins en moins les unes des autres, et que, *au-dessus d'une certaine température*, elles deviennent *sensiblement constantes*. — Donc, sous ce point de vue encore, les vapeurs ressemblent aux gaz proprement dits: pour toutes les températures suffisamment supérieures à leur point de liquéfaction, leurs densités par rapport à l'air deviennent *indépendantes de la température et de la pression*, ou, en d'autres termes, elles suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Avant d'atteindre cette limite, certaines vapeurs éprouvent des variations de densité considérables. — Ainsi, d'après M. Cahours, la densité de la vapeur d'acide acétique à la température de  $125^\circ$  est 5,20; à la température de  $230^\circ$ , elle est seulement 2,09. A partir de cette tempé-

(\*) Nous avons supposé que, au moment où l'on brise sous le mercure la pointe du ballon, celui-ci s'emplit complètement. Il peut arriver que la vapeur du liquide volatil n'ait pas expulsé la totalité de l'air; on en retrouve alors une bulle dans le ballon après la rentrée du mercure. On la fait passer au sommet d'une éprouvette graduée, on en mesure le volume à une température et à une pression connues, et on en déduit le poids. Ces données permettent d'effectuer les corrections que nécessite la présence de cet air.

rature, elle reste sensiblement constante. — La densité de la vapeur de soufre, prise vers 500°, c'est-à-dire très peu au-dessus du point d'ébullition, est environ 6,6; à la température de 1000°, elle n'est plus que 2,2 (c'est-à-dire trois fois moindre). Pour les températures supérieures, elle conserve sensiblement la même valeur : c'est ce qui a été vérifié par les expériences de MM. H. Deville et Troost.

Pour chaque vapeur, on réserve généralement le nom de *densité* à cette *valeur limite*, vers laquelle tendent les valeurs déterminées à des températures croissantes, et qui peut être considérée comme caractérisant le point où cette vapeur commence à se comporter comme un gaz. — Le tableau suivant donne les densités de quelques vapeurs, ainsi définies.

	DENSITÉS DE VAPEURS.
Alcool . . . . .	1,615
Eau . . . . .	0,622
Éther . . . . .	2,586
Iode . . . . .	8,716
Mercure . . . . .	6,976
Phosphore . . . . .	4,420
Soufre . . . . .	2,209

Parmi ces résultats, il est important de retenir, en vue des applications, celui qui est relatif à la vapeur d'eau, dont la densité est 0,622.

— On emploie quelquefois aussi la valeur  $\frac{5}{8}$ , qui diffère peu de la précédente.

**500. Calcul du poids de vapeur d'eau qui est contenu dans un volume déterminé d'air saturé à une température connue.**

— La tension de la vapeur d'eau étant la même dans l'air que dans le vide à la même température (295), on trouvera le poids  $p$  de la vapeur qui sature un volume  $V$  d'air à la température de  $t$  degrés, en remplaçant, dans la formule générale établie précédemment (251) la densité  $d$  par 0,622, et la force élastique  $H$  par la tension maximum  $F$  de la vapeur d'eau à  $t$  degrés :

$$(1) \quad p = V \times 1^{\text{er}},295 \times 0,622 \frac{F}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t},$$

ou encore, en employant la densité approchée  $\frac{5}{8}$ ,

$$(1 \text{ bis}) \quad p = V \times 1,295 \times \frac{5}{8} \frac{F}{760} + \frac{1}{1 + \alpha t} (*).$$

(\*) Il est bon de remarquer que, dans ces formules,  $p$  est exprimé en grammes et  $V$  en litres. — Même remarque pour les formules (2) et (2 bis) du paragraphe suivant.

**501. Calcul du poids total d'un volume déterminé d'air saturé de vapeur d'eau à une température connue.** — Le poids total  $P$  d'un volume  $V$  d'air saturé de vapeur d'eau se compose de deux parties : le poids  $p$  de la vapeur, et le poids  $p'$  de l'air supposé sec. Or, d'après la loi du mélange des gaz et des vapeurs, si l'on désigne par  $H$  la force élastique totale de l'air humide, celle de l'air supposé sec est  $H - F$ . La formule établie plus haut (251) donne donc le poids  $p'$ , en y remplaçant  $d$  par l'unité, et  $H$  par  $H - F$ , ce qui donne :

$$p' = V \times 1^{\text{er}},295 \times \frac{H - F}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t},$$

en ajoutant, à cette valeur de  $p'$ , la valeur de  $p$  donnée par l'expression (1) du paragraphe précédent, il vient :

$$P = V \times 1^{\text{er}},295 \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{1}{760} \times (H - F + 0,622 F),$$

ou bien

$$(2) \quad P = V \times 1^{\text{er}},295 \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{H - 0,578 F}{760}.$$

Si l'on prend pour densité de la vapeur d'eau la valeur  $\frac{5}{8}$ , c'est-à-dire pour la valeur du poids  $p$  l'expression (1 bis) du paragraphe précédent, on a :

$$(2 \text{ bis}) \quad P = V \times 1^{\text{er}},295 \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{(H - \frac{3}{8} F)}{760}.$$

Cette dernière formule est très fréquemment employée.