



HAL
open science

Sur une méthode purement physique pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des poids atomiques de leurs éléments

Daniel Berthelot

► **To cite this version:**

Daniel Berthelot. Sur une méthode purement physique pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des poids atomiques de leurs éléments. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1899, 8 (1), pp.263-274. 10.1051/jphystap:018990080026300 . jpa-00240354

HAL Id: jpa-00240354

<https://hal.science/jpa-00240354>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR UNE MÉTHODE PUREMENT PHYSIQUE POUR LA DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES DES GAZ ET DES POIDS ATOMIQUES DE LEURS ÉLÉMENTS ;

Par M. DANIEL BERTHELOT.

Les équivalents chimiques représentent les proportions pondérales selon lesquelles les corps se combinent.

La méthode la plus directe pour les déterminer est donc la *méthode chimique*, qui consiste à faire l'analyse ou la synthèse d'un corps composé. On obtient ainsi une première échelle d'équivalents et par suite de poids moléculaires.

Mais on peut employer également une *méthode physique*, fondée sur la loi de Gay-Lussac, d'après laquelle les volumes des corps qui se combinent, mesurés à l'état gazeux, sont entre eux dans des rapports simples, et sur le principe d'Avogadro-Ampère, qui est une généralisation de cette loi et d'après lequel les volumes moléculaires de tous les gaz sont égaux. Les densités des gaz mesurés à la même température et sous la même pression fournissent donc une nouvelle échelle de poids moléculaires.

Cependant, en fait, ces deux échelles ne concordent pas exactement ; les *densités théoriques* des gaz, calculées d'après les valeurs des équivalents fournis par l'analyse chimique, ne s'accordent qu'imparfaitement avec les *densités expérimentales* trouvées dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Ce désaccord tient à ce que le principe d'Avogadro-Ampère ne pourrait être exact pour diverses températures et diverses pressions que si tous les gaz avaient même compressibilité et même coefficient de dilatation. Or aucune de ces deux lois n'est rigoureuse.

Mais il résulte des expériences de Regnault que les coefficients de dilatation des divers gaz, tant sous pression constante que sous volume constant, se rapprochent de plus en plus d'une même valeur égale environ à $\frac{1}{273}$ à mesure que la pression diminue. Par suite, les lois de Gay-Lussac sont des lois limites, vraies pour des pressions très faibles. Nous sommes donc autorisés à admettre que, dans ces conditions, de raréfaction extrême, les volumes moléculaires de tous les gaz sont rigoureusement égaux.

L'échelle physique des poids moléculaires, fondée sur les densités

des gaz, se rapproche donc d'autant plus de l'échelle chimique que la pression est plus faible, et l'on est amené à penser qu'elle se confondrait avec elle si on substituait aux *densités normales* (c'est-à-dire mesurées à 0° et sous la pression de l'atmosphère) les *densités limites* prises sous une pression infiniment faible.

La densité limite d'un gaz ne peut pas être mesurée expérimentalement; mais il est facile de la déduire de sa densité normale, si l'on connaît la loi de compressibilité de ce gaz.

Désignons par v_1 le volume d'une masse de gaz sous la pression normale p_1 , par v_0 son volume sous la pression p_0 ; si le gaz ne suit pas la loi de Mariotte, nous pouvons poser :

$$(1) \quad 1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = A_{p_0}^{p_1} (p_1 - p_0),$$

$A_{p_0}^{p_1}$ désignant le coefficient moyen d'écart de la compressibilité du gaz par rapport à la loi de Mariotte entre P_0 et P_1 .

Considérons deux gaz G et G' sous une pression infiniment faible p_1 ; leurs volumes moléculaires ont une même valeur v_0 ; comprimons ces deux gaz jusqu'à la pression atmosphérique p_1 ; leurs volumes moléculaires cessent d'être égaux et prennent les valeurs :

$$v_1 = v_0 \frac{p_0}{p_1} [1 - A_{p_0}^{p_1} (p_1 - p_0)] = u_1 [1 - A_{p_0}^{p_1} (p_1 - p_0)]$$

$$v'_1 = v_0 \frac{p_0}{p_1} [1 - A_{p_0}^{p_1} (p_1 - p_0)] = u_1 [1 - A_{p_0}^{p_1} (p_1 - p_0)].$$

u_1 étant le volume moléculaire que prendraient tous les gaz sous la pression atmosphérique s'ils suivaient la loi de Mariotte.

