

CONSTANTES PHYSIQUES DU CHLORE

TENSIONS DE VAPEUR DU CHLORE LIQUIDE
DENSITÉS DU CHLORE LIQUIDE ET DE SA VAPEUR SATURANTE
LES TROIS CONSTANTES CRITIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

MAURICE PELLATON

Licencié ès sciences.

GENÈVE
IMPRIMERIE ALBERT KUNDIG
—
1915

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Jaquerod et Berthoud, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, octobre 1915.

Le Doyen :

Dr O. FUHRMANN.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Prof. A. JAQUEROD, auquel j'exprime ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

INTRODUCTION

Des expériences exécutées dans ce laboratoire ¹ ont permis de déterminer avec la précision dont est susceptible la technique moderne, la densité du chlore gazeux.

La valeur obtenue du poids du litre normal de ce gaz est 3,214 gr. Le poids atomique auquel conduit ce résultat 35,28 est très inférieur à celui obtenu dans ces dernières années, soit par voie chimique, soit par voie physico-chimique (35,46).

Les auteurs de ce travail ont émis, dans le but d'expliquer ce désaccord frappant, plusieurs hypothèses, en particulier celle d'une dissociation partielle du gaz chlore à la température ordinaire.

Comme suite de ce travail, il était naturel de se demander si le chlore était une substance normale. Ce fut le but de nos recherches ; nous en publions les résultats dans le présent mémoire.

Nous nous sommes proposés d'abord de mesurer les constantes physiques suivantes :

1° Les tensions de vapeur du chlore liquide de -80° à la température critique pour établir la courbe des tensions.

2° Les densités du chlore liquide et de sa vapeur saturante de -80° à la température critique afin d'établir la courbe des densités.

¹ JAQUEROD et TOURPAÏAN, *Journal chim. phys.*, 11, p. 3 et 269 (1913).

3° Les constantes critiques du chlore.

Les tensions du chlore liquide ont été déjà mesurées par Knietsch¹. Il se servait d'un manomètre à mercure; ce liquide étant attaqué par le chlore, il l'en séparait par une couche d'acide sulfurique concentrée très pure.

Pour les températures inférieures à 0° et à condition d'opérer rapidement, ce dispositif donne de bons résultats. Nous avons reconnu qu'il était inutilisable aux températures supérieures à 0°. Nous avons employé alors un dispositif nouveau supprimant complètement l'acide sulfurique, le chlore étant uniquement en contact avec du verre.

A notre connaissance, les densités du chlore liquide et de sa vapeur n'avaient pas encore été trouvées expérimentalement. La densité critique de ce corps n'est donnée nulle part.

Quant aux autres constantes critiques, la température critique et la pression critique, elles ont été déjà déterminées à plusieurs reprises.

Ladenburg donne	$t_c = 148^\circ$	²	
Dewar	$t_c = 141^\circ$	³	$p_c = 83,9$ atm.
Knietsch	$t_c = 146^\circ$	⁴	$p_c = 93,5$ »

Les résultats sont discordants. Nos données expérimentales ont permis le calcul des chaleurs latentes de vaporisation du chlore liquide.

Ajoutons que, ayant manipulé fréquemment le chlorure aurique dans le cours de ces expériences, nous en avons mesuré les tensions de dissociation de 140°-260°.

¹ KNIETSCH, *Liebiger Ann.*, 259, p. 100 (1890).

² LADENBURG, *Ber. Chem. Gesell.*, 11, p. 818 (1878).

³ DEWAR, *Phil Mag.* (5), 18, p. 210 (1884).

⁴ KNIETSCH, *Liebiger Ann.*, 259, p. 100 (1890).

PRÉPARATION DU CHLORE

Pour avoir toutes chances de succès dans les mesures entreprises, il était indispensable d'obtenir du chlore aussi pur que possible, car la présence d'impuretés, une trace d'air par exemple, affecte d'une erreur considérable les constantes critiques.

Le chlore pur a été obtenu par la décomposition, sous l'action de la chaleur, du chlorure aurique AuCl_3 . Ce composé se dissocie en chlore Cl_2 et en chlorure aureux AuCl ; sa tension faible à 140° ($4,5^{\text{mm}}$) atteint 760^{mm} vers 254° . (Voir mesure des tensions de dissociation du chlorure aurique).

Préparation du chlorure d'or.

La chloruration de l'or a été faite par voie directe et sèche vers 200° ; la fixation du chlore n'est complète que si l'or est préalablement précipité.

L'or dont nous disposions (30 grammes environ) fut dissous dans l'eau régale, évaporé à sec et repris par l'eau. Précipité ensuite par le sulfate ferreux, il était lavé à l'eau distillée jusqu'à la disparition de la réaction du fer et bien séché. On l'introduisait ensuite dans un tube de verre entre deux tampons de laine de verre aux extrémités duquel furent soudés des tubes remplis d'anhydride phosphorique destinés à protéger le chlorure d'or contre l'humidité.

Appareil.

L'appareil employé pour la chloruration se composait : d'un ballon de $2\frac{1}{2}$ litres de capacité contenant une quantité suffisante de bioxyde de manganèse précipité (Kahlbaum), de fla-

cons laveurs renfermant les uns, une solution concentrée de sulfate de cuivre pour absorber l'acide chlorhydrique entraîné, les autres de l'acide sulfurique pour retenir la vapeur d'eau, de tubes à anhydride phosphorique et du tube à or.

Toutes les parties de cette canalisation étaient soudées entre elles. L'appareil étant monté, on faisait passer sur l'or chauffé électriquement à 300° environ un courant lent d'air sec afin de chasser les dernières traces d'humidité. L'acide chlorhydrique pur à 20 % environ était ensuite introduit dans le ballon. En plaçant ce dernier dans un bain-marie le dégagement du chlore pouvait être régularisé facilement.

Le tube à or était chauffé à 200° ; c'est la meilleure température pour la fixation du chlore par l'or. Cette opération terminée, elle durait environ trois heures, on laissait refroidir, puis on détachait de la canalisation, avec le couteau à verre, le tube à chlorure d'or, toujours accompagné des deux tubes à anhydride phosphorique. On disposait ainsi, à l'état de chlorure aurique d'une certaine quantité de chlore, facile à renouveler par rechloration avant une expérience.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE

Nous avons utilisé pour cette détermination la méthode optique simple et expéditive. Elle consiste à déterminer la température à laquelle disparaît le ménisque du liquide dans de petits tubes (tubes de Natterer).

Remplissage des tubes de Natterer.

Le remplissage de ces tubes est une opération délicate, car il faut éviter la présence de corps étrangers, en particulier l'air qui pourrait se trouver dissous dans le liquide.

Appareil pour le remplissage.

L'appareil utilisé, tout en verre, les différentes parties soudées entre elles, se composait : du tube à chlorure d'or relié à un tube en T dont l'une des branches communiquait avec la pompe à mercure, et l'autre avec une série de petits tubes.

On y faisait le vide et on chauffait successivement toute la canalisation en promenant la flamme d'un bec Bunsen, afin d'éliminer toute trace de vapeur d'eau. Au bout de trois heures, la pression mesurée avec un vacuomètre de genre MacLeod n'était plus que de 4-5 millièmes de millimètre, elle se maintenait à cette faible valeur aussi longtemps que l'on voulait. Alors la communication avec la pompe était rompue au moyen du chalumeau et il pouvait être procédé à la décomposition du chlorure aurique et à la liquéfaction dans les petits tubes du chlore dégagé.

Le tube à chlorure d'or se chauffait électriquement. On immergeait l'un des petits tubes dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther ($-78^{\circ},90$ pression 725^{mm}). La tension du chlore liquide à cette température étant de $62,0^{\text{mm}}$ (voir mesure des tensions du chlore liq.), il n'était pas nécessaire de chauffer le chlorure au delà de 200° , car à cette température sa tension de dissociation est de 100^{mm} . Le chlorure se condensait; quand il atteignait le tiers environ du tube, on détachait celui-ci de l'appareil par un coup de chalumeau sur la partie effilée. On répétait l'opération pour chacun des autres petits tubes.

Appareil pour la mesure de la température critique.

