

ENCYCLOPÉDIE LÉAUTÉ

---

LES

COMBUSTIBLES  
LIQUIDES  
ET LE PROBLÈME DU  
CARBURANT NATIONAL

PAR

M. AUBERT

CHEF DE TRAVAUX PRATIQUES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

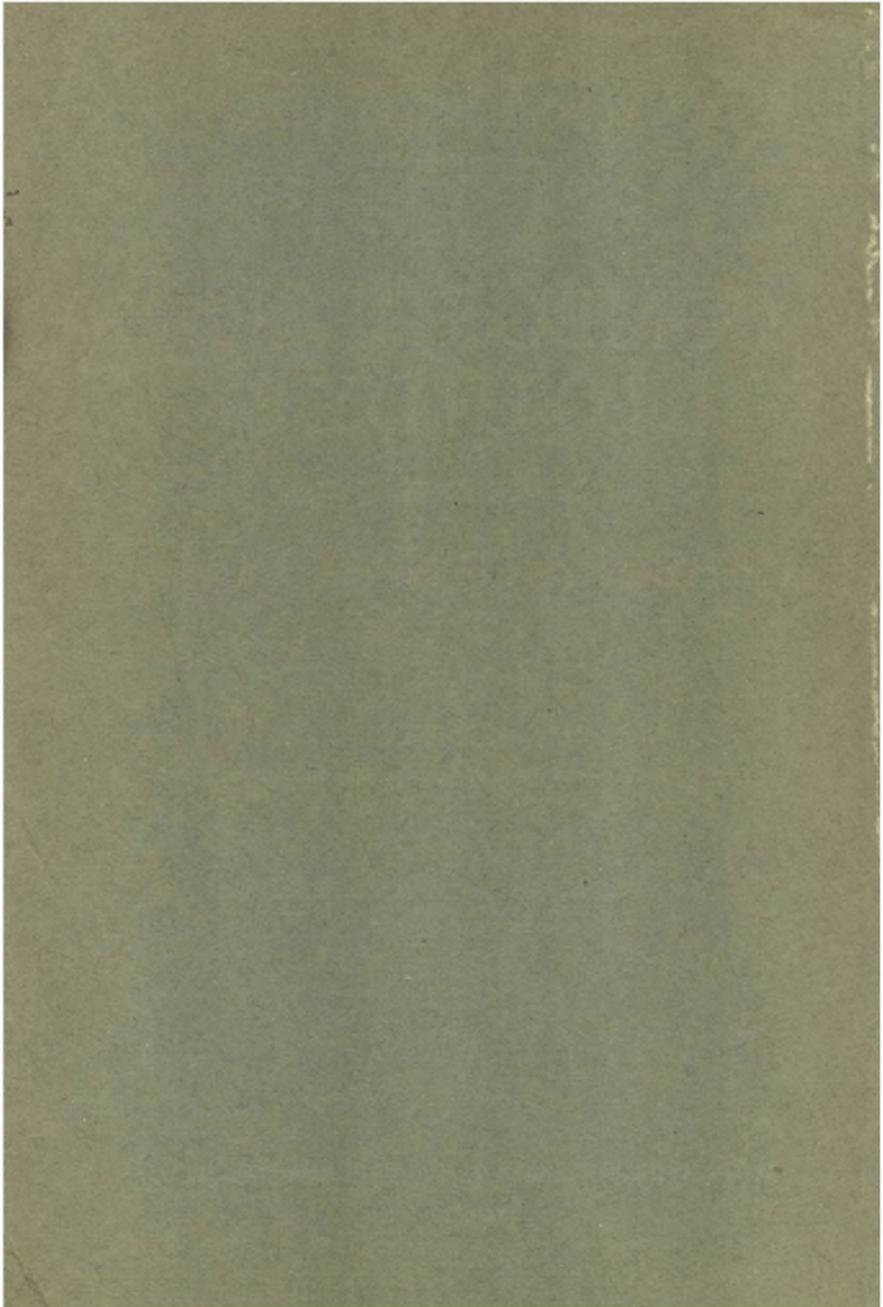
---

Avec une Préface de Paul SABATIER

MEMBRE DE L'INSTITUT



GAUTHIER-VILLARS & C<sup>ie</sup> — MASSON & C<sup>ie</sup>  
PARIS



Décembre 1932

MAJON... 3.1 40%



V. 1. 16

R.

Volumes parus :

- La fixation de l'azote atmosphérique, et son avenir industriel**, par L. HACKSPILL, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg. 1 volume de 272 pages. 14 fr.
- Les progrès de la métallurgie du cuivre**, par A. CONDUCHÉ, Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes. 1 volume de 255 pages. 14 fr.
- L'éclairage. Solutions modernes des problèmes d'éclairage industriel**, par E. DARMOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy. 1 volume de 280 pages. 15 fr.
- Les économies de combustibles. — Conduite rationnelle des foyers**, par Pierre APPELL, Secrétaire général de l'Office de Chauffage rationnelle. 17 fr.
- Les procédés modernes de l'Industrie du Gaz. — Distillation de la houille**, par R. MASSE, Directeur, et A. BARIL, Sous-Directeur de la Société d'Éclairage, Chauffage et Force motrice. 20 fr.
- Les procédés modernes de l'Industrie du Gaz. — Traitement des produits et sous-produits**, par R. MASSE et A. BARIL. 20 fr.
- Les combustibles liquides**, par M. AUBERT, Chef de Travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Paris.

