



Thèse

1899

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Détermination expérimentale des températures critiques

Radice, Giosué

How to cite

RADICE, Giosué. Détermination expérimentale des températures critiques. Doctoral Thesis, 1899. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27337

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27337>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27337](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27337)

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GIOSUÉ RADICE

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES TEMPÉRATURES CRITIQUES



GENÈVE
IMPRIMERIE F. TAPONNIER

Rue de Carouge, 19

1899

*La Faculté des Sciences autorise l'impression de
la présente dissertation, sans exprimer d'opinion sur
les propositions qui y sont contenues.*

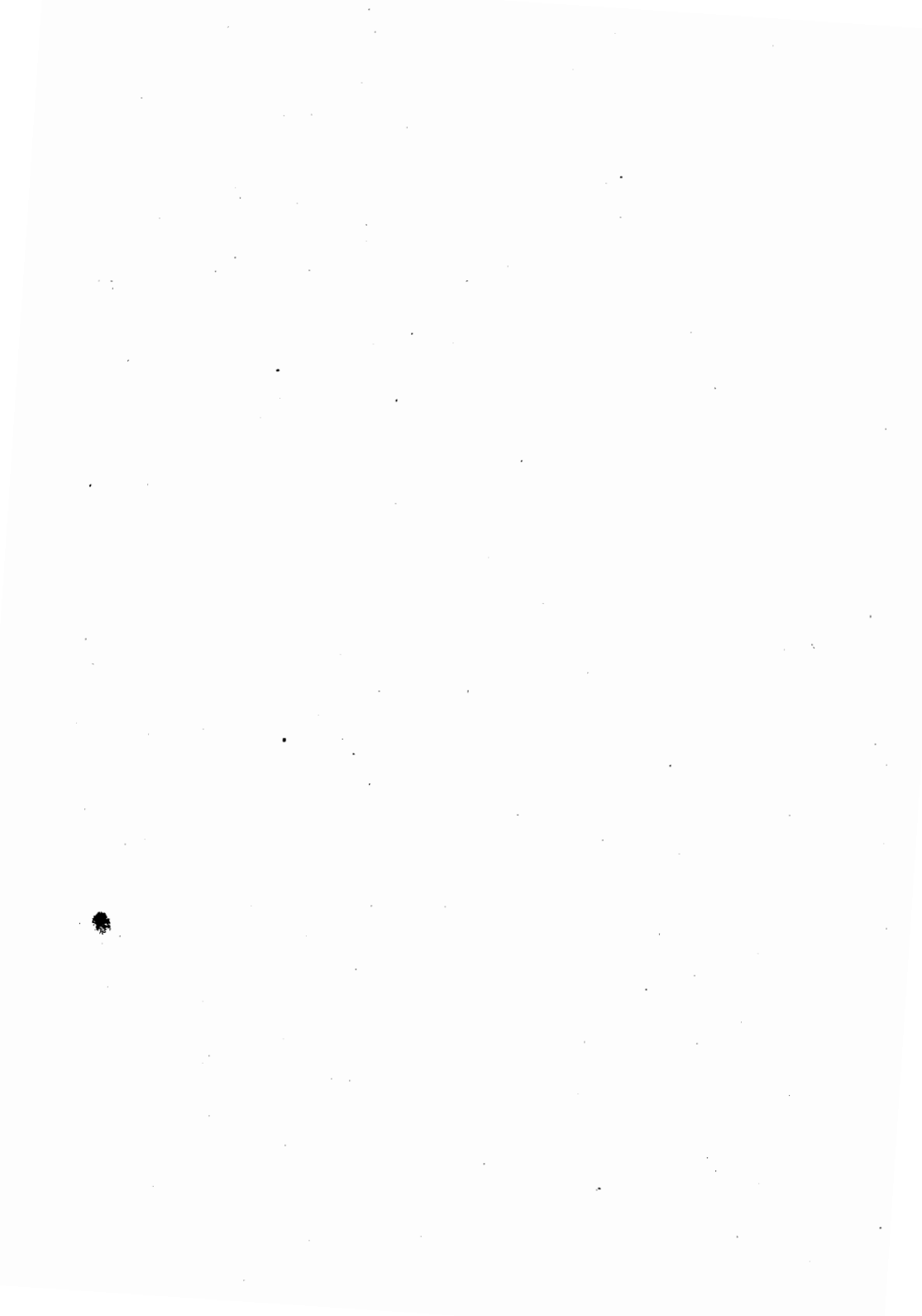
Genève, le 25 Mai 1899.