La précision de la mesure de la température critique dépendait du mode de chauffe utilisé. Il était indispensable pour resserrer entre des limites étroites la température de la disparition du ménisque et celle de l'apparition du brouillard, de pouvoir régler celle-ci à un centième de degré près.

L'étuve employée (fig. 1) réalisait cette condition. Elle était constituée par un grand Dewar contenant de la glycérine. Il était pourvu d'un couvercle qui donnait passage :

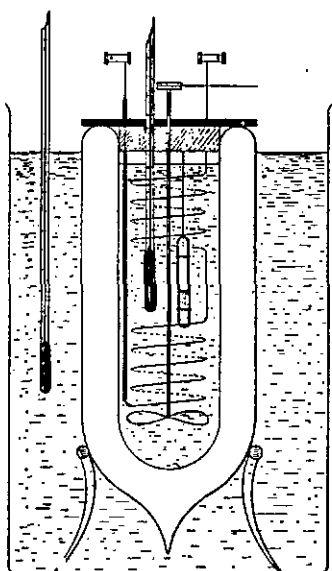


Fig. 1

à un agitateur hélicoïdal mû par un moteur électrique, à un thermomètre divisé en dixièmes de degré permettant d'estimer le centième. Son réservoir était en contact avec le tube de Natterer, suspendu dans le liquide tout près de l'axe de l'agitateur.

La glycérine était chauffée par le courant d'une batterie d'accumulateurs qui traversait un fil contourné en hélice, plongeant dans le liquide. Pour protéger le Dewar contre les causes de refroidissement extérieur, il était placé dans un grand vase de verre rempli de glycérine dont la température était maintenue dans le voisinage de 140° (également par chauffage électrique). Une glace épaisse placée devant l'appareil préservait l'observateur dans le cas d'une explosion. Deux rhéostats de réglage du courant permettaient d'élever ou d'abaisser la température avec une extrême lenteur.

Contrôle du thermomètre.

Le thermomètre (93° - 146°) permettait d'estimer le centième de degré. Nous nous sommes aussi servi de cet instrument dans la mesure des tensions de vapeur, aussi l'avons-nous soumis à un contrôle à différentes températures. Le point 100 a d'abord

été vérifié; nous avons ensuite déterminé la correction vers 130° en le plongeant dans de la vapeur de chlorobenzène (Kahlbaum) en ébullition. Ce liquide, d'abord distillé, et fractionné passait dans 2 centièmes de degré. La correction vers 144° fut trouvée par comparaison avec un thermomètre contrôlé vers 130° (chlorobenzène) et 154° (bromobenzène).

Résultats expérimentaux.

Les mesures ont porté sur quatre tubes de densités moyennes de remplissage se rapprochant le plus possible de la densité critique. Dans deux d'entre eux (tube n° 1, tube n° 2), le ménisque partant du tiers disparaissait en haut; pour les deux autres (tube n° 3, tube n° 4) en bas. Il était très difficile d'obtenir un tube dans lequel le ménisque disparaissait au milieu du tube avec une chauffe très lente. La température critique est sensiblement indépendante du remplissage; pour les quatre tubes elle a été la même à moins d'un dixième de degré. L'écart entre la disparition du ménisque et l'apparition du brouillard n'excédait pas deux centièmes de degré.

Voici nos résultats (toutes corrections faites):

Tube N° 1	Tube N° 2	Tube N° 3	Tube n° 4
143°,99	143°,98	143°,95	144°,05

Nous avons trouvé (correction de la colonne émergente et celle du thermomètre faites):

$$t_c = 144^{\circ},0$$

DÉTERMINATION DES TENSIONS DU CHLORE LIQUIDE DE -100° A 144° .

Pour mesurer les tensions de vapeur du chlore liquide, Knietsch s'est servi d'un manomètre à mercure; ce liquide

étant attaqué par le chlore, il recouvrait la colonne mercurielle d'un index d'acide sulfurique concentré très pur. Si ce dispositif donne de bons résultats aux basses températures, il n'en est plus de même lorsque les tensions atteignent quelques atmosphères, car la pression semble favoriser l'attaque de l'acide par le chlore et il doit en résulter du produit gazeux. Nous nous en sommes rendus compte dans une première expérience faite pour mesurer la tension du chlore liquide à 0°.

Pour la mesure des tensions aux températures supérieures à 0°, nous avons employé un dispositif nouveau décrit plus loin dans lequel on évite complètement le contact du chlore avec l'acide sulfurique et le mercure.

Détermination de la tension à 0°.

L'appareil se composait d'une ampoule à laquelle on soudait un tube en T dont l'une des branches communiquait avec la pompe à mercure et le tube à trichlorure, l'autre avec un grand manomètre à air libre dont le mercure était recouvert d'une couche d'acide sulfurique concentré. Les différentes parties étaient soudées entre elles. On commençait par faire le vide et on desséchait l'appareil en chauffant légèrement à la flamme. Après trois heures, le vide se maintenait à quatre, à cinq millièmes de millimètre, la communication avec la trompe était interrompue, et on chauffait le tube à chlorure d'or pour avoir du chlore. L'opération du remplissage de l'ampoule se répétait analogue à celle d'un tube de Natterer. Celui-ci venant d'être fait, on entourait l'ampoule de glace fondante, le niveau du mercure dans le manomètre monta petit à petit pour se fixer à

2767,7^{mm} ou 3,64 atm.

Knietsch avait trouvé 3,66 atm.

La mesure fut répétée le lendemain sans remplir à nouveau ;

la pression avait augmenté de deux centimètres d'où cette probabilité que l'acide sulfurique est attaqué par le chlore sous pression. D'ailleurs, les tensions trouvées par Knietsch aux températures supérieures à 0° sont bien supérieures aux nôtres obtenues par une méthode spéciale décrite plus loin.

Nous avons aussi trouvé avec le même manomètre les points suivants :

10°,55	3807 ^{mm}	5,02 atm.
14°,75	4311 ^{mm}	5,67 »

Détermination des tensions aux températures inférieures à 0°.

Nous avons employé le dispositif de Knietsch (*loc. cit.*), et avons reconnu qu'il convenait bien quand les tensions sont faibles et à condition d'opérer rapidement.

Le manomètre à air libre était de petite dimension. Pour éviter une correction, on avait surmonté les deux ménisques d'une couche d'égale épaisseur d'acide sulfurique concentré (Kahlbaum). Les mesures ont été faites aux températures suivantes :

—78°,9	—38°,8	—21°,2
--------	--------	--------

Voici les résultats obtenus :

	Temps.	Tensions.
Mélange acide carbonique solide + éther	—78°,9	62,0 ^{mm}
Mercure congelé	—38°,8	602,5 ^{mm}
Point cryohydratique du chlorure de sodium	—21°,8	1307,0 ^{mm}

Manomètre en verre genre Bourdon.

Nous avons répété les mêmes mesures avec un manomètre en verre rappelant par sa forme celui de Bourdon (fig. 2).

Un tube de verre aplati est enroulé en hélice, son extrémité

supérieure fermée porte un petit miroir, l'autre sera soudée à une ampoule que l'on remplira partiellement de chlore liquide. Le tout était supporté par une tige de fer scellée au mur. Le petit angle dont tournait le miroir, quand la pression intérieure augmentait, était déterminé par la méthode de Poggendorf.

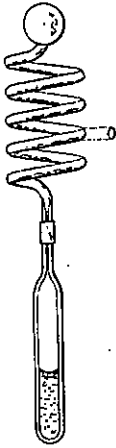


Fig. 2

Une première série d'expériences nous avait montré, comme d'ailleurs on pouvait le prévoir, que cette déviation du miroir est proportionnelle à la variation de pression intérieure.

Pour cela un tube en T était soudé au manomètre ; l'une de ses branches était raccordée à un cylindre à gaz carbonique liquide et l'autre à la petite branche du grand manomètre à air libre.

Après introduction dans l'appareil d'une certaine quantité de gaz carbonique, la pression était lue ainsi que la déviation du miroir.

La lunette se trouvait à 3 m. 330 du miroir. Voici nos mesures : toutes corrections faites.

