La méthode des densités limites et sa précision actuelle : résultats nouveaux

Autor(en): **Moles, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **20 (1938)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742932

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

LA MÉTHODE DES DENSITÉS LIMITES ET SA PRÉCISION ACTUELLE

RÉSULTATS NOUVEAUX

PAR

E. MOLES[1]

On a reconnu depuis quelque temps que, parmi les méthodes physico-chimiques servant à déterminer les poids moléculaires et atomiques des gaz, seule la méthode des « densités limites » de D. Berthelot peut fournir au moment actuel des résultats d'une précision satisfaisante.

D'autre part, les physiciens ayant constaté que la plupart des corps dits simples sont des mélanges d'isotopes, la détermination très précise de la valeur du poids atomique moyen, soit de ce qu'on appelle le poids atomique chimique, serait le seul procédé pour vérifier les rapports isotopiques qu'on détermine par des méthodes physiques. Ceci exige, pour les valeurs des poids atomiques, une précision minimum de 1/10000, ce qui comporte une précision cinq à dix fois plus grande sur les valeurs de la densité limite soit pour le gaz étalon oxygène, soit pour le gaz dont il est question.

Le point de départ de la méthode de D. Berthelot est, on le sait, le fait établi par les physiciens que les lois de gaz sont des lois limites qui se vérifient seulement de façon rigoureuse à de

[1] Mémoire présenté à la Société de Physique et d'Histoire naturelle, séance du 16 décembre 1937.

très faibles pressions. Par suite, les poids moléculaires des gaz sont proportionnels à leurs densités limites; c'est une échelle de poids moléculaires qu'on obtient ainsi, échelle qui ne représente qu'un système de nombres proportionnels qu'on doit fixer par rapport à un gaz de référence (tout comme l'échelle définie par les analyses chimiques). Le gaz de référence étant l'oxygène qu'on accepte par convention comme = 32.000, on arrive ainsi au résultat que le poids moléculaire est égal à 32 fois le rapport des densités limites du gaz étudié et de l'oxygène,

$$\mathrm{PM} = 32.000 \frac{d'_{\mathrm{lim}}\ (\mathrm{gaz})}{d_{\mathrm{lim}}\ (\mathrm{O_2})}$$

C'est sous cette forme si simple qu'il convient de conserver l'expression de la méthode de D. Berthelot pour indiquer que dans chaque cas il est indispensable, à un même chercheur, de déterminer dans des conditions identiques la densité limite du gaz et de celle de l'oxygène. Pour arriver à ce résultat, il faut tout d'abord déterminer la densité de l'oxygène (opération qui sert à l'étalonnage de l'appareil utilisé) sous des pressions différentes comprises entre 0,5 et 1,0 atmosphère. On détermine ensuite la densité du gaz en question sous les mêmes conditions, ce qui conduit à deux séries de valeurs de la densité Lp qu'on ramène à 760 mm et qu'on soumet au calcul analytique pour constater si la densité, toutes corrections faites, est une fonction linéaire de la pression. Ceci fournit une valeur de la densité limite (a, dans l'expression $\mathrm{L}p = a + b \cdot p$) qu'on peut vérifier par extrapolation

$$\mathrm{L}\ p\ ,\quad \mathrm{L}'p\ ,\quad \mathrm{L}''p\ \ldots\ \mathrm{L}_0\ (\mathrm{lim})\ ,$$
$$\mathrm{L}_1 p\ ,\quad \mathrm{L}'_1 p\ ,\quad \mathrm{L}''_1 p\ \ldots\ \mathrm{L}_{1.0}\ (\mathrm{lim})\ .$$

Que la loi linéaire se vérifie pour les gaz dits difficilement liquéfiables est un fait acquis depuis longtemps. Mais aussi pour les gaz plus facilement liquéfiables l'expérience de ces dernières années montre qu'ils suivent la loi linéaire, entre 0 et 1 (et même jusqu'à 3 ou 4) atmosphères, dans les limites d'erreur de l'expé-

rience. Tel est le cas pour les gaz suivants étudiés récemment dans notre Institut [1]:

$$
\begin{aligned}
Lp(O_2) &= (1.427603 \pm 0{,}000010) + 0{,}001341 \cdot p \\
Lp(CO_2) &= (1.963331 \pm 0{,}000008) + 0{,}013606 \cdot p \\
Lp(F_4Si) &= (4.643608 \pm 0{,}000003) + 0{,}04688 \cdot p \\
Lp(NH_3) &= (0.759877 \pm 0{,}000011) + 0{,}01153 \cdot p
\end{aligned}
$$

La détermination de la densité, soit par la méthode classique du ballon, soit par les volumètres (à dégagement ou à condensation) comporte la mesure de la pression, celle de la température et les pesées. Chacune de ces grandeurs doit être déterminée avec une précision qui arrive à 10^{-5} ou dépasse ce degré. En ce qui concerne les pressions, la suppression dans les baromètres de tout raccord en caoutchouc, ainsi que le passage de mercure par des robinets graissés, l'emploi de bains de température constante entourant toute la masse de mercure soit du baromètre, soit du réservoir, l'isolement du gaz par des compensateurs à huile Apiezon et sa filtration préalable au travers de plaques Schott et les lectures au moyen de microscopes et avec éclairage convenable du ménisque, permettent d'atteindre la précision désirée. Pour la température, c'est sa constance qui nous intéresse, pour sa *définition*. L'emploi de bains de glace pilée ou de bains d'eau circulante permet d'arriver au but sans difficulté, en isolant, bien entendu, de façon convenable les conduites servant à raccorder le baromètre aux ballons.