Si p_0 est infiniment faible, le rapport de ces volumes moléculaires se réduit à :

$$\frac{v_1}{v'_1} = \frac{1 - A_0^{p_1} p_1}{1 - A_0^{p_1} p_1}.$$

Les volumes moléculaires des divers gaz G, G', G'' prennent donc, sous la pression p_1 , des valeurs proportionnelles à $1 - A p_1$, $1 - A' p_1$, $1 - A'' p_1$. Soient d_1 , d'_1 , d''_1 , leurs densités sous la pression atmosphérique p_1 , leurs poids moléculaires sont égaux aux produits des volumes moléculaires par les densités correspondantes,

c'est-à-dire proportionnels à $(1 - \Lambda p_1) d_1 \dots (1 - \Lambda' p_1) d_1' \dots (1 - \Lambda'' p_1) d_1''$.

En particulier, si les pressions sont évaluées en atmosphères, $p_1 = 1$, et les densités limites des gaz G_1, G_1', \dots , sont proportionnelles à $(1 - A_0^1) d_1, (1 - A_0^1) d_1' \dots$. Tout se réduit donc au calcul du coefficient moyen A_0^1 entre 0 et 1 atmosphère.

Le résultat est immédiat pour les gaz dits autrefois *permanents*. On sait, par les expériences de Regnault, que, pour ces gaz, le coefficient $\Lambda_{p_0}^{p_1}$ reste sensiblement constant pour des variations de pression de 3 à 4 atmosphères. On peut donc sans erreur sensible prendre entre 0 et 1 atmosphère l'écart mesuré entre 1 et 2 atmosphères.

Dans le cas des gaz facilement liquéfiables, le coefficient $\Lambda_{p_0}^{p_1}$ varie assez vite avec p , en sorte que, pour calculer A_0^1 , il faut tenir compte de la loi de compressibilité du gaz. Or on connaît, d'une manière approchée et plus que suffisante pour le cas actuel, où il ne s'agit que d'une variation de pression relativement faible, la fonction qui lie le volume et la pression d'une masse gazeuse. Non seulement la formule de M. Van der Waals représente bien l'allure générale du phénomène; mais, si l'on détermine ses coefficients de manière à satisfaire exactement aux expériences pour une portion de la courbe de compressibilité, elle donne des valeurs numériques fort bonnes pour les portions voisines.

Nous poserons donc :

$$(2) \quad p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

p, v, T étant la pression, le volume et la température centigrade, augmentée de 273°, de la masse de gaz considérée; a, b, R , trois constantes.

Si l'on choisit pour unité de volume, comme l'a proposé M. Sarrau, le volume qu'occuperait à 0° et sous la pression normale la masse du gaz, s'il suivait dans ces conditions les lois de Mariotte et de Gay-Lussac (ce qui revient à faire $\lim. pv = 1$ pour $p = 0$), R prend pour tous les gaz la valeur commune 1 : 273 et le nombre des constantes caractéristiques de chaque gaz se réduit à deux. Dans le cas actuel, toutes nos données se rapportent à 0° centigrade, et l'on a $RT = 1$.