Volumes à paraître prochainement :

- La distillation du bois**, par G. DUPONT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.
- Carburateur et carburateurs**, par Léon POINCARÉ, Ingénieur de la marine.
- Les tubes électroniques et leurs applications industrielles**, par Marius LATOUR, Ingénieur-conseil.
- Les économies de combustibles. — Combustibles artificiels et combustibles de remplacement**, par Pierre APPELL.

1857  
A paraître dans la même collection (suite) :

- Fonderie et Moulage**, par C. DERULLE, Secrétaire de l'Association technique de Fonderie.
- Les Industries de la Cellulose**, par MM. CLÉMENT et RIVIÈRE, Ingénieurs-conseils.
- L'équipement électrique des installations industrielles. — Les moteurs**, par J. BETHENOD, Ingénieur-conseil, et H. GENKIN, ingénieur.
- L'équipement électrique des installations industrielles. — Les appareils de sécurité, de contrôle et de mesure**, par A. ILIOVICI, Ingénieur.
- La chimie des parfums**, par G. DARZENS, Professeur à l'École Polytechnique.
- Les Essences de Térébenthine**, par G. DUPONT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.
- Les alliages légers**, par A. PORTEVIN, Ingénieur-conseil, et DE FLEURY, Ingénieur.
- La conservation des bois**, par MM. DEVAUX et DUPONT, Professeurs à la Faculté des Sciences de Bordeaux.
- Le Droit pratique en matière de propriété industrielle**, par DE CARSLADE, Ingénieur-conseil.
- La technique des fondations**, par A. BRICE, Ingénieur-conseil.
-

NO Bib 3862721-101717

ENCYCLOPÉDIE LÉAUTÉ (2<sup>e</sup> série)