Quant aux pesées, l'emploi de supports qui éliminent les vibrations pour les balances, l'isolement thermique de celles-ci par une double cage et la pesée avec des contrepoids ont permis de reproduire aisément les résultats à près de 0,01 mgr.

Les résultats comportent les corrections habituelles de latitude et altitude et de température sur la pression, celle de réduction au vide des poids marqués et les corrections de contraction des ballons vides ainsi que de la compressibilité du gaz. Il faut y ajouter encore la correction de l'adsorption du

[1] La plus grande partie de ces résultats a été obtenue depuis juillet 1936. Quelques-uns ont été déterminés en novembre et commencement de décembre 1937 à Madrid.

gaz par les parois de verre, correction qui varie suivant les gaz et suivant la nature du récipient. Cette correction a été déterminée expérimentalement dans mon laboratoire par M. Crespi, qui a déduit dans chaque cas le coefficient de correction par cm^2 de surface de verre ainsi que la loi de sa variation avec la pression. Etant donné la précision acquise actuellement, on doit tenir compte de cette correction même pour les gaz peu adsorbables comme l'oxygène. Voici quelques exemples de cette correction x, rapportée au litre sous 760 mm; elle est indiquée à côté de l'erreur probable sur la moyenne Δ_3:

CO_2 (méthode des ballons):

p	= 760	570	475	380 mm
Δ_3	= 0.3	0,7	1,5	$0,7 \times 10^{-5}$
x	= 5.3	6,3	7,0	$7,9 \times 10^{-5}$

NH_3 (méthode du volumètre):

p	= 760	380	266 mm
Δ_3	= 2,8	4,5	$2,0 \times 10^{-5}$
x	= 17,5	29,0	$33,0 \times 10^{-5}$

Des expériences faites sur du verre de Iéna, dont le coefficient d'adsorption est beaucoup plus faible que celui du verre de Thuringe, ont montré combien cette correction se trouve justifiée:

Gaz anhydride sulfureux.

Méthode	Verre	Jauge	N°	L_{760}	Correction d'adsorption
Volumètre	Thuringe	2500 ml	(6)	$2,92652 \pm 0,00001_7$	300×10^{-6}
Volumètre	Iéna	2350 »	(2)	$2,92657 \pm 0,000005$	140 »
				$\Delta = 17 \times 10^{-6}$	

Gaz anhydride carbonique.

Méthode	Verre	Jauge	N°	L_{760}	Correction d'adsorption
Ballon	Thuringe	500 ml	(6)	$1,97693_8 \pm 0,000003$	100×10^{-6}
Volumètre	Iéna	2350 »	(4)	$1,97693_2 \pm 0,000006$	18 »
				$\Delta = 3,0 \times 10^{-6}$	

On voit que les différences entre les valeurs moyennes sont beaucoup plus faibles que les corrections d'adsorption. C'est justement à cause de l'allure bien connue de l'adsorption en fonction de p que nous avons jugé préférable de faire les mesures de la densité dans l'intervalle entre 0,5 et 1,0 atmosphères, pour lequel la variation du coefficient est relativement faible.

Il est donc acquis que nous sommes parvenus à faire les mesures dans son ensemble avec une précision de l'ordre de 10^{-5} et, puisque ce sont toujours des rapports que nous considérons et non pas des valeurs absolues, la précision du résultat final en est accrue, comme l'avait fait déjà remarquer D. Berthelot. En effet, un certain nombre d'erreurs pouvant provenir du jaugeage des récipients, de la densité du mercure utilisé, de la graduation de l'échelle barométrique, de la valeur du litre normal d'oxygène, de celle de l'intensité de la pesanteur à 45°, ou bien de la valeur adoptée pour la compressibilité et pour l'écart à la loi d'Avogadro, sont pratiquement éliminés dans les rapports.