Pressions en m/m	Déviation en m/m	Rapp. $\frac{\text{Déviation}}{\text{Pression}}$
2031,8	4387,89	0,4680
3974,8	8555,39	0,4647
1051,4	2263,86	0,4644

La fig. 2 montre l'appareil prêt à fonctionner pour la mesure des tensions du chlore liquide aux températures inférieures à la température ordinaire. L'ampoule était entourée d'abord d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, on relevait la position du miroir (zéro des mesures), puis de mesure qu'on congelait. On reprenait le zéro et on immergeait l'ampoule dans le mélange cryohydratique de chlorure de sodium. On faisait de même avec la glace fondante.

Les déviations étant bien connues pour chaque température, on calculait les tensions correspondantes auxquelles on ajoutait 62,0^{mm} (tension du chlore liquide à la température du mélange carbonique). Malheureusement le zéro se déplaçait, les résultats ont toujours été supérieurs à ceux déjà trouvés. Ainsi :

Températures	Tensions man. Bourdon	Tensions man. à air libre
— 38°,8	626,7	602,5
— 21°,2	1337,4	1307,0
0°	2780,7	2767,7

L'appareil n'était peut-être pas suffisamment protégé contre les variations de la température, auxquelles il se montrait sensible; l'approche de la main par exemple, faisait dévier le miroir.

Détermination des tensions aux températures supérieures à 0° (0°-144°).

Nous avons poursuivi la détermination des tensions jusqu'à la température critique en ayant recours à une méthode spéciale dont voici le principe :

Un thermomètre est employé comme manomètre. La température étant constante, si la pression qui agit sur cet instrument varie, le réservoir est déformé, le niveau de la colonne de mercure traduira par ses dénivellations ces variations de pression que l'on pourra ainsi mesurer.

Nous avons tout d'abord étudié la sensibilité d'un tel manomètre sous des pressions variables (jusqu'à 55 atmosphères). Nous avons reconnu que les dénivellations étaient proportionnelles aux variations de la pression.

Étalonnage du manomètre.

Le thermomètre employé comme manomètre indiquait la température de —5° à 12° et donnait par estimation le centième

de degré. Il fut placé dans un tube de verre fermé à un bout, à parois épaisses (2^{mm}) et de diamètre intérieur (5,8^{mm}) à peine supérieur à celui du thermomètre (5,6^{mm}). Le réservoir plongeait dans de la glace fondante.

La partie supérieure était raccordée à une pompe genre Cailletet. On comprimait l'eau dans le tube ; sous l'effet de pressions graduellement croissantes, le niveau du mercure dans le thermomètre montait. On l'observait à l'aide d'une lunette.

Deux manomètres construits avec des tubes bien calibrés donnaient les indications de pression. L'un à azote était employé pour les pressions inférieures à 25 atm., sa constante avait été trouvée à l'aide du manomètre à air libre. L'autre à hydrogène donnait les pressions supérieures à 25 atm.

Nous avons fait plusieurs séries de mesures. Voici nos résultats (corrections pour les écarts de compressibilité faites) :

TABLEAU 1

Divisions du manom.	Pressions en atm.	Rapp. $\frac{\text{divisions}}{\text{pressions}}$	Divisions du man.	Pressions en atm.	Rapp. $\frac{\text{divisions}}{\text{pressions}}$
21,0	18,32	1,146	39,6	34,48	1,150
23,5	20,64	1,141	41,7	36,32	1,148
25,3	22,02	1,149	44,0	38,50	1,147
28,0	24,55	1,142	46,6	40,63	1,147
30,3	26,40	1,148	49,9	43,30	1,143
34,3	29,92	1,146	63,2	54,90	1,151

Les points obtenus se placent bien sur une droite de coefficient angulaire égal à 1,146.

Une variation de niveau de 1,146 division correspond donc à une variation de 1 atm.

Comme on pouvait apprécier le dixième de division (un peu moins du dixième d'atm.), la sensibilité a été considérée comme suffisante surtout pour les hautes pressions.

Quant au zéro, pris au début et à la fin d'une série de mesures, il est resté absolument fixe.

Appareil.

La figure 3 représente l'appareil tout prêt à fonctionner pour la mesure des tensions du chlore liquide.

Un tube de verre à parois épaisses (2^{mm}) de diamètre intérieur 5,8^{mm} et le long de 30 cm. était fermé à l'un des bouts, puis étiré au $\frac{1}{5}$ de sa longueur. La partie supérieure devait fonctionner comme tube de Natterer, l'autre partie était réservée au thermomètre. Pour le remplissage, on tournait l'appareil, le réservoir du thermomètre en haut, celui-ci ne pouvant pas être plongé impunément dans le mélange carbonique. Le tube redressé, le chlore liquide remplissait l'espace annulaire et atteignait le tiers environ de l'ampoule supérieure.

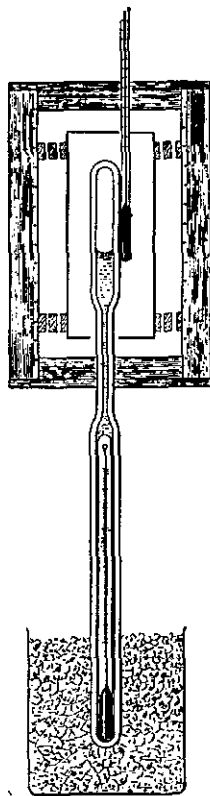


Fig. 3

Détermination du zéro. Fixité.

Le point de départ de toutes les mesures était la tension de vapeur à 0°, tension connue. La division de la graduation du manomètre correspondant à cette pression, devait tout d'abord être déterminée. A cet effet, on immergeait complètement le tube dans de la glace fondante et on lisait à plusieurs reprises. Cette lecture fut refaite, toutes les mesures de tension terminées, et nous avons retrouvé exactement le même résultat.

Le zéro restait donc absolument fixe.

Après cette détermination, l'appareil fut placé bien verticale-

ment. Le thermomètre plongeait jusqu'au zéro de sa graduation dans de la glace fondante. On glissait alors l'étuve.

Etuve.

Elle se compose d'un four électrique cylindrique à l'intérieur duquel se trouve un second cylindre de cuivre placé concentriquement et maintenu par deux disques en bois percés de trous. Une ouverture ménagée dans le fond de ce cylindre donne passage à l'ampoule supérieure du tube à chlore liquide en contact de laquelle venait se placer le réservoir d'un thermomètre donnant le centième de degré, et introduit par le haut. L'espace annulaire était rempli de poussière d'amiante et le four se fermait hermétiquement par deux couvercles en amiante. Une enveloppe de bois remplie de coton protégeait l'étuve des causes extérieures de refroidissement.

Mesures.

On plaçait devant l'appareil une glace en verre épais pour préserver les observateurs dans le cas d'une explosion. Pendant que l'un d'eux observait avec une lunette le thermomètre dont la tige émergeait de l'étuve et réglait la température avec un rhéostat mis à sa portée, l'autre notait, avec une lunette aussi, les indications du manomètre, une fois la température parfaitement stationnaire. On recommençait ces déterminations simultanées à quelques minutes près pour s'assurer de la parfaite constance de la température et de la pression. Il était procédé ensuite à de nouvelles expériences à des températures convenablement échelonnées. Quant au zéro repris après ces mesures, il était resté absolument fixe. Nous avons reconnu que ce dispositif s'appliquait très bien à la mesure des hautes pressions et en particulier à la détermination de la pression critique.

Résultats expérimentaux.

Nous avons employé deux thermomètres, l'un entre 0° et 95° , l'autre de 95° à la température critique.

Le premier a été comparé à différentes températures avec un Baudin étalon; quant au contrôle du second, déjà utilisé dans la détermination de la température critique, nous en avons parlé à propos de cette mesure. Voici nos résultats (corrections de la colonne émergente et du thermomètre faites).

TABLEAU 2

Température	Tensions du chlore liq. en atm.	Température	Tensions du chlore liq. en atm.	Température	Tensions du Chlore liq. en atm.
$12^{\circ},20$	5,17	$112^{\circ},0$	46,04	$141^{\circ},95$	73,24
$33^{\circ},40$	9,44	$120^{\circ},77$	53,14	$141^{\circ},20$	72,97
$57^{\circ},80$	16,74	$124^{\circ},0$	56,24	$143^{\circ},40$	75,32
$72^{\circ},25$	22,64	$127^{\circ},0$	58,69	$144^{\circ},75$	76,74
$84^{\circ},45$	28,64	$132^{\circ},57$	63,94	$147^{\circ},0$	79,44
$103^{\circ},85$	40,04	$138^{\circ},45$	69,84	$147^{\circ},20$	79,94

Courbe des tensions du chlore liquide.

