

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES GAZ

II. — ÉLÉMENTS CRITIQUES ET TENSIONS DE VAPEUR DE L'OXYDE DE MÉTHYLE

PAR MM.

ETTORE CARDOSO ET ALFREDO BRUNO

Il existe un nombre très limité de mesures de tensions de vapeur de l'oxyde de méthyle. On doit mentionner celles de REGNAULT (1872) ⁽¹⁾, qui s'étendent entre -30° et 30° , et celles plus modernes, mais peu nombreuses, de BRINER et CARDOSO ⁽²⁾. En ce qui concerne les constantes critiques, les indications sont également très limitées. On trouve, dans la littérature, une mesure de température critique due à NADEJDINE ⁽³⁾, vient ensuite une détermination isolée de pression critique de LEDUC et SACERDOTE ⁽⁴⁾, et, pour terminer, une mesure de température et une de pression critique de BRINER et CARDOSO ⁽⁵⁾.

Nous avons repris l'étude expérimentale de ces constantes, non seulement pour combler une lacune stœchiométrique, mais aussi parce que ces constantes nous sont devenues nécessaires pour d'autres études dont nous espérons rendre compte prochainement.

Pour effectuer les mesures, décrites ci-après, nous avons utilisé les dispositifs expérimentaux qui nous ont permis la détermination des densités des phases coexistantes de ce même gaz ⁽⁶⁾. Il a fallu introduire, seulement, quelques petites variantes dont nous parlerons plus loin.

1° Le tube laboratoire utilisé est semblable à celui de la figure 1 du mémoire précédent, mais, comme il faut transmettre la pression, du fluide au manomètre, le

⁽¹⁾ Mémoires de l'Académie.

⁽²⁾ J. Ch. phys., t. 6, p. 641 et suiv., 1908.

⁽³⁾ J. Soc. Phys. Chim. russe, 25, 1883.

⁽⁴⁾ Ann. Ch. Phys., t. 26, p. 1, 1898.

⁽⁵⁾ Loc. cit.

⁽⁶⁾ Cf. mémoire précédent.

mercure, qui transmet cette pression, ne doit plus être congelé. Pour cette raison, le tube laboratoire est tout simplement courbé deux fois à angle droit, comme dans nos recherches sur les gaz permanents ⁽¹⁾.

Le remplissage a été effectué avec toutes les précautions habituelles sans se préoccuper, bien entendu, de la pression de remplissage qu'il est inutile de connaître, dans ce cas.

2° Le dispositif général est identique à celui de la figure 2 (Cf. mémoire précédent) ; nous y avons adjoint un manomètre à écrasement en verre, qui permet la mesure des pressions. Ce piézomètre a déjà servi excellemment dans la détermination des tensions de vapeur de l'hydrogène sulfuré ⁽²⁾, et son calibrage, avec des manomètres à poids de précision, a déjà été publié ⁽³⁾. Il n'y a rien à ajouter à ce qui a été dit sur la réalisation et la mesure des températures constantes.

La réaction génératrice, utilisée pour la préparation des trois échantillons ⁽⁴⁾ gazeux que nous étudiâmes, était la même (éthérification de l'alcool méthylique, exempt d'acétone, par l'acide sulfurique). Nous indiquerons que l'échantillon n° 3 avait servi à la détermination des densités des phases coexistantes.

Les mesures de t_c et p_c ont été effectuées avec cet échantillon seulement et nous ont fourni les valeurs suivantes :

$$t_c = 126^{\circ}90 \pm 0^{\circ},05 \qquad p_c = 52,00 \text{ atm. } \pm 0,05.$$

3° Le tube laboratoire était muni d'un petit agitateur de Kuenen qui nous a été très utile dans ces mesures de tensions.

Pour chaque température, on déterminait la valeur de la pression au commencement de la liquéfaction, vers la moitié et à la fin. En introduisant toutes les corrections, dues aux dénivellations du mercure dans les différentes parties de l'appareil, nous avons toujours trouvé que les trois valeurs de la pression étaient pratiquement identiques.

Chaque mesure de tension était donc un contrôle de la pureté du gaz.

Dans le tableau qui suit on trouvera le nom des liquides employés pour le chauffage de l'étuve, la température à laquelle ils bouillaient, la pression d'ébullition, qui nous a permis la déduction de cette température, et le nom des auteurs des mesures des tensions de vapeur de ces liquides.

Les températures de 49°75, de 48°50 et au-dessous ont été réalisées, comme dans les mesures des densités, au moyen de bains d'eau, ou d'alcool (refroidi par de la neige carbonique) contenus dans un Dewar. La température à 0° a été, naturellement, obtenue au moyen de glace contenue dans un entonnoir.

⁽¹⁾ J. Ch. phys., t. 13, p. 312, 1915.

⁽²⁾ Gazz., t. 51, p. 153, 1921.

⁽³⁾ J. Ch. phys., t. 19, p. 217, 1921. Ce manomètre à écrasement a été recalibré avec le manomètre à poids vers janvier 1923, c'est-à-dire près de 3 ans après sa construction. Les valeurs obtenues ont été concordantes à 0,05 atmosphère, avec celles publiées.