DIRECTEURS : ANDRÉ LÉAUTÉ & JEAN VILLEY

Bmic 36

LES

# COMBUSTIBLES LIQUIDES

ET LE PROBLÈME DU

## CARBURANT NATIONAL

PAR

M. AUBERT

CHÉF DE TRAVAUX PRATIQUES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

15 DÉC. 1941

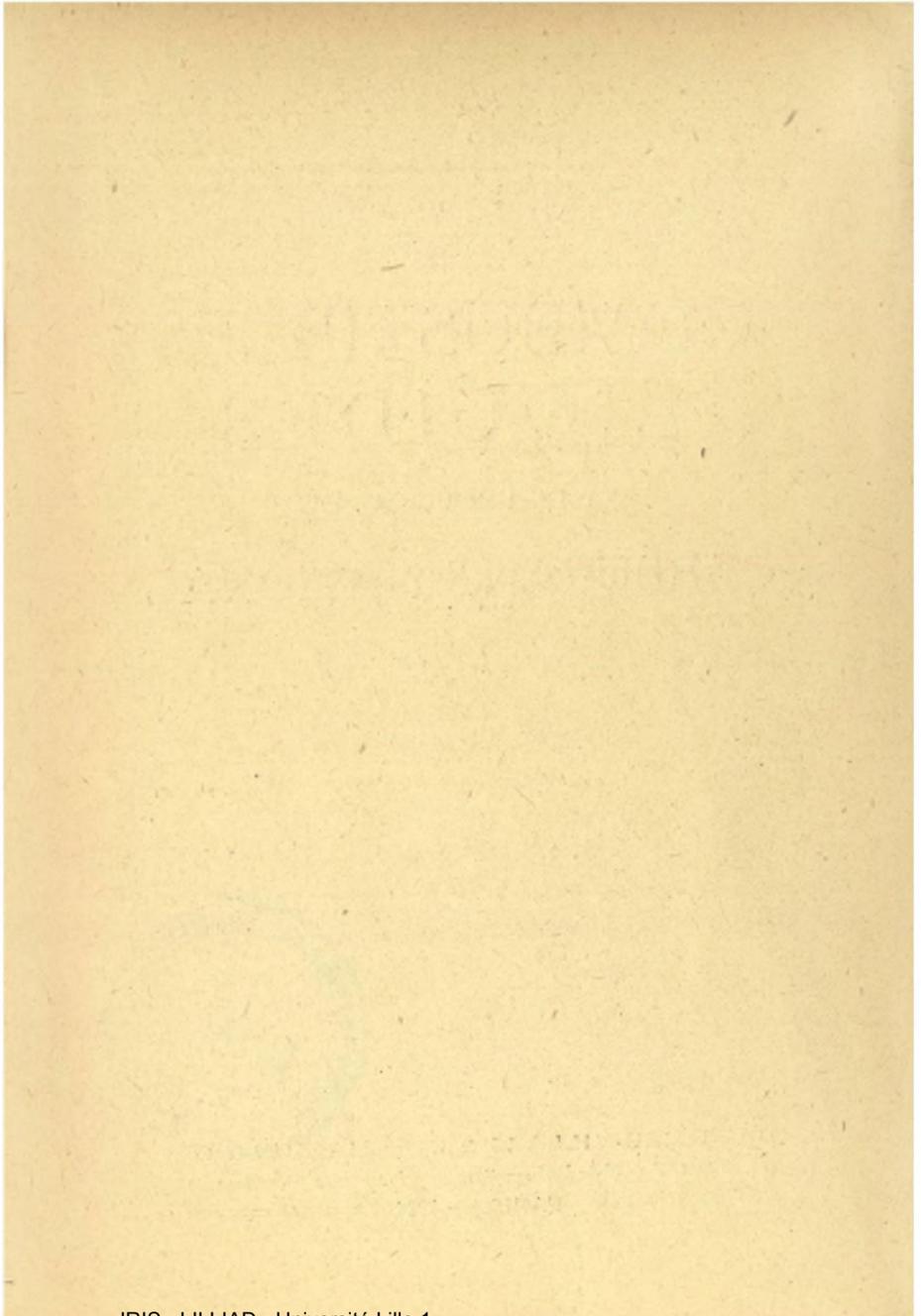
Avec une Préface de Paul SABATIER

MEMBRE DE L'INSTITUT



GAUTHIER-VILLARS & C<sup>ie</sup> = MASSON & C<sup>ie</sup>  
55, Quai des Grands-Augustins = 120, Boul<sup>d</sup> S<sup>t</sup>-Germain

PARIS — 1924



# LES COMBUSTIBLES LIQUIDES

---

## PRÉFACE

---

Il y a moins de cent ans, l'histoire des combustibles liquides eût été bien courté. Elle se bornait à l'emploi d'un peu d'alcool pour alimenter des réchauds de ménage ou de laboratoire, et à l'usage des huiles végétales dans les lampes d'éclairage. Les combustibles naturels liquides de la Caspienne, quoique connus depuis l'antiquité la plus reculée, n'avaient reçu que des applications locales d'une très mince importance.

La découverte en Pensylvanie au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle de sources jaillissantes d'un liquide combustible, doué de propriétés éclairantes et calorifiques très puissantes, fut une véritable révolution industrielle. Le *pétrole* ne tarda pas à manifester son importance, se substituant tout d'abord pour l'éclairage aux huiles végétales, et rivalisant avec le *gaz de houille* qui venait d'apparaître dans le monde industriel au début du XIX<sup>e</sup> siècle. On ne tarda pas à séparer par distillation des pétroles, les parties les plus volatiles, nommées *essences*, des portions moyennes, d'un emploi plus sûr et moins dangereux dans les lampes, et des parties lourdes dont une portion fut utilisée comme lubrifiants.

Mais la construction de moteurs à explosions, semblables à ceux qu'alimentait le gaz de houille, permit l'utilisation des essences, et le développement extraordinaire du nombre de ces moteurs, à la fois cause et effet de la construction des voitures automobiles, puis des avions, eut comme conséquence immédiate l'accroissement gigantesque et chaque jour plus grand de la consommation d'essences issues du pétrole.

En même temps, l'usage des combustibles liquides moyens et lourds pour le chauffage des locomotives, surtout des chaudières de navires, se répandait de plus en plus, et comme les sources naturelles de pétroles doivent nécessairement, sans trop tarder, finir par s'épuiser, de graves préoccupations ont pris naissance sur la possibilité de remplacer les pétroles par d'autres combustibles liquides.

La distillation des houilles et des lignites, réalisée dans les usines à gaz et les cokeries, peut en fournir une certaine dose, les benzols capables de remplacer les essences, et les huiles de goudron, pouvant être substituées aux mazouts. La naphthaline solide, obtenue en même temps, peut aussi, par hydrogénation catalytique, être transformée en combustibles liquides d'une grande valeur : la *tétraline* et la *décaline*. Mais tous ces produits finiront eux-mêmes par disparaître le jour où les gisements naturels de charbon seront épuisés.

C'est donc aux matières végétales, produites par la culture du sol aux dépens de l'énergie solaire et convenablement transformées par l'industrie humaine que celle-ci doit s'adresser pour former les combustibles liquides qui remplaceront le pétrole disparu, et les moteurs actuels devront sans doute être modifiés dans une certaine mesure pour une utilisation plus parfaite des liquides nouveaux.

Ceux-ci seront d'abord les *huiles végétales* que l'agriculture des régions tropicales peut fournir en grandes quantités. Ce seront aussi les produits de distillation du bois, et surtout l'*alcool éthylique*, que peuvent créer directement à partir des charbons diverses synthèses industrielles utili-

sant les énergies naturelles de la houille blanche, mais que peut aussi produire en grandes masses la fermentation des matières amylacées ou sucrées, créées par l'agriculture.