Nous avons construit la courbe des tensions à grande échelle ($1^{\circ} = 3\text{mm}$, $\frac{1}{10}$ d'atm. = 1mm), de laquelle nous avons extrait les tensions de 5 en 5° . On a pu comparer sur celle-ci nos résultats avec ceux de Knietsch. Le désaccord est considérable surtout aux hautes températures.

Tensions du chlore liquide de -100° à 144° .

Nous avons réuni dans le tableau 3 ci-dessous les tensions de 5 en 5° du chlore liquide de -100° à 144° résultant de toutes nos expériences.

TABLEAU 3

Température	Tensions en mm. de Hg	Tensions en atm.	Température	Tensions en mm. de Hg	Tensions en atm.
— 100°	12,4		25°	5692	7,49
— 95°	19,4		30°	6536	8,60
90°	29,0		35°	7479	9,84
85°	42,5		40°	8467	11,14
80°	60,0		45°	9591	12,62
75°	82		50°	10746	14,14
70°	112		55°	12038	15,84
65°	155		60°	13368	17,59
60°	215		65°	14812	19,49
55°	278		70°	16400	21,58
50°	362		75°	18120	23,84
45°	465		80°	19940	26,24
40°	595		85°	21920	28,84
35°	745		90°	23970	31,54
34°,5	760	1,0	95°	26210	34,49
30°	920	1,21	100°	28606	37,64
25°	1130	1,49	105°	31080	40,89
20°	1370	1,91	110°	33770	44,44
15°	1650	2,17	115°	36663	48,24
10°	1975	2,60	120°	39854	52,44
— 5°	2345	3,08	125°	43310	56,99
0°	2766	3,64			
+ 5°	3235	4,25	130°	46690	61,44
10°	3770	4,96	135°	50420	66,34
15°	4324	5,69	140°	54290	71,44
20°	4993	6,57	144°	57760	76,10

Formules.

Pour représenter les tensions, nous avons essayé la formule exponentielle de Biot

$$\log F = a + bx^t + c\beta^t \quad (F \text{ pression, } t \text{ température}).$$

Les cinq constantes furent déterminées au moyen de tensions relevées sur la courbe à cinq températures équidistantes

$$0^\circ \quad 34^\circ,5 \quad 69^\circ,0 \quad 103^\circ,5 \quad 138^\circ,0$$

coïncidant a peu près avec les températures de l'expérience comme on peut en juger par le tableau 2. Voici ces tensions :

Température	Tensions en atm.	Tensions en mm.
0°	3,64	2767,7
34°,5	9,68	7356,8
69°,0	21,14	16066,4
103°,5	39,94	30354,4
138°,0	69,39	52736,4

On a trouvé :

$$a = + 5,485876, \quad b = + 0,00067976, \quad c = - 2,044433$$

$$\log b = \bar{4},8323602 \quad \log c = 0,3105728$$

$$\log \alpha = 0,01315218 \quad \log \beta = \bar{1},99707946$$

Voici quelques points donnés par la formule et en regard les résultats donnés par l'expérience.

TABLEAU 4

Température	Tensions données par la form. exp.	Points expérim.	Température	Tensions données par la form. exp.	Points expérim.
57°,80	16,71 atm.	16,74	120°,77	53,0 atm.	53,14
84°,45	28,52 *	28,64	132°,57	63,8 *	63,94
112°,0	45,97 *	46,04	—	—	—

Nous avons essayé la formule :

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

Les 3 constantes A, B, C, ont été trouvées avec les trois points expérimentaux :

Température	Tensions en mm.	Tensions en atm.
0°	2767,7	3,64
84°,45	21766,4	28,64
143°,40	57243,2	75,32

On a trouvé :

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{A} \\ + \end{array} & \begin{array}{c} \text{B} \\ + \end{array} & \begin{array}{c} \text{C} \\ - \end{array} \\
 \text{A} = 4,922232 & \log \text{B} = 2,9676491 & \log \text{C} = \bar{1},8967405
 \end{array}$$

Voici la concordance avec les autres points expérimentés.

TABLEAU 5

Température	Tensions données par la form. $\log p =$	Tensions données par expérience
33°,40	9,38 atm.	9,44 atm.
57°,80	16,67 .	16,74 .
72°,25	22,59 .	22,64 .
103°,85	40,67 .	40,04 .
120°,77	53,73 .	53,14 .
144°,0	76,10 .	—

Formule de Crafts.

Nous avons aussi essayé la formule de Crafts¹

$$T - T' = (T'' - T''')C .$$

T, T' désignant le point d'ébullition d'une substance gazeuse sous les pressions P, et P', T'', T''' celui de la substance étalon (naphtaline) sous les mêmes pressions.

Crafts a trouvé que C était une constante pour bon nombre de corps. Il indique que, pour d'autres, ce n'est pas le cas et en particulier pour le chlore. La formule est alors :

$$T - T' = (T'' - T''') [C - c(t' - t)]$$

dans laquelle

$$t' - t = \frac{T'' - T'''}{20}$$

c étant une autre constante.

¹ C. R., 1913.

En effet, en prenant pour

$$T''' = 138^{\circ},0, p = 81,15^{\text{mm}}, T' = -74^{\circ},8,$$

pour T'' d'autres températures et pour T les températures correspondantes, on trouve pour le rapport $\frac{T - T'}{T'' - T''}$ les valeurs ci-dessous :

Pressions en mm.	81,15	155,8	279,52	472,56	760	1172,7	1741,5
Temp. (naphtaline)	138°,0	158°,0	178°,0	198°,0	218°,0	238°,0	258°,0
Temp. (chlore)	-74°,8	-64°,93	-54°,91	-44°,7	-34°,5	-24°,11	-13°,60
Rapport $\frac{T - T'}{T'' - T''}$	—	0,4940	0,4972	0,5017	0,5037	0,5069	0,5100

Il en résulte que ce rapport n'est pas constant pour le chlore. Il faut donc employer la deuxième formule dans laquelle on fera :

$$c = 0,4908 \quad c = -0,0032$$

Pression critique,

Les deux formules des tensions donnent pour la tension critique, la première: 76,2 atm., la seconde: 76,1 atm.

Par le graphique, on trouve: 76,0 atm.

Nous avons adopté:

$$p_c = 76,1 \text{ atm.}$$

*Droites de Ramsay*¹.

Soit $T_{\text{alc.}}$ et T_{Cl_2} , les températures absolues pour l'alcool méthylique et pour le chlore liquide correspondant à une même tension de vapeur. Si l'on porte en abscisses $T_{\text{alc.}}$ et en ordonnées le rapport $\frac{T_{\text{alc.}}}{T_{\text{Cl}_2}}$, on doit avoir une droite.

¹ *Phil. Mag.*, janvier 1886.

La vérification a été faite sur les points expérimentaux. Fig. 4.

TABLEAU 6

Tensions de vapeur	Temp. abs. du Cls liq.	Temp. abs. de l'alcool méthyl.	Rapport $\frac{T_{alc.}}{T_{Cl_2}}$
62,0 mm.	194,1	285,2	1,4701
602,5	234,2	332,0	1,4176
1307,0	251,8	352,2	1,3987
2767,7 mm.	273,0	374,78	1,3728
16,74 atm.	330,8	432,0	1,3059
22,64	345,25	445,72	1,2910
40,04	376,85	474,34	1,2587
46,04	385,0	481,86	1,2517
53,14	393,77	489,80	1,2439
58,69	400,0	495,50	1,2387
63,94	405,57	500,50	1,2340

La droite obtenue à un coefficient angulaire égal à 0,001134.
Nous avons fait le même calcul mais avec les résultats de

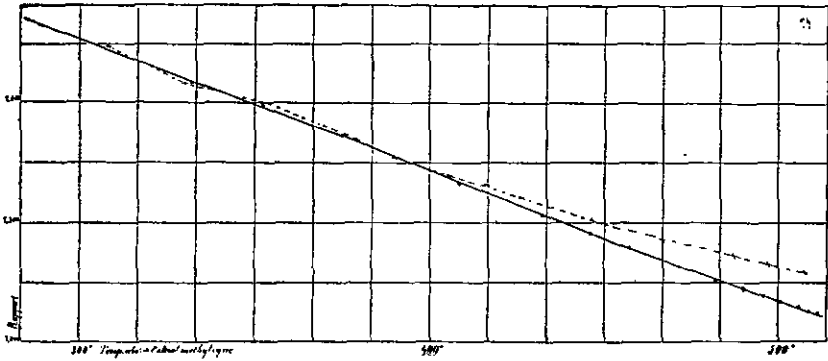


Fig. 4.