L'équation (2) contenant deux constantes a et b , il faut deux conditions pour les déterminer. Comme notre but est de calculer la compressibilité du gaz entre 0 et 1 atmosphère, la première condi-

tion imposée à la formule sera de représenter exactement la compressibilité du gaz dans la région voisine où elle a été mesurée avec rigueur, c'est-à-dire de donner exactement le coefficient A_2^1 entre 1 et 2 atmosphères. On fera $p = 1$, $p = 2$ dans l'équation (2), et on calculera les valeurs v_1 , v_2 , puis l'expression

$$\frac{v_1}{2v_2} - 1 = A_2^1.$$

La seconde condition sera empruntée à l'une des particularités caractéristiques de la courbe de compressibilité; celle qui conduit au calcul le plus simple et qui utilise l'une des constantes des gaz les mieux déterminées consiste à fixer le rapport $\frac{a}{b}$ de manière à retrouver la température critique t_c :

$$(3) \quad \frac{a}{b} = \frac{27}{8} \frac{273 + t_c}{273}.$$

Le calcul se fait par approximations successives. Sachant que a et b sont toujours petits, on obtient un premier système de valeurs approchées de a et de b , en joignant à la valeur $\frac{a}{b}$ donnée par (3), l'expression approchée :

$$A_2^1 = \frac{a - b}{[1 - 2(a - b)][1 - 3(a - b)]}.$$

On obtient d'ailleurs une première valeur approchée de A_0^1 en posant :

$$A_0^1 = \frac{a - b}{1 - (a - b)}.$$

Si ces valeurs de A_0^1 et A_2^1 étaient rigoureuses, on voit qu'il suffirait de connaître A_2^1 pour en déduire $a - b$ et par suite A_0^1 . On n'aurait donc plus besoin de l'équation de Van der Waals, qui aurait seulement servi d'intermédiaire pour le calcul: quand on fait le calcul complet, on constate que la valeur définitive de $1 - A_0^1$ diffère de la valeur approchée fournie par l'expression précédente de moins de $\frac{1}{5000}$ pour les gaz moyennement compressibles comme CO_2 ; pour SO_2 , la différence est

plus forte et atteint $\frac{1}{2000}$. Ces nombres font voir que, dans la détermination de A_0^1 , la valeur de A_1^2 joue un rôle prépondérant, et que la valeur de $\frac{a}{b}$ donnée par (3) n'exerce que peu d'influence⁽¹⁾.

Il est intéressant néanmoins de remarquer que cette relation (3) paraît assez bien vérifiée par l'expérience, au moins pour les pressions assez faibles (la pression de 1 atmosphère par exemple) dont il est question ici. En effet, des expressions données plus haut il résulte que, pour que les coefficients d'écart A à la loi de Mariotte sous ces faibles pressions s'annulent, il faut que $\frac{a}{b} = 1$. L'expression (3) fait donc voir qu'un gaz dont la température critique serait -492° C. suivrait à 0° la loi de Mariotte au voisinage de 1 atmosphère. Or M. Leduc, en traçant la courbe empirique des écarts A pour les faibles pressions ($\frac{1}{76}$ de la pression critique), a trouvé que l'écart serait nul pour un gaz de point critique égal à -180° . Pour un tel gaz, la densité limite ne différerait pas sensiblement, à 0° centigrade, de la densité normale.

Les données expérimentales nécessaires au calcul de la densité limite d'un gaz sont : 1° sa densité normale; 2° sa compressibilité au voisinage de la pression atmosphérique; 3° sa température critique.

Cette dernière donnée n'a que peu de poids sur le résultat final et peut même être laissée entièrement de côté, dans le cas des gaz permanents.

Les densités normales ont été déterminées avec soin par Regnault pour les gaz hydrogène, azote, air, oxygène et anhydride carbonique.

Depuis, lord Rayleigh a signalé une petite correction qu'il convient d'apporter aux nombres de Regnault pour tenir compte de la con-

(1) Les isothermes tracés par M. Amagat, en prenant comme coordonnées pv et p , permettent une discussion géométrique fort simple du problème et une détermination graphique rapide du résultat. Les valeurs de A_0^1 et A_1^2 ne sont autre chose que les quotients changés de signe des coefficients angulaires moyens des isothermes entre les pressions considérées, par les produits p_0v_0 et p_1v_1 . Si l'on possédait un nombre suffisant de valeurs du produit pv au voisinage de la pression atmosphérique, on pourrait peut-être arriver ainsi à une évaluation aussi exacte que par le calcul algébrique. Cette méthode aurait l'avantage de ne rien supposer sur la fonction $f(p, v, T)$ en dehors de ce que donne l'expérience.

traction que subit le ballon vide sous l'influence de la pression atmosphérique.