⁽⁴⁾ Les préparations ont été effectuées à trois époques distinctes.

	t (cent.)	P (millim.)	Auteurs
Chlorobenzène	126,90	661,20	Young
»	125,90	642,55	»
»	122,20	578,00	»
»	117,80	509,34	»
»	116,82	494,90	»
»	113,75	451,41	»
»	112,80	438,50	»
Toluène	110,57	756,80	Timmermans
Eau	99,90	757,00	Chappuis
Toluène	99,20	544,20	Kahlbaum
»	90,25	407,80	»
Benzène	80,10	757,28	Young
Alcool méthylique	64,68	754,70	Young, Timmermans
Acétone	56,02	757,18	Timmermans
Sulfure de carbone	46,13	757,23	»

Nous sommes parvenus à représenter nos résultats expérimentaux par une formule à trois termes seulement dont voici l'expression numérique :

$$(1) \quad \text{Log}_{10} p = 0,40654 + 0,016082 t - 0,000069963 t^2 + 0,00000019343 t^3.$$

Cette formule, comme on peut s'en rendre compte par l'examen du tableau suivant, représente les résultats avec une précision de $\pm 0,12$ atm. ⁽¹⁾, environ. Nous l'avons établie surtout pour en déduire le premier coefficient différentiel qui est très utile et qui, naturellement, est plus précis que la formule primitive dont il dérive. On trouve ainsi :

$$\frac{dp}{dt} = p(0,037031 - 0,00032220 t + 0,0000013362 t^2).$$

Dans ces deux formules t est la température centigrade et p la pression exprimée en atmosphères.

Le tableau suivant réunit les tensions déterminées par l'expérience et au moyen de la formule (1). Nous y avons joint la désignation de l'échantillon qui a servi à chaque mesure ⁽²⁾.

A l'aide des tensions expérimentales nous avons tracé un graphique très soigné sur lequel 1 millimètre valait 0,1 atm. et 0°10.

Les points expérimentaux sont distribués au-dessus et au-dessous de la ligne de sentiment à une distance moyenne de $\pm 0,05$ atm. environ ; l'écart dépasse rarement 0,10 atm. (2 fois).

⁽¹⁾ Les tensions calculées par cette formule sont systématiquement un peu basses (environ $-0,12$ atmosphère).

⁽²⁾ L'échantillon 3 est celui sur lequel on a déterminé les 3 constantes critiques.

Tensions de vapeur de l'oxyde de méthyle

Echantillon	Temp. cent.	Pres. obs.	Pres. calc.	Pres. obs.-Pres. calc.
3	126,90 (critique)	52,00	52,00	0,00
3	125,90	51,00	51,08	— 0,08
3	122,20	47,67	47,85	— 0,18
3	117,80	44,06	44,29	— 0,23
3	116,82	43,41	43,56	— 0,15
3	113,75	41,24	41,24	0,00
3	112,80	40,43	40,55	— 0,12
3	110,57	38,82	38,98	— 0,16
2	99,90	32,14	32,19	— 0,05
3	99,20	31,75	31,79	— 0,04
1	90,25	26,80	26,93	— 0,13
1	80,10	22,14	22,14	0,00
1	64,63	15,95	16,08	— 0,13
1	56,02	13,11	13,24	— 0,13
3	49,75	11,22	11,41	— 0,19
3	48,50	10,91	11,07	— 0,16
1	46,13	10,31	10,44	— 0,13
1	33,55	7,49	7,49	0,00
3	25,40	6,05	5,93	+ 0,12
1	23,75	5,64	5,64	0,00
2	16,80	4,58	4,55	+ 0,03
1	9,25	3,58	3,54	+ 0,04
1-2-3	0,00	2,52 (moyenne)	2,55	— 0,03

Les tensions de vapeur que nous proposons sont relevées, par interpolation graphique de la courbe de sentiment, et sont classées dans le tableau suivant :

T (cent.)	P (atm.)	T (cent.)	P (atm.)	T (cent.)	P (atm.)
0,00	2,52	44,00	9,80	88,00	25,77
2,00	2,69	46,00	10,28	90,00	26,71
4,00	2,90	48,00	10,75	92,00	27,75
6,00	3,14	50,00	11,30	94,00	28,82
8,00	3,36	52,00	11,86	96,00	29,95
10,00	3,65	54,00	12,46	98,00	31,09
12,00	3,94	56,00	13,02	100,00	32,24
14,00	4,23	58,00	13,69	102,00	33,40
16,00	4,50	60,00	14,37	104,00	34,62
18,00	4,80	62,00	15,09	106,00	35,89
20,00	5,11	64,00	15,79	108,00	37,19
22,00	5,40	66,00	16,50	110,00	38,49
24,00	5,69	68,00	17,27	112,00	39,86
26,00	6,02	70,00	18,02	114,00	41,30
28,00	6,40	72,00	18,82	116,00	42,76
30,00	6,76	74,00	19,65	118,00	44,28
32,00	7,20	76,00	20,50	120,00	45,82
34,00	7,60	78,00	21,33	122,00	47,50
36,00	8,04	80,00	22,18	124,00	49,30
38,00	8,47	82,00	23,01	126,00	51,17
40,00	8,91	84,00	23,92	126,90 (critique)	52,00
42,00	9,36	86,00	24,82		

Nos tensions sont en accord suffisant avec les quelques mesures effectuées il y a une quinzaine d'années en collaboration avec M. le Prof. Briner ⁽¹⁾, et avec celles de Regnault ⁽²⁾.

Naples, Istituto di Chimica-Fisica della R. Università.
Avril-Août 1922.

⁽¹⁾ Les mesures de ¹BRINER et ²CARDOSO furent faites pour des études de mécanique chimique

⁽²⁾ Loc. cit