Knietsch. C'est la ligne en pointillé sur le graphique. Elle s'écarte notablement de la ligne droite.

Nous avons refait le même calcul avec l'eau. Le coefficient angulaire de la droite est : 0,001134.

Nous avons trouvé dans les deux cas la même valeur, ceci nous a étonné. Nous en avons conclu que le rapport

$$\frac{T_{\text{aq.}}}{T_{\text{alc. méthyl.}}}$$

($T_{\text{aq.}}$, $T_{\text{alc. méthyl.}}$ températures absolues correspondant à la même tension) est constant. En effet, on trouve qu'il est: 1,105.

Le tableau ci-dessous en donne la vérification. La première colonne donne les tensions choisies¹ (de 62^{mm} de mercure à 53,14 atm.).

Les deuxième et troisième colonnes indiquent: les températures absolues de l'eau et l'alcool méthylique correspondant à ces tensions, et la quatrième le rapport.

Tensions	Eau	Alcool méthylique	Rapport
62,0 mm.	315,30	285,0	1,106
602,5 "	366,65	332,0	1,105
2767,7 "	413,96	374,78	1,105
16,74 atm.	477,30	432,0	1,105
40,04 "	524,46	474,34	1,105
53,14 "	541,94	489,80	1,106

Donc en portant en ordonnées les pressions de l'eau et de l'alcool, et en abscisses $\log T$ on obtient deux courbes qu'on fera coïncider par une translation parallèle à l'axe des températures.

Pour ce qui concerne le chlore, ce rapport diminue à peu près linéairement quand la température croît, les deux courbes se rapprochent donc, ou autrement dit, la courbe des tensions du chlore monte moins rapidement que celle de l'alcool méthylique ou de l'eau.

¹ Tensions de la vapeur d'eau: LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, 3^{me} édition. Tensions de l'alcool méthylique: *Phil. Trans.*, 137, p. 326 (1887).

DÉTERMINATION
DES DENSITÉS DU CHLORE LIQUIDE
ET DE SA VAPEUR SATURANTE

Ces mesures, faites d'abord aux températures basses, ont été poursuivies jusqu'à environ 10° au-dessous de la température critique. Nous avons construit la courbe des densités.

Détermination de la densité du chlore liquide
à $-78^{\circ},9$ et 0° .

Ces premières mesures nous ont servi de base pour les mesures subséquentes sur les densités. Elles ont été faites par la méthode du picnomètre. Ce petit instrument était formé d'une ampoule de capacité de 600mm^3 , surmonté d'une tige capillaire graduée. Après un jaugeage minutieux à l'eau, il était rempli de chlore liquide comme un tube de Natterer jusqu'aux premières divisions de la tige. Le remplissage effectué, il s'agissait de déterminer d'abord les volumes occupés respectivement par le liquide et sa vapeur à la température de l'expérience, puis la masse du chlore que renfermait le picnomètre.

Expérience à $-78^{\circ},9$ (pression 725).

On immergeait l'instrument dans un Dewar rempli de mélange carbonique; dix minutes après, on relevait la division atteinte par le niveau du liquide. On recommençait plusieurs fois, et des lectures faites et des résultats du jaugeage, on déduisait facilement les volumes du liquide et de sa vapeur.

Volume du liq. (corr.)

0,6199 cm^3

Volume de la vap. (corr.)

0,11 cm^3

La tension de vapeur est faible à $-78^{\circ},9$. Elle est de $62,0^{\text{mm}}$ (voir mesure des tensions de vapeur du chlore liquide de -100° à 144°). La densité de vapeur à cette température peut se déduire sans erreur de la connaissance du poids du litre normal. Nous avons pris pour ce dernier $3,214$ gr. valeur trouvée dans ce laboratoire¹.

Le poids de la vapeur était donc : 0 gr. 00005 .

Pour la détermination de la masse de chlore contenue dans le pénomètre, celui-ci était pesé plein sur une balance de précision, puis on l'ouvrait en cassant la pointe effilée après avoir refroidi le chlore dans l'anhydride carbonique. On le pesait vide après expulsion des dernières traces de chlore gazeux à l'aide de la trompe.

Nous avons obtenu (toutes corrections faites):

Poids du chlore	=	1 gr. 03680	
Poids de sa vapeur	=	0 » 00005	
Poids du liquide	=	1 gr. 03675	
Densité	=	$\frac{1 \text{ » } 03675}{0 \text{ gr. } 6199}$	= 1 gr. 6725.

Le coefficient de dilatation du verre était $0,0000285$.

Expérience à 0° .

Nous avons procédé d'une façon analogue. L'expérience nous a donné : $1,4678$.

Détermination des densités de 0° à 144° .

La méthode employée est connue sous le nom de « Méthode des états saturés » (Sidney Young)². Deux tubes gradués sont

¹ JAQUEROD et TOURPAÏAN, *Journ. Chim. phys.*, 11, p. 3 et 269 (1915).

² S. YOUNG, *Chem. soc. Journ.*, 59, p. 37 (1891). Voir aussi: TER GAZARIAN *Journ. Chim. phys.*, 4, p. 140 (1906).

remplis de chlore liquide, l'un un peu plus du tiers, l'autre un peu moins, de façon que lorsqu'on les chauffe, le ménisque monte dans l'un et descend dans l'autre. A diverses températures graduellement croissantes, on détermine les volumes v_1, v_2, v_3, v_4 occupés respectivement par la vapeur et le liquide dans les deux tubes. Du système

$$v_1 \delta_1 + v_2 \delta_2 = m_1$$

$$v_3 \delta_1 + v_4 \delta_2 = m_2$$

ou m_1, m_2 représentent les masses de chlore contenues dans les tubes, on tirera les densités du liquide et de sa vapeur à la température de l'expérience. Les tubes ont été d'abord soigneusement calibrés au mercure; pour chacun d'entre eux il fut établi une table de correction. Puis ils furent remplis de chlore liquide comme les tubes de Natterer. Chaque tube étant effilé à l'une de ses extrémités (pour la fermeture au chalumeau) la recherche du volume des pointes a été faite.

Détermination des masses m_1, m_2 .

Nous avons d'abord déterminé les volumes v_1, v_2, v_3, v_4 du liquide et de la vapeur dans chaque tube à $-78^{\circ},9$ (pression 725^{mm}) par immersion des tubes dans le mélange carbonique, puis, en utilisant les densités à $-78^{\circ},9$ trouvées précédemment, nous avons obtenu :

Tube N° 1 $m_1 = 1$ gr. 1425; tube N° 2 $m_2 = 0$ gr. 7423.

Le coefficient de dilatation du verre était 0,0000285.

Marche de l'expérience.

Les deux tubes sont entourés d'un manchon de verre chauffé par la vapeur d'un liquide en ébullition. La température reste très constante, surtout si l'on a soin d'entourer l'appareil de

coton. On a opéré avec plusieurs liquides de chauffe préalablement distillés et fractionnés (éther, chloroforme, benzène, eau, toluène, chlorobenzène). Ils passaient à la distillation dans deux centièmes de degré.

Nous avons fait une deuxième série de mesures en variant le remplissage des tubes. Nous avons :

$$m_1 = 1 \text{ gr. } 2352 \qquad m_2 = 0 \text{ gr. } 5159$$

Les deux tableaux ci-dessous résument les expériences relatives aux densités.