Le Doyen :

R. Chodat.

A mes Parents

*Dédié en témoignage de profonde
gratitude*



A Monsieur

Philippe-A. Guye

Professeur de Chimie à l'Université de Genève

Hommage de reconnaissance

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, sous la direction de M. le Professeur Ph.-A. Guye.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le Professeur Ph.-A. Guye ma sincère reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me donner et pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoigné pendant le cours de ce travail.

Les constantes critiques ont pris, depuis une dizaine d'années, une importance considérable en physico-chimie. La plupart des propriétés physiques des corps telles que la compression et la dilatation, les tensions de vapeurs, les tensions superficielles, etc., ont été ramenées à des fonctions simples du volume, de la pression ou de la température critiques. D'autres relations ont été trouvées entre ces constantes et la composition chimique; la notion du coefficient critique, en particulier, introduite en chimie-physique par M. Guye, permet de déterminer la complexité moléculaire au point critique. Cependant, le nombre des corps dont on connaît les constantes critiques est relativement restreint, plusieurs séries homologues de composés pouvant être obtenus très purs et ne se décomposant pas à de hautes températures n'ont jamais été étudiés; et il n'a pas été fait, à ma connaissance, d'expériences sur des corps dont la température critique dépasse 380°.

En raison de l'importance qu'il y a à étendre à un grand nombre de cas les vérifications numériques des relations dans lesquelles les constantes critiques entrent comme facteurs ou paramètres, et de l'intérêt qu'elles présentent par elles-mêmes, je me suis proposé de

déterminer expérimentalement les températures critiques de composés organiques.

Le nombre des substances que j'ai pu étudier a été limité par la nécessité de les avoir très pures et par le fait assez inattendu que plusieurs, quoique stables dans les conditions ordinaires des expériences, se décomposent avant d'arriver à la température critique.

Mes recherches ont spécialement porté sur les nitriles saturés de la série grasse, sur les anilines et sur quelques hydrocarbures de la série aromatique à température d'ébullition élevée. Les expériences ont généralement été effectuées entre 400 et 520 degrés, température qui n'a pu être dépassée avec le dispositif employé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Parmi les différentes méthodes qui ont été proposées pour la détermination des températures critiques, j'ai choisi celle consistant à chauffer le liquide en expérience dans un tube scellé, en observant la disparition du ménisque de séparation entre le liquide et la vapeur. On sait que le principe de cette méthode a été indiqué pour la première fois par Cagniard de la Tour.

Le dispositif a été analogue à celui employé dans le laboratoire de M. Ostwald, tel qu'il a été décrit par M. Altchul¹.

Un tube de verre épais, de 3 cm. de longueur, et de 0,2 cm. de diamètre intérieur, soigneusement lavé à l'acide chromique, puis à l'eau distillée, à l'alcool et de nouveau à l'eau distillée, enfin séché, est rempli environ au tiers par le liquide à étudier, en observant les précautions indiquées par M. Altchul.

Il est placé dans une étuve cylindrique en laiton de 10,5 cm. de hauteur et de 8 cm. de diamètre intérieur. Cette étuve est elle-même entourée de deux cylindres de laiton, disposés de manière que les trois étuves concentriques ne se touchent pas. La distance entre chaque cylindre est de 1 cm. Des ouvertures de $14 \times 18^{\text{mm}}$

¹ *Zeit. phys. ch.*, t. XI, p. 577.

percées latéralement et garnies de vitres en mica permettent d'observer le liquide. L'appareil repose sur une plaque de cuivre qui est chauffée directement par la flamme, il est recouvert extérieurement de toile d'amiante, afin de diminuer les pertes de chaleur par rayonnement. Une ouverture, percée à la partie supérieure de l'appareil permet d'introduire le thermomètre dont le réservoir est placé à la hauteur de l'ampoule.

Lorsqu'on chauffe l'appareil, on voit le liquide contenu dans le tube scellé se dilater, puis entrer en ébullition de plus en plus rapide. L'ébullition cesse quelques degrés avant la disparition du ménisque brillant et le mélange des deux fluides. Par refroidissement, le gaz, généralement jaunâtre, se condense en un nuage blanc qui disparaît en faisant place au ménisque brillant. La température à laquelle le ménisque brillant disparaît est celle qui a été notée comme température critique.