Même si on n'adopte pas une valeur unique pour le gaz étalon oxygène — car nous tenons beaucoup à ce que la mesure soit faite par chaque expérimentateur sous les mêmes conditions que pour le gaz étudié, seul procédé qui permet de tirer les avantages de précision indiquées ci-dessus —, il est intéressant de donner un résumé des valeurs trouvées à notre laboratoire pour la densité normale et pour la densité limite du gaz étalon oxygène:

Année	Auteurs	Modes de préparation	Nombre de mesures	Méthode	Jauge de l'appareil	L_{760}	L_{lim}
1934	Moles et Salazar	3	28	Ballon	987 ml 992 »	1,42893 ± 0,00001	1,427650
1936	Moles et Toral	2	21	Ballon	581 ml 455 »	1,42894 ± 0,00001	1,427643
1936	Moles et Roquero	1	18	Volumètre	2560 ml 2388 »	1,42894 ± 0,00001	1,427604
1936	Moles et Garrido	2	16	Ballon	987 ml 992 »	1,42894 ± 0,00001	1,427640
1937	Moles et Escribano	1	16	Volumètre	2275 ml 4550 »	1,42894 ± 0,00001	1,427633

On voit que la précision est plus faible pour les valeurs extrapolées de la densité limite; mais cependant, elle est toujours de l'ordre désiré de 10^{-5} sur la moyenne finale. L'écart le plus fort se trouve pour les résultats déduits dans des conditions extrêmes (série II, avec petits ballons, baromètre à $t°$; série III, volumètre à grands récipients, baromètre dans la glace), et même dans ce cas il est de $1{,}3 \times 10^{-5}$ par rapport à la moyenne.

Nous donnons ci-dessous un résumé des rapports trouvés tout récemment dans notre laboratoire, pour les densités limites d'un certain nombre de gaz et de l'oxygène. Nous tenons à insister ici sur les grands avantages apportés par l'emploi de filtres Schott (en poudre de verre comprimé) dans la purification finale des gaz. Ces filtres ont servi non seulement à arrêter toutes sortes de poussières ou particules solides et liquides entraînées par le gaz à son passage dans les dispositifs de purification, mais ils ont retenu aussi la plus grande partie de la vapeur de mercure provenant soit des manomètres soit des pompes à vide. Nous attribuons l'accord excellent trouvé dans les pressions et aussi dans les pesées à l'emploi de ces filtres. Nous donnons comme exemples de cet accord quelques résultats trouvés dernièrement:

Gaz	Méthode	L_{760} (toutes corrections faites)
SO_2	Volumètre	2,92656; 2.92654; 2,92653 ; 2,92652; 2.92653
F_4Si	Ballon	4,69041; 4.69049_5; $4{,}69053_5$; 4,69042; 4.69054

A côté des rapports r_0, nous donnons les valeurs du poids moléculaire respectif $PM = 32.000 \times r_0$, ainsi que le poids atomique qu'on a déduit dans chaque cas.

Rapport	r_0	PM	PA
$CO_2 : O_2$	= 1,375217	44,007	C = 12,007
$N_2O : O_2$	= 1,375527	44,0167	N = $14{,}008_3$
$CO : O_2$	= 0,875200	28,0064	C = $12{,}006_4$
$N_2 : O_2$	= 0,875520	28,0164	N = $14{,}008_2$
$NH_3 : O_2$	= 0,532233	17,0327	N = $14{,}008_4$
$F_4Si : O_2$	= 3,25257	104,084	F = 18,995

Nous voulons attirer l'attention sur le fait que le premier rapport a été déterminé soit au moyen des ballons (jauge 500 ml environ) et avec le baromètre dans un bain d'eau, soit avec un volumètre en verre de Iéna (jauge 2500 ml, correction d'adsorption négligeable, baromètre à 0° C.). Le résultat a été trouvé identique à quelques *millionièmes* près. Ensuite il faut relever pour les valeurs de C et N, qu'elles ont été déduites de rapports, pour ainsi dire triples, d'une paire de gaz isosthères (N_2O: CO_2 et N_2: CO) avec l'oxygène, d'où une précision beaucoup plus grande.

Nous devons signaler encore que la valeur pour le carbone est identique, à quelques unités près, de la quatrième décimale avec celle déduite des mesures plus récentes d'Aston (en utilisant comme facteur de passage à l'échelle chimique 1,000275). Elle confirmerait donc le rapport des isotopes $C_{12}: C_{13} = (140 \pm 10): 1$, trouvé par Aston. Elle est en bon accord aussi avec les derniers résultats chimiques.

La valeur pour l'azote à partir de l'ammoniac se déduit de H = 1,0081, qui est la valeur plus probable pour l'hydrogène ordinaire (contenant environ 1: 6000 de deuterium). Cette valeur est une confirmation brillante de celle préconisée par Ph.-A. Guye en 1905, dans sa célèbre conférence faite à Paris et qui entraîna le remaniement total de la table internationale des poids atomiques, basée jusque là sur les mémorables résultats de J. S. Stas. Cette valeur pour l'azote dépassant un petit peu 14,008 est aussi en accord avec le rapport isotopique le plus probable pour $N_{14}: N_{15}$, ainsi qu'avec les résultats chimiques.

Enfin, la valeur pour F = 18,995 a été déduite en admettant Si = 28,105, valeur trouvée par Hönigschmid et par Weatherill et leurs collaborateurs. La valeur internationale Si = 28,065 est donc très faible et doit être modifiée.

Université de Madrid.