TABLEAU 7

Température	Tube N° 1	Tube N° 1	Tube N° 2	Tube N° 2	Densité du liquide	Densité de la vapeur
	Vol. du liquide	Vol. de la vapeur	Vol. du liquide	Vol. de la vapeur		
	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³		
0°	771,34	790,56	495,22	1192,21	1,4678	0,0128
7°,05	782,19	777,86	500,56	1187,11	1,4445	0,0162
13°,57	790,62	769,75	504,35	1183,65	1,426	0,0195
33°,62	817,62	743,58	514,15	1174,76	1,366	0,0337
58°,73	861,53	700,78	527,34	1162,77	1,278	0,0585
78°,70	896,68	666,51	529,75	1161,30	1,209	0,0877
98°,67	950,30	613,77	526,00	1166,0	1,116	0,1330
109°,0	984,39	580,11	518,57	1173,91	1,065	0,1617
130°,20	1112,61	452,82	450,46	1243,03	0,919	0,2634

TABLEAU 8

Température	Tube N° 1	Tube N° 1	Tube N° 2	Tube N° 2	Densité du liquide	Densité de la vapeur
	Vol. du liquide	Vol. de la vapeur	Vol. du liquide	Vol. de la vapeur		
	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³		
0°	835,36	705,26	339,87	1332,73	1,4678	0,0128
11°,40	851,30	689,25	343,29	1329,84	1,455	0,0173
17°,60	861,62	679,61	343,53	1329,85	1,416	0,0221
33°,78	888,24	653,74	346,36	1327,60	1,367	0,0320
98°,76	1047,53	497,26	301,57	1375,64	1,117	0,1301
130°,58	1263,07	283,07	111,84	1566,85	0,919	0,2637

Toutes expériences terminées, nous avons tenu à vérifier les dernières valeurs de m_1 et m_2 par pesée des tubes successivement pleins et vides avec une balance ayant servi à la détermination des densités gazeuses. L'erreur (toutes corrections faites) n'excéda pas deux dixièmes de milligramme.

En effet, on trouva :

$$m_1 = 1,2350 \quad m_2 = 0,5157$$

Courbes des densités.

Pour coordonner les observations, nous avons construit une courbe à grande échelle (3 mm. = 1°, 1 mm. = 2 millièmes).

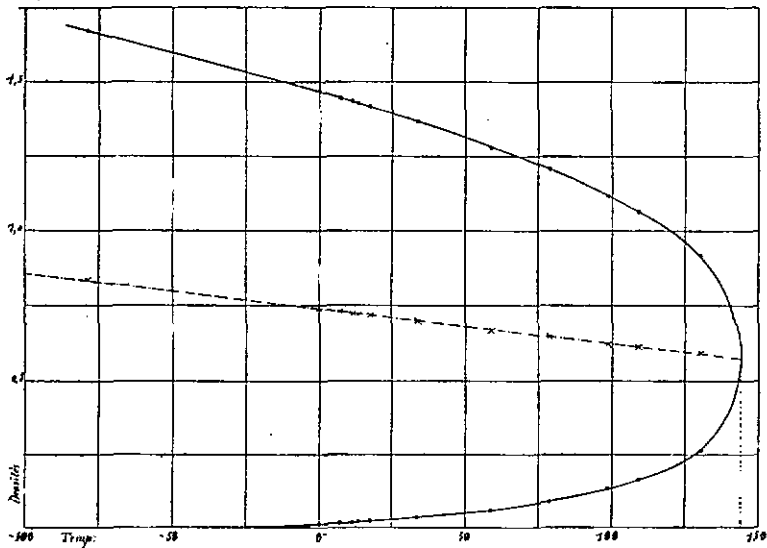


Fig 5

Les densités de dix en dix degrés extraites de cette courbe se trouvent dans le tableau 9.

TABLEAU 9

Température	Densité du liquide	Densité de vapeur	Température	Densité du liquide	Densité de vapeur
— 100	1,717		30	1,377	0,0300
— 90	1,694		40	1,344	0,0384
— 80	1,673		50	1,310	0,0486
— 70	1,646		60	1,275	0,0600
— 60	1,622		70	1,240	0,0740
— 50	1,598		80	1,199	0,0910
40	1,574		90	1,156	0,1125
30	1,550		100	1,109	0,1360
20	1,524		110	1,059	0,1640
— 10	1,496		120	0,998	0,206
0	1,4678	0,0128	130	0,920	0,258
+ 10	1,438	0,0175	140	0,750	0,405
20	1,408	0,0226	144,0	0,573	0,573

Diamètre des densités.

Nous avons reconnu que le diamètre conjugué aux cordes parallèles à l'axe des ordonnées est rectiligne, ce qui a lieu pour les corps normaux. Il est vrai que nous ne l'avons pas prolongé jusqu'au voisinage immédiat du point critique. Son coefficient angulaire est $-0,00116$; on sait que la valeur de ce coefficient pour les différents liquides déjà étudiés, est compris entre $-0,0005$ et $-0,0023$.

Densité critique.

L'ordonnée du diamètre dont l'abscisse correspondante est la température critique ($t_c = 144^\circ, 0$) donne la valeur de la densité critique.

Nous avons trouvé :

$$\Delta = 0,573 \quad \text{ou} \quad v_c = 1,745.$$

Formules.

Les densités du liquide sont données par la formule empirique suivante :

$$y = a + b(144 - t) + c\sqrt{144 - t}$$

assimilant la courbe des densités à un arc de parabole.

Les trois constantes a , b , c ont été trouvées avec les trois points expérimentaux suivants :

Temp.	Densités
0°	1,4678
98°,70	1,1165
130°,50	0,9188

elles sont :

$$a = + 0,687014 \quad b = + 0,0002379 \quad c = + 0,0622109$$

$$\log b = \bar{4},3763929 \quad \log c = \bar{2},7938665.$$

La concordance est excellente, ainsi qu'en témoignent les quelques chiffres du tableau 10.

TABLEAU 10

Température	Densité du liquide données par formule	Densité du liquide données par expérience
- 79°,5	1,670	1,6725
+ 15°,36	1,423	1,424
58°,73	1,281	1,278
78°,70	1,205	1,209
109°	1,063	1,065

Cette formule est applicable entre -100° et 135° .

Les densités de vapeur sont aussi données par une formule analogue.

Les trois constantes calculées avec les points

0°	0,0128
98°,70	0,1320
130°,50	0,2635

sont :

$$a = + 0,48219 \quad b = + 0,002451 \quad c = - 0,068526$$

$$\log b = \overline{3},3893194 \quad \log c = \overline{2},8358585.$$

Voici la concordance :

TABLEAU 11

Température	Densité de vapeur données par formule	Densité de vapeur données par expérience
33°,70	0,0328	0,0328
58°,73	0,0584	0,0585
78°,70	0,0884	0,0877
109°,0	0,1625	0,1617

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION

Nos données expérimentales nous ont permis de calculer par la formule de Clapeyron :

$$L = J \frac{dp}{dt} (u' - u)$$

les chaleurs latentes de vaporisation ¹.

Les valeurs $\frac{dp}{dt}$ ont été calculées par dérivation des formules

¹ Sur les chaleurs latentes de vaporisation du chlore, on avait jusqu'à maintenant les deux points suivants :

$$- 22^\circ \quad 67,4 \text{ cal.} \quad + 8^\circ \quad 62,7 \text{ cal.}$$

Nous trouvons à ces températures :

$$- 22^\circ \quad 64,7 \text{ cal.} \quad + 8^\circ \quad 58,2 \text{ cal.}$$

KNIETSCH, LANDOLT, BÖRNSTEIN, *Tabellen*, 3^{me} édition, p. 474.

qui représentent les tensions ou par la différence

$$\frac{p_{t+5} - p_{t-5}}{10}$$

Les densités du liquide et de la vapeur ont été trouvées par les formules et contrôlées avec celles données par la courbe à grande échelle. Nous avons pris une dizaine de points, tableau 12.

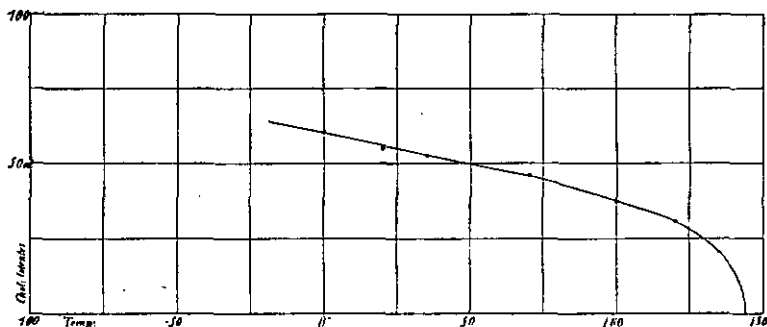


Fig. 6.