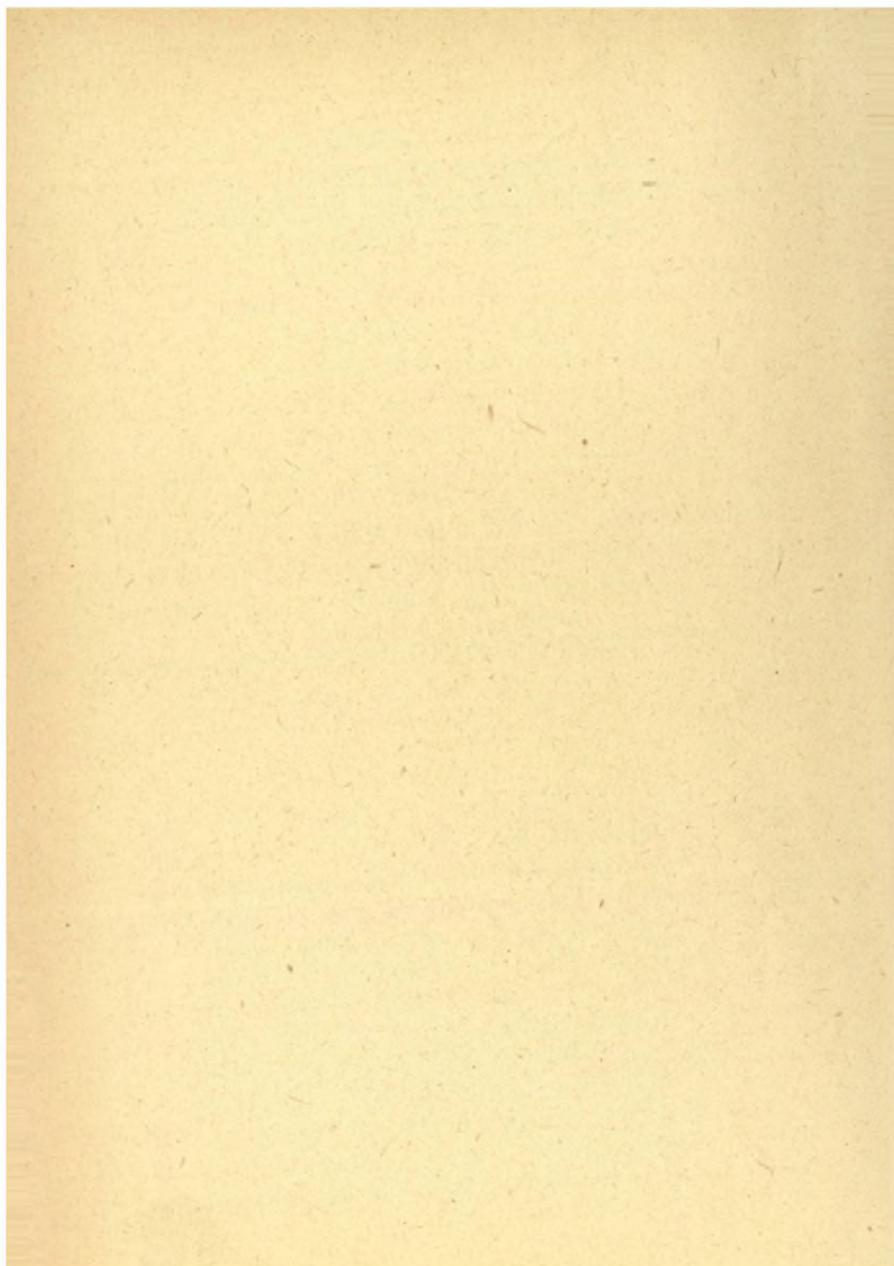
Pour les nations, comme la nôtre, dont le sol ne fournit pas de pétrole, et qui doivent importer la totalité des essences utilisées par leurs moteurs, la substitution, à ces essences, de l'alcool produit par le pays lui-même, apparaît comme très avantageuse, et elle devient indispensable, si l'état de guerre interdit l'importation des essences.

En attendant la possibilité du remplacement total de ces dernières, on a songé tout d'abord à en diminuer la consommation en lui associant des proportions variables d'alcool ou de benzol, et le nom de *carburant national* a été donné à ces mélanges qui ne sont et ne doivent être qu'un acheminement vers un emploi exclusif de l'alcool.

Les combustibles liquides, employés actuellement, sont très nombreux et très différents les uns des autres, se distinguant par une multitude de caractères à nature chimique, densité, fluidité, volatilité, tensions de vapeurs, chaleur de combustion, etc. Il est indispensable de posséder sur chacun d'eux des renseignements précis. L'Ouvrage de M. Aubert répond heureusement à ce devoir. Laissant de côté les huiles végétales dont les caractères ont été bien définis dans divers traités spéciaux, l'auteur s'est appliqué à définir les diverses caractéristiques physiques et thermiques des combustibles liquides les plus employés, ainsi que les méthodes capables d'en préciser la nature. Il aborde aussi le problème capital de l'alcool, dans le carburant national, et décrit les procédés de déshydratation des alcools industriels, dont l'application résout pratiquement le problème des mélanges d'alcool et d'essence et de leur usage dans les moteurs. La lecture de cet ouvrage sera précieuse pour tous ceux qui s'intéressent aux combustibles liquides et à leur emploi.

Paul SABATIER.

---



## TABLE DES MATIÈRES.

---

	Pages.
PRÉFACE.....	V

### PREMIÈRE PARTIE.

Procédés généraux de mesure utilisables pour l'étude  
et l'identification des combustibles liquides.