Ces phénomènes accompagnant la disparition et la réapparition du liquide varient légèrement suivant la quantité de substance se trouvant dans le tube scellé; ils ont été mentionnés par divers expérimentateurs.

Lorsqu'on opère sur des corps dont la température critique est élevée, le phénomène est légèrement différent. Après la disparition du ménisque brillant, il reste un ménisque noir qui se meut lentement vers le haut du tube et disparaît insensiblement sans que l'on puisse noter la température exacte de cette disparition. Le contenu du tube présente alors bien l'aspect d'un mélange de deux fluides (mélange récent d'alcool et d'eau). Par refroidissement, le fluide devient noir et opaque (à $1/2$ degré environ de la température critique).

puis brusquement il y a formation du nuage blanc et apparition du liquide incolore.

Tous ces phénomènes ont été plus ou moins décrits par divers expérimentateurs ; ils ont été résumés très clairement par M. Villard¹, qui nous paraît en avoir donné l'interprétation la plus rationnelle.

Pour obtenir des résultats concordants entre les lectures du thermomètre au moment de l'apparition et de la disparition du ménisque, il est nécessaire de faire varier très lentement la température de l'étuve ; c'est la seule manière d'éviter l'inconvénient du bain d'air et de s'assurer que le tube en expérience et le thermomètre ont bien la même température. On y parvient par le réglage convenable des flammes, ce qui offre certaines difficultés aux hautes températures (500°) auxquelles j'ai opéré.

Après quelques tâtonnements, et dans les cas les plus défavorables, la différence de lecture entre la disparition et l'apparition du ménisque n'a pas dépassé 0°3 à 0°4.

Voici, comme exemple, une série prise au hasard de lectures effectuées sur l'o-crésol :

Disparition du ménisque : 416,8 417 416,8 416,9
416,7 417.

Apparition du ménisque : 417 417 416,9 417
416,9 417.

Les thermomètres que j'ai employés étaient des thermomètres à mercure, sous pression d'anhydride carbonique, avec échelle graduée de 200° à 550° et contrôle

¹ Villard. *Séances de la Société de Physique de Paris*, année 1896, p. 73.

du point zéro ; ils provenaient de la maison Geissler à Bonn et avaient été vérifiés à la Reichsanstalt de Berlin ; le bulletin qui accompagne chaque thermomètre indique les corrections à faire aux différentes températures pour ramener les lectures aux indications du thermomètre à air.

La correction due à la colonne émergente a été estimée de la manière suivante : Un thermomètre auxiliaire était fixé le long de la tige émergente de façon que son réservoir soit au milieu de la colonne de mercure émergente. Dans chaque expérience, on notait la longueur de cette colonne ainsi que la température indiquée par le thermomètre auxiliaire. Je ne me suis pas contenté de la formule usuelle $t' = \frac{n(T-t)}{6100}$

pour calculer la correction due à la tige émergente ; les thermomètres dont j'ai fait usage étant fabriqués avec un verre spécial, il y avait en effet lieu de déterminer expérimentalement le coefficient numérique qui leur convient. J'y suis parvenu au moyen d'expériences comparatives, faites à la température d'ébullition du soufre et exécutées de la façon suivante : J'ai employé deux manchons en métal dans lesquels on faisait bouillir du soufre. Dans l'un, le thermomètre pouvait être plongé entièrement dans la vapeur de soufre ; dans l'autre, il se trouvait placé dans les mêmes conditions que dans l'étuve servant à la détermination des températures critiques. J'ai effectué plusieurs séries de lectures en faisant varier la température de la tige émergente.

Voici une série de lectures effectuées sur le thermomètre n° 1009 :

Thermomètre entièrement plongé dans la vapeur

Température d'ébullition == 443,45 (non corr.)

H réduit à 0° = 738^{mm}

Thermomètre plongé jusqu'au trait 250

Température extérieure	Température d'ébullition
------------------------	--------------------------

68°	434,2 non corr.
-----	-----------------

85°	434,7 »
-----	---------

112°	435,2 »
------	---------

132°	436,0 »
------	---------

H (réduit) = 732,5^{mm}

On voit que la température d'ébullition augmente d'une même quantité avec une même augmentation de la température extérieure. La correction atteint 0,75 %

de la correction calculée par la formule $t' = \frac{n (T-t)}{6100}$

On a admis pour les calculs de la température critique que la valeur de la correction due à la tige émergente est toujours les 0,75 % de la valeur calculée. Cette hypothèse est justifiée par le fait que la presque totalité de mes mesures ont été effectuées entre 420° et 460°.