Plus récemment les densités de ces gaz et de divers autres ont été mesurées avec beaucoup de rigueur, d'une manière indépendante, par lord Rayleigh, en Angleterre, et par M. Leduc, en France. Voici les densités trouvées par ces divers expérimentateurs, à 0° et sous la pression atmosphérique normale :

	Regnault (corrigé)	Rayleigh	Leduc
Air	1,00000	1,00000	1,00000
H	0,06949	»	0,06948
O	1,10362	1,10335	1,10523
Az	»	0,96737	0,96717
CO	»	0,96716	0,96702
CO ²	1,52897	1,52909	1,5288
Az ² O	»	1,52951	1,5301
HCl	»	»	1,2692
C ² H ²	»	»	0,9056
SO ²	»	»	2,2639

L'accord de ces divers nombres peut être regardé comme satisfaisant. On remarque pourtant que les nombres de lord Rayleigh sont légèrement supérieurs à ceux de M. Leduc; selon ce dernier savant, cet écart systématique tient à ce que l'air de Londres contiendrait un peu moins d'oxygène que celui de Paris. Il remarque que, si l'on rapporte les densités non pas à l'air, mais à un gaz défini tel que l'oxygène, l'accord a lieu, en général, à 1 : 20000 près; comme j'adopterai plus loin, à l'exemple de la plupart des chimistes, pour base de l'échelle des poids moléculaires, le poids moléculaire de l'oxygène, posé, par convention, égal à 32, ces densités par rapport à l'oxygène sont les seules qui interviendront dans les calculs.

Outre les densités du gaz, il est nécessaire de connaître leur compressibilité au voisinage de la pression atmosphérique. Les expériences classiques de Regnault portent sur les gaz suivants : air, azote atmosphérique, hydrogène, anhydride carbonique. Les expériences de M. Amagat, qui ont mis en lumière les lois générales de la compressibilité des fluides, ne commencent, en général, qu'à des pressions notablement supérieures à la pression atmosphérique; mais tout récemment MM. Leduc et Sacerdote ont déterminé avec beaucoup de précision les coefficients d'écart d'un grand nombre de gaz

par rapport à la loi de Mariotte entre 1 et 2 atmosphères ⁽¹⁾.
Voici les nombres qu'ils ont trouvés ⁽²⁾ à la température de 16° :

H	Az	CO	O	
— 0,00061	+ 0,00023	0,00030	0,00061	
CO ²	Az ² O	HCl	C ² H ²	SO ²
0,00526	0,00590	0,00625	0,00635	0,01915

Les coefficients d'écart à la loi de Mariotte donnés ici se rapportent à 16° ; les densités données plus haut se rapportent à 0°. Il est donc nécessaire de ramener ces données à une même température. On peut y arriver soit en ramenant les densités à 16° au moyen des coefficients de dilatation des divers gaz sous la pression atmosphérique, soit en ramenant les coefficients d'écart à 0° au moyen des coefficients de température appropriés.

M. Leduc a calculé ces derniers coefficients ainsi que les coefficients de dilatation, en s'appuyant sur le principe des états correspondants ; le calcul peut s'appliquer à tous les gaz, sauf à l'hydrogène. Celui-ci se trouvant à l'extrémité de la série, l'expérience directe est indispensable pour savoir comment varie A_0^2 avec la température. M. Amagat a montré, en 1873, par des expériences faites entre 1 et 2 atmosphères, que, vers 250°, l'écart est toujours négatif, mais plus petit en valeur absolue que vers 0°. Cette constatation est d'ailleurs conforme aux prévisions que l'on peut tirer de l'équation de Van der Waals. Il a reconnu plus tard qu'entre 0° et 100° les isothermes de l'hydrogène (en prenant comme ordonnées pv et p) ont sensiblement la forme de droites parallèles dont le coefficient angulaire 0,00072 entre 100 et 1000 atmosphères diffère à peine du coefficient 0,00070 qu'on déduit des mesures de Regnault faites vers 8° entre 1 et 20 atmosphères et du coefficient 0,00064 observé à 16° par MM. Leduc et Sacerdote entre 1 et 2 atmosphères. On en conclut que, si A_0^1 est égal à — 0,00061 à 16°, il est égal à — 0,00064 à 0°.