Nous avons coordonné les résultats en construisant une courbe ($2\text{mm} = 1^\circ$, $2\text{mm} = 1$ calorie).

Elle est rectiligne pour les températures basses. Nous en extrayons les chaleurs latentes de vaporisation de dix en dix degrés (tableau 13).

TABLEAU 12

Températures	T absolues	Densité du liq.	Densité de la vap.	$\frac{dp}{dt}$	L
- 34°,5	238,5	1,561	0,0038 (calc.)	3,40	67,5
0°	273	1,4678	0,0128	8,92	60,3
20°	293	1,409	0,0230	13,68	54,80
35°	308	1,362	0,034	18,60	52,50
70°	343	1,240	0,074	33,06	46,0
80°	353	1,200	0,091	37,95	43,5
100°	373	1,110	0,136	48,80	37,5
120°	393	0,998	0,206	63,60	30,8
135°	408	0,853	0,313	76,0	20,0
144°	417	0,573	0,573	91,0	0,0

TABLEAU 13

	Température	Chaleur lat. du chlore	Température	Chaleur lat. du chlore
Ebullition sous pression 760	— 34°,5	67,5	60°	47,40
	— 30°	66,5	70°	45,30
	— 20°	64,30	80°	43,0
	— 10°	62,10	90°	40,0
	0°	60,00	100°	37,5
	10°	57,80	110°	34,5
	20°	55,50	120°	30,8
	30°	53,50	130°	24,3
	40°	51,50	140°	12,5
	50°	49,40	144°	0

LE CHLORE, CORPS NORMAL

On sait qu'un grand nombre de substances suivent, avec quelques petites divergences il est vrai, la loi des états correspondants. Ce sont les substances normales. D'autres corps (eau, certains alcools), s'écartent très sensiblement de cette loi. On explique cela par des différences dans la constitution moléculaire. Dans les substances normales, les molécules, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état gazeux subsisteraient comme des individus isolés. Les différences de densité tiendraient uniquement dans le rapprochement plus ou moins grand des molécules. Dans les anormales, les molécules à l'état liquide ou sous de hautes pressions auraient la faculté de former des groupes plus complexes.

Ces phénomènes de polymérisation seraient la cause des divergences qu'ils présentent vis-à-vis de la loi des états correspondants.

Il paraît même exister un groupe de substances monoatomiques (argon, mercure) se conduisant identiquement entre elles, mais tout différemment des substances normales.

Comment se comporte le chlore ? Dans quel groupe rentre-t-il ? Pour répondre, nous pouvons utiliser nos données expérimentales. On peut employer des vérifications pratiques (construction des isothermes, de la courbe de saturation en prenant comme abscisses par exemple : les pressions réduites et les valeurs $\frac{pv}{T}$ non réduites en ordonnées), ou les vérifications par le calcul, qui sont préférables. Examinons les plus importantes :

1° *Loi du diamètre rectiligne (Cailletet et Mathias).*

Pour les substances normales, le diamètre de la courbe des densités est rectiligne. Cette loi n'est pas suivie strictement par toutes. Les écarts semblent dépendre de la grandeur de la densité critique. Si celle-ci est relativement faible, le diamètre est légèrement convexe du côté de l'axe des températures ; si la densité est grande, il est un peu concave.

Notre diamètre déterminé de -80° à $+132^\circ$ est franchement rectiligne.

Loi du tiers de la densité (Mathias). Cette loi se vérifie rigoureusement. La température de solidification du chlore liquide étant -102° (Olzewski), la densité du chlore liquide à cette température tirée de la formule des densités donnée ci-dessus est 1,720.

Mais $\Delta = 0,573$ et le triple de la densité est 1,719.

Volume limite. On sait que l'équation de Van der Waals donne comme volume limite (lorsque $p = \infty$)

$$v = b \quad \text{ou} \quad \frac{1}{3} v_c$$

l'expérience prouve que la compressibilité est encore plus forte et que pour beaucoup de substances, le volume limite s'éloigne peu de la valeur $\frac{1}{4} v_c$.

Nous avons cherché la densité limite à l'aide du diamètre.
Nous trouvons pour

$$T = 0 \quad \delta_1 = 2,112 .$$

Le volume limite réduit est donc

$$\frac{0,573}{2,112} = 0,271$$

valeur très peu différente de celle du gaz carbonique 0,269.

D. Berthelot¹ qui a calculé les volumes limites pour un certain nombre de substances trouve la valeur moyenne 0,26.

2° Courbe des tensions de vapeur.

On doit à Van der Waals² une formule empirique qui permet d'étudier la forme de la courbe des tensions de vapeurs. Elle relie la pression réduite à la température réduite.

$$\log \frac{p_c}{p} = f \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)$$

f est un coefficient qui varie suivant la pression dans des limites étroites pour une même substance normale. Ainsi pour le gaz carbonique³ la grandeur f calculée de $-63^\circ,13$, $p = 3,685$ atm. à $+20^\circ$, $p = 56,3$ atm. oscille entre 2,84 et 2,90.

Les substances anormales sont caractérisées par une valeur de f plus grande (3,25 — 4,20) et beaucoup moins constantes ; les substances monoatomiques par des valeurs faibles (2,25, 2,38) de f . Nous avons appliqué la formule ci-dessus au chlore.

¹ D. BERTHELOT, *Arch. Néerl.* (2), 5, 446 (1900).

² J.-D. VAN DER WAALS, *Kontinuität*, I, § 158 (1899).

³ Die Zustandgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie, J.-P. Kuenen, 1907, p. 101.

Voici nos résultats :

t	p	f
— 78°,9	62,0 mm.	2,59
— 38°,8	602,5 .	2,55
0°	3,64 atm.	2,50
33°,40	9,44 .	2,51
57°,80	16,74 .	2,52
112°,0	46,04 .	2,63
132°,57	63,94 .	2,63

La constance de f n'est pas mauvaise sur une échelle de température de 210° (depuis les pressions les plus faibles 62,0 mm. jusqu'à 64 atmosphères). Remarquons que f passe par un minimum pour les pressions moyennes; c'est d'ailleurs le cas pour le gaz carbonique.

— 63°.13	3,685 atm.	2,88
— 30°	14,0 .	2,84
+ 20°	56,3 .	2,90

La valeur de f pour le chlore est plus faible que pour le gaz carbonique [éthylène 2,75, oxygène 2,50], mais pas aussi faible que pour certaines substances non monoatomiques [hydrogène 2,10, azote 2,27].

Plus près du point critique f augmente (135°, 2,70 ; 140°, 2,83), comme pour le gaz carbonique (30°, 2,99). Avec les logarithmes naturels on aurait : pour le chlore 140°, $f = 6,51$.

3° Valeur de $\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$ au point critique.

La valeur de f au point critique se trouve par la formule

$$f = \frac{T_c}{p_c} \frac{dp}{dT_c}$$

qui se déduit de la formule ci-dessus.

La formule de van der Waals lui donne la valeur 4. Pour les substances normales on trouve un nombre voisin de 7 et pour les anormales des valeurs notablement plus grandes (7,5-9,6).

Le chlore donne : $\frac{dp}{dT_c} = 91$ trouvé par dérivation de la formule

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t \text{ (tableau 12)}$$

et

$$\frac{(144 + 273)}{76,1} \frac{91,0}{76} = 6,56 .$$

4° *Rapport de la densité critique observée à la densité calculée par les formules des gaz parfaits.*

L'équation de van der Waals lui donne la valeur 2,67, mais pour les substances normales la compressibilité est plus forte ; elles donnent des valeurs oscillant entre 3,5 et 3,9. Pour les substances anormales on trouve des valeurs plus grandes (4 à 5) et plus diverses.