Le point zéro des thermomètres a été pris après une série d'expériences.

Voici comme exemple les corrections qui ont été faites à la température critique observée du phénol :

N° du thermomètre 1009

Température critique observée (moyenne)	= 414,0
---	---------

Correction du thermomètre (Bulletin de la	
---	--

Reichsanstalt)	= -1,4
----------------	--------

Correction du zéro	= +0,5
--------------------	--------

Nombre de degrés émergeants	164
Température de la tige	= 120°
Correction calculée par la formule usuelle	= +8,4
Correction admise	= 8,4 × 0,75 = + 6,1
Température critique corrigée	= 419,2

Afin d'éviter les erreurs pouvant provenir du remplissage des tubes et dues à des impuretés accidentelles, j'ai toujours expérimenté sur deux et quelquefois trois tubes de la même substance.

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES

Benzène

Préparé à partir du sulfate d'aniline et distillé sur le sodium.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 80°4

Température critique = 288°1

Ce chiffre est très voisin de celui obtenu par M. Young (288°6).

Acétonitrile

Traité à froid par l'acide chlorhydrique étendu, puis séché sur le carbonate de potasse et l'anhydride phosphorique.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 81°7

Densité à 0°/4 0,8036

Température critique = 271°8

Propionitrile

Purifié comme l'acétonitrile.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 97°1 à 97°2

Température critique = 289°3

Butyronitrile

Purifié comme l'acétonitrile.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 117°4 à 117°6

Densité à 0°/4 = 0,8090

Température critique = 313°5

Benzonitrile

Purifié par distillation fractionnée.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 191°1 à 191°2

Température critique = 433°0

Le liquide porté à 433° jaunit rapidement, en même temps que la température critique s'abaisse. Au bout de quelques heures le liquide devient brun puis se prend en une masse gélatineuse. Comme cependant la température critique ne varie pas de plus que d'un $\frac{1}{2}$ degré au cours des premières déterminations (une heure environ), les résultats ont été conservés.

P. Toluonitrile

Provenant de la maison Kahlbaun, de Berlin. Distillé et séché.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 217°5

Température critique = 450°0

Le liquide est plus stable que le benzonitrile et n'est pas décomposé après avoir été porté deux heures à 450°.

Aniline

Echantillon parfaitement incolore, préparé à partir du nitrobenzène cristallisé, chauffé pendant trois jours sur de l'oxyde de plomb puis distillé sur le sodium.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 183°9

Température critique = 428°0

Méthylaniline

Le corps très pur que j'ai employé, provenant ainsi que l'éthyl- et la diéthylaniline, de M. le prof. Kahlbaum, à Bâle, et a servi à des déterminations de tensions de vapeur et de réfractions moléculaires.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 193°8

Densité à 0°/4 = 1,0052

Température critique = 428°6

Diméthylaniline

Produit commercial, chauffé pendant trois jours sur de l'oxyde de plomb, distillé sur le sodium puis fractionné.

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 193°2

Densité à 0° = 0,9727

Température critique = 416°5

Ethylaniline

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 204°0

Densité à 0°/4 = 0,9793

Température critique (environ) = 425°4

Le liquide maintenu à 425° jaunit rapidement en même temps que la température critique s'abaisse.

Voici les résultats d'une série de lectures effectuées les unes après les autres et relatives à un même tube.

419,9 (corrigé 425°3) 419,6 418,4 417,6 417,2
416,4 415,3 414,5 414,2 412,9 411,8 410,9

Avec un autre tube on a obtenu :

420,0 (corrigé 425° 4) 419,4 418,9, etc.

La température critique la plus élevée est la plus probable.

Diethylaniline

Température d'ébullition sous 760^{mm} = 215°5

Densité à 0/4 = 0,9508

Le liquide se décompose rapidement en déposant un anneau de charbon contre les parois du tube. La température critique décroît très rapidement : 414, 395, etc.

Naphtaline

Provenant de la maison Kahlbaum, à Berlin, distillé et cristallisé.

Température critique = 468°2

Diphényle

Très bel échantillon provenant de la maison Monnet et C^e, à Lyon.

Température critique = 495°6

Diphényléméthane

Purifié par cristallisation puis distillé sur le sodium.