#### CHAPITRE I.

##### CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES ET MOLÉCULAIRES.

<i>Densité</i> .....	5
Détermination des densités. — Méthode du flacon.....	7
Balances densimétriques. — Balance de la maison Collot..	8
Balance de Cheneveau.....	14
Densimètre.....	15
Coefficient de dilatation.....	16
<i>Viscosité</i> . — Définition du coefficient de viscosité. — Lois de Poiseuille.....	19
Mesure du coefficient de viscosité. — Viscosimètre absolu.....	21
Mesure des viscosités en valeur relative.....	26
Viscosimètre Baume-Vigneron.....	27
Viscosimètres industriels. — Viscosimètre Engler.....	31
Viscosimètres Redwood et Saybold. — Ixomètre de Barbey.....	34
Correspondance entre les indications des divers viscosi- mètres.....	40
Point de congélation.....	42

	Pages
Importance du coefficient de viscosité. — Influence de la température et de la pression sur la viscosité.....	46
<i>Capillarité</i> . — Tension superficielle.....	47
<i>Solubilité</i> .....	48

## CHAPITRE II.

## CARACTÉRISTIQUES OPTIQUES.

<i>Indice de réfraction</i> .....	49
Mesure des indices. — Réfractomètre de Féry.....	50
Réfractomètre d'Abbe ordinaire.....	57
Réfractomètre d'Abbe à lecture directe.....	60
Réfraction spécifique.....	61
Réfraction moléculaire.....	63
Dispersion de la réfraction des carbures.....	65
<i>Polarisation rotatoire</i> .....	66
Lois de la polarisation rotatoire.....	67
Mesure des pouvoirs rotatoires.....	69
<i>Polarisation rotatoire magnétique</i> .....	73
Loi de Verdet.....	74
Application.....	76
<i>Biréfringence électrique</i> .....	76
<i>Biréfringence magnétique</i> .....	77
<i>Absorption dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet</i> . — Spectre d'absorption. — Indice d'absorption. — Coefficient d'absorption moléculaire. — Absorption dans l'infrarouge.....	79
Absorption dans l'ultraviolet.....	81

## CHAPITRE III.

## CARACTÉRISTIQUES THERMODYNAMIQUES.

<i>Pression maxima des vapeurs. Distillation</i> . — Cas d'un liquide pur. — Variation de la pression maxima en fonction de la température.....	83
Cas des mélanges binaires.....	87
Liquides non miscibles.....	88
Liquides parfaitement miscibles.....	89
Théorèmes de Gibbs et de Konovalow.....	95

## TABLE DES MATIÈRES.

xv

	Pages.
Distillation d'un mélange binaire sous pression constante.....	96
Cas d'un mélange contenant plus de deux constituants. — Tension de vapeur des essences et des pétroles.....	97
Distillation sous pression constante des mélanges d'hydrocarbures.....	99
Appareil de Luyne-Bordas.....	103
<i>Chaleur spécifique</i> .....	104
Chaleur d'échauffement des gaz.....	106
Calcul pour un mélange de gaz du rapport $\gamma = \frac{C}{\epsilon}$ des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants..	107
<i>Chaleur latente de vaporisation</i> .....	108
Étude thermique du système liquide-vapeur.....	111

## CHAPITRE IV.

## COMBUSTION.

<i>Pouvoirs calorifiques</i> .....	115
Relations entre les divers pouvoirs calorifiques.....	116
Variation du pouvoir calorifique avec la température....	120
Détermination du pouvoir calorifique supérieur à volume constant.....	121
Obus calorimétrique de P. Malher.....	122
Bombe calorimétrique thermo-électrique à lecture directe de Féry.....	128
Pouvoir calorifique à pression constante des carbures d'hydrogène. — Formules de Thomsen. — Pouvoir calorifique de la cylindrée.....	133
<i>Combustion des mélanges gazeux</i> .....	136
Combustion incomplète. — Équilibre chimique.....	136
Calcul de la température maxima absolue de combustion d'un mélange gazeux (on néglige les phénomènes de dissociation).....	139
On tient compte des phénomènes de dissociation.....	140
Influence de la richesse du mélange sur la température de combustion.....	143
Mesure expérimentale de la pression développée par les	

	Pages.
mélanges gazeux explosifs. — Méthode de Berthelot et Vieille.....	146
Mesure piezo-électrique des pressions d'explosion.....	150
Vitesse de réaction.....	152
Application.....	153
Température d'inflammation. — Mesure expérimentale des températures d'inflammation.....	154
Influence des parois de l'enceinte sur la température d'inflammation.....	159
Retard à l'inflammation.....	160
<i>Limites d'inflammabilité.</i> — Limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles.....	163
Influence de la température.....	165
Influence de la pression.....	166
Mélange de plusieurs gaz combustibles.....	167
Limite d'inflammabilité dans le cas des vapeurs saturantes.....	169
Point d'inflammabilité. — Appareil Granier.....	175
Appareil Luchaire.....	178
<i>Propagation de la combustion.</i> .....	181
Onde explosive.....	183
Vitesse de propagation de l'onde explosive.....	184

## DEUXIÈME PARTIE:

### Combustibles liquides naturels.

#### CHAPITRE V.

##### GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉTROLES.

Composition chimique des pétroles.....	189
Les théories sur l'origine des pétroles.....	190
Origine inorganique.....	191
Origine organique.....	195
Théorie de Mrazec.....	198
Théorie de Pictet.....	199
Distribution des gîtes pétrolifères. — Répartition géologique des gisements pétrolifères.....	202