Le tableau suivant contient pour une série de gaz :

1° La densité normale d , c'est-à-dire à 0° et sous la pression atmosphérique, du gaz par rapport à l'oxygène ; cette densité peut être regardée comme connue à $\frac{1}{10000}$ de sa valeur ;

(¹) *Comptes Rendus*. 2 août 1897.

(²) Comme j'adopte ici une unité de pression soixante-seize fois plus forte que ces auteurs (l'atmosphère au lieu du centimètre de mercure), les coefficients de leur tableau sont multipliés par 76.

2° La valeur à 0° du coefficient d'écart à la loi de Mariotte A_2^1 entre 1 et 2 atmosphères, qui est connu d'après MM. Leduc et Sacerdote avec une précision de $\pm 0,00004$ pour les gaz permanents et de $\pm 0,00008$ pour les gaz facilement liquéfiables;

3° La température critique du gaz empruntée, en général, aux tableaux publiés par M. Mathias dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* (1);

4°, 5° Les coefficients a , b de la formule de Van der Waals, calculés comme il a été dit plus haut; en introduisant ces valeurs de a et de b , ainsi que la valeur $R = \frac{1}{273}$, dans l'équation de Van der Waals appliquée à une masse de chaque gaz égale à sa masse moléculaire, on obtient pour le calcul de la compressibilité des divers gaz au voisinage de la pression atmosphérique des formules préférables à celles qui ont été employées jusqu'ici et dont les constantes étaient calculées au moyen d'expériences moins précises et moins voisines de la pression atmosphérique que celles de MM. Leduc et Sacerdote;

6° Le coefficient d'écart de compressibilité A_0^1 du gaz;

7° Le volume moléculaire normal (c'est-à-dire à 0° et sous la pression atmosphérique) $v_m = 1 - A_0^1$ du gaz;

8° Le poids moléculaire M du gaz, celui de l'oxygène étant posé, par définition, égal à 32,

$$\frac{M}{32} = \frac{1 - A_0^1}{1 - A_0^1} \times \frac{d}{d'}$$

A_0^1 désignant le coefficient d'écart du gaz, A_0^1 celui de l'oxygène, d la densité normale du gaz, d' celle de l'oxygène.

Ces poids moléculaires peuvent être regardés comme déterminés avec une erreur maximum de $\pm \frac{1}{5000}$.

	H	Az	CO	O	CO ²	Az ² O	HCl	C ² H ²	SO ²
d	0,062865	0,87508	0,87495	1	1,38324	1,38450	1,14836	0,81938	2,04835
A_1^2	- 0,00064	+ 0, 00038	0,00046	0,00076	0,00692	0,00783	0,00813	0,00866	0,02599
tc	- 234°(?)	- 146°	- 140°	- 118°	31°.35	36°.0	52°.0	37°.0	156°
a	»	0,00105	0,00118	0,00159	0,009131	0,010244	0,010442	0,011278	0,028400
b	»	0,00067	0,00072	0,00083	0,002427	0,002682	0,002599	0,002943	0,003350
A_0^1	- 0,00064	0,00038	0,00046	0,00076	0,00674	0,00761	0,00790	0,00840	0,02358
v_m	1,00064	0,99962	0,99954	0,99924	0,99326	0,99239	0,99210	0,99160	0,97642
M	2,0145	28,013	28,007	32	44,000	44,000	36,486	26,020	64,050

(1) Pour CO², j'ai admis le nombre de M. Amagat.