Température critique = 497°0

Phénol

Comme les autres phénols étudiés, cet échantillon provient de la maison Kahlbaum, à Berlin et n'a pas été soumis à d'autres purifications qu'à une distillation fractionnée.

Température critique = 449°2

O. Crésol

Température critique = 422°3

P. Crésol

Température critique = 426°0

M. Crésol

Température critique = $427^{\circ}0$

Phénétol

Température critique = $367^{\circ}4$

Thymol

Température critique = $425^{\circ}1$

Iode

Température critique = 512° (environ)

Les vapeurs de iode étant trop opaques pour permettre d'apprécier la disparition du ménisque, j'ai employé la méthode indirecte qui a été décrite par Nadejdine. Le tube allongé contenant la substance est placé en équilibre sur un couteau de telle façon qu'il soit horizontal lorsque le contenu du tube est homogène.

Cette position d'équilibre est indiquée par un index fixé au milieu du tube. L'expérience se fait dans l'étuve qui a servi à toutes nos autres mesures.

Avant l'expérience on rassemble la substance à une extrémité du tube qui s'incline dans cette direction ;

lorsque la température critique est atteinte, le contenu du tube étant devenu homogène, celui-ci reprend sa position première d'équilibre.

Les mesures effectuées par cette méthode indirecte sont moins précises que les mesures directes, et probablement trop faibles de un ou deux degrés.

Pyridine

Préparée en décomposant le sel double de pyridine et de chlorure mercurique par la potasse, séchée longtemps sur la potasse caustique.

Température d'ébullition à 760^{mm} = 115°0 à 115°3

Densité à 0/4 = 1,0012

Température critique = 344°2

Anéthol

Jaunit vers 375° et se décompose complètement vers 430°.

Acétophénone

Devient brun foncé à 416° et se décompose complètement.

Bibromure de triméthylène

Jaunit à partir de 285°. A 340° le contenu du tube devient brun et opaque.

Menthol

Le liquide porté à son point critique jaunit à peine, mais la température critique s'abaisse rapidement, ce qui indique une décomposition.

Voici le résultat de mesures effectuées sur deux tubes:

a) 420,6 (corr.) 417 413 411,5

b) 420° 413, etc.

La température critique probable est 421°.

Anhydride acétique

Jaunit à partir de 220° puis passe au rouge-brun ; opaque à 300°.

Isosulfocyanure de phényle

Jaunit vers 270°, complètement décomposé à 410°.

Quinoléine

Jaunit à partir de 370°. A 520°, température que je n'ai pu dépasser, le ménisque n'a pas disparu.

Température critique $> 520^\circ$.

Valérate de méthyle

Le liquide porté à 290°, température à laquelle disparaît le ménisque, ne semble pas décomposé, cependant la température de réapparition du ménisque est notablement supérieure.

Ex. : Température de disparition du ménisque : 288,2
289,2 288,7.

Température de l'apparition du ménisque : 294,2 294,2
295,2, etc.

Salicylate de méthyle

Porté un certain temps à 436° (température à laquelle le ménisque disparaît), le liquide jaunit et se décompose.

Succinate d'éthyle

Jaunit rapidement ; le ménisque disparaît à 390°. A la réapparition du ménisque, le liquide était rouge-brun et diminué de volume.

Malonate d'éthyle

Décomposé.

Benzoate d'éthyle

Se décompose en acide benzoïque qui se sépare et éthylène.

Récapitulation des résultats

Substances	Temp. absolue d'ébullition sous 760 ^{mm}	Temp. critique absolue	Rapport de la temp. critique à la temp. d'ébul.
Acétonitrile	354,7	544,8	1,536
Propionitrile	370,2	562,3	1,513
Butyronitrile	390,5	586,5	1,502
Benzonitrile	464,1	706,0	1,521
Toluonitrile	[490,5] ¹	723,0	1,474
Aniline	456,9	701,0	1,535
Ethylaniline	466,8	701,6	1,503
Diméthylaniline	466,2	689,5	1,479
Ethylaniline	477,0	698,4	1,464
Phénol	[455,9]	692,2	
O-crésol	[463,8]	695,3	1,499
M-crésol	[475,8]	700,0	1,471
P-crésol	[474,8]	699,0	1,472
Phénétol	[444]	640,4	1,442
Thymol	[504,8]	698,1	1,383
Pyridine	388,1	617,2	1,590
Jode		785,0	
Naphtaline	[491]	741,2	1,509
Diphényle	[527]	768,6	1,457
Diphényléméthane	[534,5]	770,0	1,445

¹ Les valeurs entre parenthèses sont empruntées aux tables de Landolt et Börnstein.