Répartition des gisements pétrolifères à la surface du globe. — Production mondiale. — Classification des produits tirés du pétrole.....	203
--	-----

## CHAPITRE VI.

## ESSENCES.

Généralités.....	210
Essai de distillation.....	211
Chaleur latente de vaporisation.....	215
Analyse chimique des essences.....	216
Température critique de dissolution.....	217
Mode opératoire pour l'analyse sommaire des essences....	219
Analyse complète d'une essence passant en dessous de 150°.....	231
Recherche des impuretés. — Dosage du soufre.....	240
Qualités d'une bonne essence.....	243
Conditions de recette des essences employées par l'Aéronautique française.....	251

## CHAPITRE VII.

## PÉTROLES.

Propriétés générales.....	254
Coefficient de dilatation.....	255
Viscosité.....	257
Pouvoir calorifique. — Chaleur spécifique.....	259
Chaleur latente de vaporisation.....	260
Propriétés de la vapeur surchauffée de pétrole ordinaire..	262
Point d'inflammabilité. — Indice de réfraction.....	263
Constante capillaire.....	264
Pouvoir rotatoire des pétroles.....	265
Étude de la solubilité des pétroles dans divers liquides purs et dans certains mélanges.....	267
Détermination de l'origine américaine ou russe d'un pétrole.....	269
Distinction entre un pétrole brut et le mélange de produits raffinés et de résidus.....	272

	Pages.
Analyse d'un pétrole brut. — Détermination des teneurs en essence et en pétrole lampant.....	273
Dosage de la paraffine.....	274
Dosage de l'asphalte.....	275
Dosage du soufre.....	277
Détermination de l'eau et des matières éliminables par l'acide sulfurique.....	278
Teneur en impuretés diverses.....	279
Conditions de recette imposées par la Marine française à divers produits pétrolifères.....	280

## TROISIÈME PARTIE.

### Combustibles liquides artificiels.

#### CHAPITRE VIII.

##### MODES D'OBTENTION DES COMBUSTIBLES LIQUIDES ARTIFICIELS.

Cracking. — Procédé Burton.....	284
Procédé Hall. — Mécanisme de la décomposition.....	285
Méthodes par catalyse.....	286
Catalyseurs métalliques (M. Sabatier).....	288
Procédé Bergius.....	289
Transformation catalytique des huiles végétales et animales en pétrole.....	290

#### CHAPITRE IX.

##### ÉTUDE DE QUELQUES COMBUSTIBLES LIQUIDES ARTIFICIELS.

<i>Essence de cracking.</i> — Dosage des carbures non saturés. — Indice d'iode.....	294
Indice de brome.....	297
<i>Benzols.</i> .....	298
Caractéristiques commerciales des benzols.....	299
Origine des constituants du goudron de houille.....	300
Essai de distillation d'un benzol.....	302
Dosage du benzène et de ses homologues supérieurs.....	304
Recherche des impuretés.....	306

	Pages.
<i>Huiles de goudron de houille. Huiles de lignite. Huiles de schiste</i> .....	308
Caractéristiques commerciales des produits issus des schistes bitumineux d'Autun.....	309
Dosage de la créosote (huile de lignite).....	310
Teneur en paraffine (huile de lignite).....	311

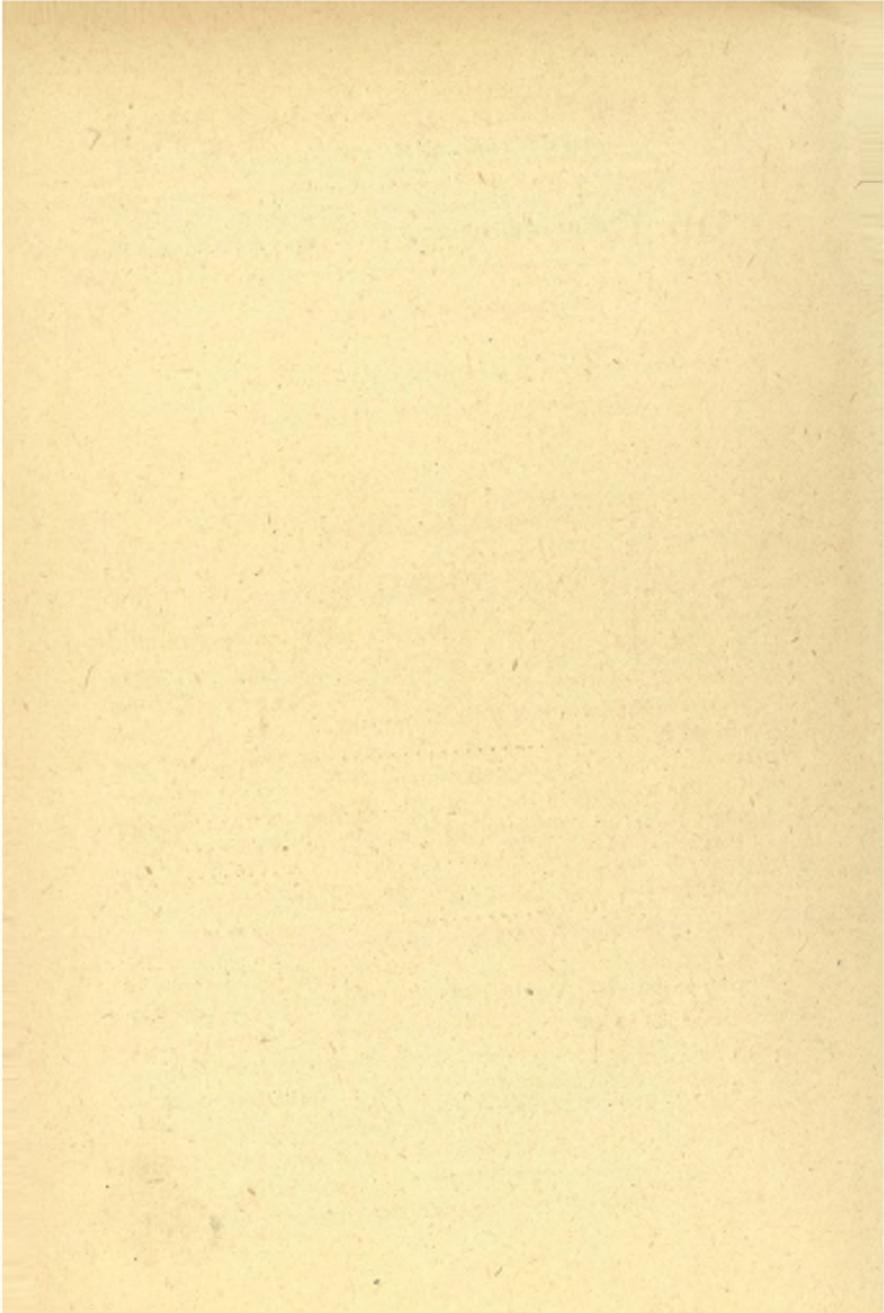
## QUATRIÈME PARTIE.