Conclusions. — 1° Le volume moléculaire à 0° et sous la pression atmosphérique étant égal à 1, pour un gaz qui suivrait exactement la loi de Mariotte, ce volume a la valeur 1 — A_0^1 pour un gaz qui ne la suit pas. Le volume moléculaire de l'hydrogène, qui est moins compressible à 0° que ne l'exige la loi, est donc supérieur à 1; celui des autres gaz, qui sont plus compressibles, est inférieur à 1.

Il n'existe qu'un seul cas, où le rapport de deux volumes moléculaires ait été mesuré avec une haute précision : c'est le cas des gaz de l'eau. J'y trouve une confirmation précieuse de mes calculs.

En effet, d'après les valeurs des coefficients A_1^2 , fournis par l'expérience directe à 16° et donnés plus haut, le rapport des volumes d'hydrogène et d'oxygène, mesurés à 16° et sous 1 atmosphère, qui se combinent pour former l'eau, est représenté par :

$$\frac{H^2}{O} = 2,00243.$$

M. Scott⁽¹⁾ a trouvé, par des mesures eudiométriques directes à la température du laboratoire, température qu'il ne précise pas, mais qui paraît avoir été prise voisine de 16° :

$$H^2 : O = 2,00245.$$

2° Les poids moléculaires des gaz, simples et composés, donnés plus haut, peuvent servir à calculer leurs poids atomiques. Pour les gaz simples (hydrogène et azote), il suffit évidemment de diviser par 2 les poids moléculaires. On obtient ainsi 1,0072 et 14,007. Pour les gaz composés, oxygénés ou hydrogénés, sachant que O = 16 par convention, et que H = 1,0072, on obtient le tableau suivant :

CO = 28,007	CO ² = 44,000	Az ² O = 44,000
<u>O = 16</u>	<u>O² = 32,000</u>	<u>O = 16,000</u>
C = 12,007	C = 12,000	Az = 14,000
HCl = 36,486	C ² H ² = 26,020	SO ² = 64,050
<u>H = 1,007</u>	<u>H² = 2,014</u>	<u>O² = 32,000</u>
Cl = 35,479	C = 12,003	S = 32,050

Le poids atomique de l'élément étudié se déduit avec d'autant plus d'exactitude du poids moléculaire du composé correspondant, que cet élément y entre pour une plus forte proportion. Les com-

(¹) *Proceed. Roy. Soc.*, t. LIII, p. 130; 1893.

posés hydrogénés sont plus favorables au calcul que les composés oxygénés. En effet, C forme en poids les $\frac{12}{13}$ de C^2H^2 ; Cl, les $\frac{35}{36}$ de HCl; tandis que S ne forme que $\frac{1}{2}$ de SO^2 ; Az, moins de $\frac{1}{3}$ de Az^2O , et C les $\frac{3}{11}$ de CO^2 . Ce dernier cas est le plus défavorable de tous.

L'erreur relative sur le poids atomique du carbone, déduit de la densité de CO^2 , est presque quadruple de l'erreur qui existe sur cette densité même.

On trouve, en résumé, les poids atomiques suivants :

Hydrogène. — La densité limite de l'hydrogène conduit à $H = 1,00724$, en adoptant pour le rapport des densités de l'hydrogène et de l'oxygène la valeur 0,062865 de M. Leduc. Si l'on adopte la valeur 0,062892 trouvée par M. Morley, on obtient $H = 1,00772$. La moyenne de ces deux nombres, $H = 1,0075$, concorde exactement avec la valeur moyenne qui résulte des nombreuses synthèses de l'eau, faites depuis quelques années.

Carbone. — La densité limite de CO donne 12,007; celle de CO^2 donne 12,000 (1); celle de C^2H^2 donne 12,003. On peut adopter finalement $C = 12,004$, nombre identique avec celui qui résulte des meilleures synthèses de CO^2 par combustion du diamant.