Pour le Cl_2 nous avons donc :

$$t_c = 144^\circ,0 \quad p_c = 76,1 \text{ atm.} \quad \Delta = 0,573 .$$

La densité critique théorique (d_{th}) est donnée par la formule

$$d_{th} = \frac{Mp_c}{22412(1 + \alpha t_c)} .$$

Nous obtenons :

d_{th}	$\Delta : d_{th}$
0,15765	3,635
- (gaz carbonique 3,59	gaz sulfureux 3,62)

Notons en passant que si avec notre densité critique, on fait le même calcul mais avec la valeur de Knietsch $p_c = 93,5$ atm., la valeur du rapport est 2,96.

5° *Loi de Trouton.*

Les substances normales suivent assez bien la loi de Trouton.

Le rapport $\frac{ML}{T}$ à la température d'ébullition normale est 20,5 environ. Ici

$$M = 70,92 \quad T = 273 - 34,5 = 238,5 .$$

La courbe des chaleurs latentes du chlore étant à peu près rectiligne aux basses températures, nous avons tiré par extrapolation

$$L_{-34,5} = 67,5 .$$

On a donc :

$$\frac{70,92 \times 67,5}{238,5} = 20,67 .$$

6° *Allure de la courbe des tensions.*

Nous avons comparé la courbe des tensions de vapeur du chlore avec celles d'autres corps dont la température critique n'est pas très éloignée de 144° (hydrogène sulfuré, ammoniaque, gaz sulfureux, chlorure d'éthyle, éther).

Elle s'intercale entre celle de l'ammoniaque et celle du gaz sulfureux ; son allure est celle des corps normaux.

Conclusion.

Les résultats que nous obtenons permettent de porter un jugement sur la façon dont se conduit le chlore. Nous avons vu :

1° qu'il suit exactement la loi du diamètre ; la règle du triple de la densité est satisfaite.

2° que la valeur de f varie dans des limites étroites avec la température;

3° qu'au point critique cette grandeur 6,56 est voisine de celle des substances normales.

4° que le rapport de la densité critique à la densité théorique est 3,635, peu différent de celui du gaz carbonique 3,59;

5° que la loi de Trouton est observée;

6° que l'allure de la courbe des tensions de vapeur est normale.

Ces indications permettent, semble-t-il, de considérer le chlore comme une substance normale, bien qu'on ait parlé d'une polymérisation¹. Rappelons ici que la valeur du poids du litre normal² conduit à un *poids atomique* trop faible; ce résultat est en tous cas incompatible avec l'hypothèse d'une association du chlore.

Néanmoins il subsiste à l'égard du chlore une incertitude à propos de laquelle de nouvelles recherches sont désirables.

APPENDICE

Détermination des tensions de dissociation du chlorure aurique.

Comme nous avons manipulé fréquemment le chlorure aurique dans les expériences décrites précédemment, nous en avons profité pour mesurer les tensions de dissociation de ce corps de 140° à 260°.

Appareil.

Il était composé : d'un petit tube contenant du chlorure aurique (la chloruration pour qu'elle soit complète, avait duré trois heures et demie); de deux tubes à anhydride phosphorique

¹ V. Mathias PIER, *Zeitsch. phys. chem.*, 62, p. 385 (1908).

² *Loc. cit.*, p. 5.

placés aux extrémités du premier; d'un manomètre à air libre (le mercure était recouvert dans les deux branches d'un index d'égale épaisseur d'acide sulfurique concentré. Toutes les parties étaient soudées entre elles.

Expérience.

On commençait par faire le vide dans l'appareil. La pression, trois heures après, n'était plus que de quelques millièmes de millimètre. Pour éliminer les traces de vapeur d'eau, on promenait le long de la canalisation une flamme. Le vide était maintenu pendant vingt-quatre heures; alors on interrompait la communication avec la pompe à mercure. Le tube à trichlorure était alors chauffé très lentement par le four électrique déjà employé dans les mesures des tensions du chlore liquide.

La température était donnée par un thermomètre (0 — 500°) contrôlé, dont le réservoir était en contact avec le tube à trichlorure. Elle pouvait se maintenir constante aussi longtemps que l'on voulait. La tension vers 140° est déjà appréciable (4^{mm}, 5). La température du four restant invariable, on attendait que le ménisque du manomètre se fixe (environ cinq minutes). On recommençait à une température plus élevée. Lorsque celle-ci s'abaissait très lentement, le chlore dégagé se recombinaient progressivement. Les points pris en montant furent repris en descendant. Les mesures ont été faites entre 140° et 260° et nous en avons fait une deuxième série après nouvelle chloruration.

Voici nos résultats (correction du thermomètre, de la colonne émergente, réduction des colonnes mercurielles faites):

TABLEAU 14

Température	Tensions de dissoc. du AuCl ₃ mm.	Température	Tensions de dissoc. du AuCl ₃ mm.
142°,80	5,20	233°,60	380,74
181°,10	41,40	248°,40	644,25
214°,30	181,20	262°,07	992,25
219°,70	224,30		

Courbe des tensions de dissociation du chlorure aurique.

Les résultats obtenus nous permirent de construire la courbe des tensions de dissociation (échelle $2^{\text{mm}} = 1^{\circ}$, $0,5^{\text{mm}} = 1^{\text{mm}}$ de mercure), de laquelle nous avons extrait les tensions de dix en dix degrés de 140° à 260° .

TABLEAU 15

Température	Tensions de dissoc. du AuCl_3 mm.	Température	Tensions de dissoc. du AuCl_3 mm.
140°	4,5	220°	230
150°	7,0	230°	333
160°	10,0	240°	478
170°	18,0	250°	673
180°	30,6	$253^{\circ},7$	760
190°	64	260°	931
200°	100		
210°	151		

Formule.

Les tensions sont données par une formule de la forme

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T.$$

Les constantes A, B, C ont été déterminées par les trois points expérimentaux :

$142^{\circ}80$	$5,15$ mm.
$219^{\circ}70$	$224,30$.
$262^{\circ}07$	$992,25$.

Nous avons trouvé :

$$\begin{array}{ccc} A & B & C \\ + & + & + \end{array}$$

$$A = 51,6852 \quad \log B = 3,84114768 \quad \log C = 1,1170574$$

Voici la concordance pour les autres points expérimentaux :

TABLEAU 16

Température	Tensions AuCl ₃ données par la formule mm.	Tensions AuCl ₃ données par expérience
181°,10	41,5	41,4
214°,30	181,0	181,2
233°,60	379,4	380,7
248°,40	636,8	644,2

La tension à 140° (4^{mm},5) a été calculée par la formule; à 100° on trouve 0,25^{mm}.

Elle est de 760^{mm} à 253°,70.

On obtient aussi une droite (voir page 23) en portant en abscisses T_{aq} . et en ordonnées le rapport $\frac{T_{Cl_3Au}}{T_{aq}}$.

(T_{aq} , T_{Cl_3Au} , t_{emp} . abs. correspondant à la même tension).

Voici d'ailleurs les données :

Tensions en mm.	T_{Cl_3Au}	T_{aq} .	$\frac{T_{Cl_3Au}}{T_{aq}}$.
Points expérimentaux			
5,20	415,80	274,8	1,513
41,40	454,10	307,83	1,475
181,20	487,30	337,29	1,445
224,30	492,70	342,10	1,440
380,74	506,60	354,75	1,428
644,25	521,40	368,45	1,415
992,25	535,07	380,62	1,406

RÉSUMÉ

1. — La température critique du chlore a été déterminée par la méthode optique qui nous a donné :

$$t_c = 144°,0.$$

2. — Les tensions de vapeur du chlore liquide ont été mesurées de -80° à la température critique : de -80° à 0° en nous servant d'un manomètre à air libre (le ménisque étant séparé du gaz chlore par un index d'acide sulfurique concentré); de 0° à 144° par une méthode spéciale. Nous avons obtenu :

$$p_c = 76,1 \text{ atm.}$$

3. — Les densités du chlore liquide et de sa vapeur saturante ont été déterminées par la méthode des deux tubes (Sydney Young). La valeur trouvée à la température critique est :

$$\Delta = 0,573.$$

4. — Les données expérimentales ont permis de calculer les chaleurs latentes de vaporisation du chlore liquide de 0° à 144° .

5. — Nos mesures semblent prouver que le gaz chlore se conduit comme un corps normal.

6. — Nous avons aussi mesuré les tensions de dissociation du chlorure aurique de 140° à 260° .

Neuchâtel, Laboratoire de physique de l'Université.