## Le problème du carburant national.

## CHAPITRE X.

## LE PROBLÈME DU CARBURANT NATIONAL.

Importance de l'alcool.....	315
Étude des mélanges alcool-hydrocarbures.....	316
Emploi d'un tiers solvant.....	319
Déshydratation de l'alcool industriel. — Procédé de MM. E. et R. Urbain.....	324
Procédé de M. H. Guinot.....	326
Procédé de MM. Mariller et Van Ruymbeke.....	329
Procédé de M. Lorientte.....	330
Hygroscopicité des mélanges essence-alcool.....	331
Stabilité des mélanges essence-alcool.....	332
Propriétés particulières des mélanges alcool-carbures....	336
Résultats d'essais sur moteur.....	337
Articles VI et VII de la loi des finances du 28 février 1923.	343
Arrêté du 31 mai 1923.....	346
Le carburant national à l'étranger.....	347
LISTE DES TABLEAUX.....	351
TABLE DES FIGURES.....	355
TABLE DES AUTEURS.....	359
TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.....	361



# LES COMBUSTIBLES LIQUIDES

ET LE PROBLÈME

## DU CARBURANT NATIONAL

PAR M. AUBERT

---

### INTRODUCTION.

Depuis quelques années l'emploi des combustibles liquides s'est considérablement développé. Dans toutes les branches de l'activité industrielle ils se sont introduits peu à peu et dans beaucoup de cas ils tendent actuellement à prendre une place prépondérante.

Il suffit pour se rendre compte de l'importance qu'ils ont acquise de constater le développement de l'automobilisme et de remarquer que la conquête de la troisième dimension : profondeur sous-marine et océan aérien, n'a été possible que par l'emploi des huiles lourdes dans les moteurs Diesel des sous-marins et des essences légères dans les moteurs d'aviation.

Si, d'autre part, dès 1912, 28 cuirassés allemands, presque toute la flotte des États-Unis et celle de l'Angleterre employaient couramment le pétrole comme combustible, ceci tient aux avantages suivants qu'il présente sur la houille : propreté dans la manipulation, absence de fumée, économie de personnel et diminution du temps d'arrêt lors de l'approvisionnement. C'est ainsi que pour le chargement d'un paquebot tel que l'Olympic, il faut, avec le charbon, cinq jours et 500 hommes, tandis qu'il suffit, avec le pétrole, de

12 heures et de 12 hommes. Pour le chauffage des locomotives, il y a diminution de la fatigue du chauffeur, la mise en pression se faisant en 40 minutes au lieu d'une heure et demie à une heure trois quarts.

C'est cette rapide mise en service des machines à vapeur qui fait aussi utiliser les combustibles liquides dans certaines centrales électriques au moment de la pointe.

\* \* \*

Suivant l'usage auquel il est destiné (moteur à explosion, moteur Diesel, chauffage des chaudières), le combustible liquide doit répondre à un certain nombre de caractéristiques dont l'étude sert de base à l'établissement des cahiers des charges.

Au point de vue industriel, pour l'identification d'un combustible déterminé, on a recours à des essais rapides, à des expériences comparatives qui n'ont pas toujours une valeur scientifique mais qui sont assez nombreuses pour faire intervenir, sans toujours bien les dissocier, les différentes propriétés fondamentales des corps étudiés.