Discussion des résultats

Il ressort de mes expériences que le nombre de corps parfaitement stables jusqu'à la température critique est très restreint.

Les éthers-sels, les cétones, les dérivés halogénés ou nitrés à température d'ébullition élevée sont décomposés avant d'arriver à leur température critique. Même parmi les substances sur lesquelles il m'a été possible d'effectuer des déterminations exactes, j'ai généralement pu constater une décomposition lente. C'est en particulier le cas des anilines et des nitriles supérieurs lorsqu'ils sont tenus un certain temps à leur température critique. Après quelques heures de chauffe, la couleur du liquide se fonce et la température critique présente des variations qui atteignent parfois plusieurs degrés.

Ce peu de stabilité des composés organiques, qui limite le nombre des déterminations expérimentales, montre bien tout l'intérêt qu'il y aurait à posséder une relation physico-chimique permettant de calculer avec précision la température critique dans tous les cas où l'expérience est impossible.

Parmi les relations qui ont été proposées, l'une des plus exactes est celle de MM. Ramsay et Shields. D'après ces savants, l'énergie superficielle moléculaire est, à une constante près, fonction linéaire de la température critique. Les tensions superficielles d'un liquide, déterminées à deux températures, permettent donc de calculer la température critique du corps dans tous les cas où l'élévation de température ne provoque pas de

transformation chimique (dépolymérisation ou dissociation).

En appliquant cette formule aux liquides non polymérisés que j'ai étudiés et dont on connaît les tensions superficielles, j'ai obtenu les résultats suivants :

Substances	Température critique observée	Température critique calculée ¹	
Pyridine	344,2	344,2	R. S.
Benzonitrile	433	336,6	R. S.
Toluonitrile	450	405,4	D. F.
Diméthylaniline	416,5	401,4	[D. F.]
Naphtaline	468,2	452,3	[D. F.]
Diphényle	495,6	527,6	[D. F.]
Diphénylméthane	497	535,1	[D. F.]

La concordance entre les valeurs calculées et celles provenant de l'expérience est loin d'être satisfaisante. La formule de MM. Ramsay et Shields, qui donne d'excellents résultats pour les corps à basse température critique, semble donc beaucoup moins exacte pour les corps à température critique élevée.

On peut déduire de mes observations quelques remarques intéressantes concernant la polymérisation des nitriles et des anilines. On sait que, dans les séries homologues, la différence entre la température critique et la température d'ébullition sous 760^{mm} est sensiblement constante lorsqu'il s'agit de corps non polymérisés, et qu'elle présente au contraire de grandes variations pour les corps polymérisés. Il ressort du tableau

¹ Les valeurs marquées R. S. sont tirées du mémoire de MM. Ramsay et Shields (*Zeit. phys. chim.*, t. 11). Les valeurs marquées D. F. ont été calculées d'après des observations inédites de MM. Dutoit et Friedrich.

suivant que cette différence est anormale pour l'aniline et la méthylaniline, tandis qu'elle se rapproche de la moyenne pour la diméthylaniline.

Ce résultat concorde avec les déterminations de poids moléculaire de MM. Dutoit et Friedrich, d'après lesquelles les deux premiers liquides sont polymérisés tandis que le troisième ne l'est pas.

Corps	Différence entre la temp. critique et la temp. d'ébullition
Aniline	244,2
Méthylaniline	234,8
Diméthylaniline	223,3
Acétonitrile	190,1
Propionitrile	192,1
Butyronitrile	196,0

Les nitriles présentent des différences très voisines ; le rapport T_c/T_e de la température critique à la température d'ébullition sous 760^{mm} est également très rapprochée de la moyenne de ce rapport pour les corps non polymérisés.

Ce résultat semble en désaccord avec les déterminations de poids moléculaire des nitriles qui indiquent de forts coefficients d'association pour les premiers termes de la série. L'explication la plus plausible est que les nitriles conservent leur degré de polymérisation jusqu'au point critique et se comportent ainsi comme des corps bien définis et non comme des mélanges. Des considérations tirées de chaleurs latentes de vaporisation de nitrile conduisent à la même conclusion.