Azote. — La densité limite de Az donne 14,007; la densité limite de Az^2O donne 14,000. Ce dernier gaz étant plus difficile à obtenir pur et sa densité ayant été l'objet de mesures moins nombreuses que celle de Az, nous attribuons plus de poids au premier nombre, et nous adopterons $Az = 14,005$. Il est intéressant de remarquer que les densités de ces deux gaz nous conduisent, pour le poids atomique de l'azote, à des valeurs concordantes à $\frac{1}{2000}$. Dans le cas de l'azote, en effet, les méthodes chimiques sont fort indirectes et médiocrement concordantes. Stas a obtenu $Az = 14,044$; mais d'autres cycles de réactions donnent des nombres plus bas, tels que 14,019 (Thomsen, 1894) et 14,012 (Hill, 1894).

Argon. — Selon lord Rayleigh(2) la densité de l'argon par rapport à l'oxygène est 1,24623, et, d'après M. Ramsay, ce nombre n'est pas sensiblement modifié par la présence des nouveaux gaz

(1) 12,0035, si l'on adopte le nombre de lord Rayleigh.

(2) *Proceed. Roy. Soc.*, t. LXII, p. 209; 1898.

qu'il a reconnus dans l'air. La compressibilité de l'argon n'a pas été étudiée expérimentalement, mais sachant que ses constantes critiques sont $t_c = -121^\circ$; $p_c = 50$ atmosphères, on peut calculer A_0^1 en appliquant le principe des états correspondants, comme l'a fait M. Leduc, c'est-à-dire en traçant la courbe ayant pour abscisses $t_c + 273$, et pour ordonnées $A_0^1 p_c$ au moyen des données connues sur les gaz à points critiques voisins (Az, CO, O, AzO) et en relevant sur l'abscisse $t = 273^\circ - 121^\circ = 152^\circ$ la valeur du produit $A_0^1 p_c$ relatif à l'argon. On trouve ainsi $A_0^1 = 0,00070$, $v_m = 0,99930$, $M = 39,882$.

Chlore. — La densité limite de HCl donne Cl = 35,479. Stas a trouvé ⁽¹⁾ par la synthèse du chlorure et par l'analyse du chlorate d'argent Cl = 35,456.

Ce nombre diffère d'une manière sensible de celui auquel nous arrivons par la méthode des densités limites. Comme ce dernier est déduit de la densité d'un seul composé chloré (HCl), préparé d'une seule manière, il est prudent de faire des réserves pour ce cas.

Soufre. — La densité limite de SO^2 conduit à S = 32,050. Stas a trouvé, par la synthèse du sulfure d'argent et par l'analyse du sulfate, S = 32,058, nombre qui concorde à moins de 1 : 3000 avec le précédent.

Pour donner une idée de l'erreur que l'on commettrait dans le cas de SO^2 en prenant la densité normale au lieu de la densité limite, je dirai que l'on en déduirait S = 33,55.

En résumé, les calculs précédents justifient le point de vue dont je suis parti, à savoir que l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, d'après laquelle : *Volumes égaux de tous les gaz renferment même nombre de molécules*, est une loi limite qui se vérifie exactement pour de très faibles pressions. Par suite : *les poids moléculaires des gaz sont proportionnels à leurs densités limites. Ces densités limites s'obtiennent en multipliant leurs densités normales (c'est-à-dire prises à 0° et sous la pression atmosphérique) par le facteur $1 - A_0^1$, qui représente l'écart de la compressibilité du gaz par rapport à celle d'un gaz parfait entre 0 et 1 atmosphère.*

On obtient ainsi les poids atomiques

O	H	C	Az	S	A
16	1,0075	12,004	14,005	32,050	39,882

⁽¹⁾ Cf. le calcul systématique des expériences de Stas, donné par M. Van der Plaats dans les *Annales de Chimie et de Physique* (6^e série, t. VII, 1886) et dans les *Comptes Rendus*, t. CXVI, 1893.

J. de Phys., 3^e série, t. VIII. (Mai 1899.)

Cette méthode, purement physique, pour la détermination des poids atomiques, donne, toutes les fois qu'il est possible de préparer les gaz purs, une précision égale à celle des meilleures méthodes chimiques dans un cas où celles-ci sont directes, et peut l'emporter sur elles dans les cas (comme celui de l'azote) où elles sont indirectes.