Les caractéristiques empiriques que l'on détermine ainsi dépendent à la fois du corps et de la méthode employée; le mode expérimental choisi joue lui-même alors un rôle important.

Dans la première partie de cet ouvrage, nous décrivons d'une manière générale ces méthodes d'identification et d'essais nous réservant d'en préciser les détails dans les chapitres concernant chacun des carburants. En exposant ces méthodes, nous avons aussi montré quelles seraient, dans certains cas, les modifications que l'on pourrait y apporter pour leur donner une signification indépendante de l'appareil employé. Dans cette première partie, en étudiant les principales propriétés des combustibles liquides, nous indiquons également toute une série de constantes relatives soit aux carburants naturels eux-mêmes, soit à quelques-uns de

leurs principaux constituants et pour lesquelles nous avons eu recours à des documents récents ou à des résultats inédits.

\*  
\* \*

La seconde partie est consacrée à l'étude des produits pétrolifères qu'il est possible d'extraire des huiles minérales brutes par simple distillation.

Nous donnons en particulier les résultats des travaux entrepris pendant la guerre pour, d'une part, mettre au point une méthode complète d'analyse des essences, précise et assez rapide, et, d'autre part, déterminer les caractéristiques physico-chimiques d'une essence assurant, non seulement une bonne tenue du moteur, mais aussi une carburation uniforme dans les moteurs multicylindriques.

\*  
\* \*

L'accroissement incessant de la consommation d'essence a eu pour résultat de développer l'industrie de la transformation des produits lourds en huiles légères. Depuis quelques années un nouveau progrès a été réalisé dans cette voie; des recherches entreprises en laboratoire (et dont quelques-unes ont reçu la sanction de la pratique) ont montré qu'il est possible de partir d'un corps quelconque riche en carbone pour aboutir, par hydrogénation, à des mélanges d'hydrocarbures analogues aux pétroles (travaux de Sabatier, Mailhe, Bergius). Nous donnons quelques détails sur ces procédés dans la troisième partie de l'ouvrage consacrée aux combustibles liquides artificiels provenant de la décomposition pyrogénée des matières organiques.

\*  
\* \*

Par suite du développement de la vie industrielle, la question d'approvisionnement en combustibles liquides est devenue fondamentale pour tous les peuples.

Mais, d'une part, dans les pays producteurs, aux États-

Unis par exemple, la consommation croît plus vite que la production et par suite la quantité à exporter tend à diminuer.

D'autre part, les staticiens estiment que les gisements de pétrole existant dans les profondeurs du globe seront probablement épuisés dans une cinquantaine d'années et ainsi s'explique le fait que pour toutes les nations s'est posé la question d'un carburant national emprunté aux ressources mêmes du pays.

Dans la quatrième partie, nous indiquons succinctement dans quelle voie se sont orientées les diverses nations en insistant plus longuement sur la façon dont le problème a été abordé et partiellement résolu en France.

---

PREMIÈRE PARTIE.

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE MESURE  
UTILISABLES POUR L'ÉTUDE ET  
L'IDENTIFICATION DES COMBUSTIBLES  
LIQUIDES.

---

CHAPITRE I.

CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES  
ET MOLÉCULAIRES.

SOMMAIRE : Densités. — Viscosités. — Capillarité. — Solu-  
bilité.

---

Densités.

*Définition.* — On appelle « masse spécifique » ou « densité absolue » d'une substance homogène, prise dans des conditions bien déterminées de température et de pression, la masse de l'unité de volume de la substance.

Entre la masse  $m$  du corps, son volume  $v$  et sa masse spécifique  $\mu$ , on a la relation

$$\mu = \frac{m}{v}.$$

La densité relative d'un corps A, à une température et sous une pression déterminées, est le rapport de la masse  $m_A$  d'un certain volume  $v$  de ce corps à la masse  $m_E$  du même volume d'un autre corps E pris également dans des conditions bien définies de température et de pression.

Si  $\mu_A$  et  $\mu_E$  sont les masses spécifiques des deux corps, la densité relative  $d$  du corps A est

$$(I) \quad d = \frac{\mu_A}{\mu_E}.$$

Le corps de comparaison généralement choisi est l'eau dans les conditions de son maximum de densité à 4° sous la pression atmosphérique normale. Si donc  $e_4$  est la masse spécifique de l'eau à 4°,

$$d = \frac{\mu_A}{e_4},$$

d'où

$$\mu_A = d e_4.$$

Or,  $e_4 = 0,999972$  à  $10^{-6}$  près. Dans la pratique, lorsqu'il s'agit de résultats dont la précision ne doit pas dépasser  $3 \cdot 10^{-5}$ , on prend

$$e_4 = 1,$$

de sorte que

$$(II) \quad d = \mu_A.$$

Dans le cas des liquides et des solides, lorsque la mesure est faite au voisinage de la pression atmosphérique, la seule variable à envisager est la température  $t$ . C'est pour cette raison que nous représenterons la densité relative d'un liquide à la température  $t$ , densité prise par rapport à l'eau à 4°, par le symbole  $d_4^t$ . On a donc, avec la restriction déjà indiquée,

$$(III) \quad d_4^t = \mu_A.$$

On prend très souvent  $t = 0$ , cette température étant facile à obtenir. Dans le cas de liquides déjà visqueux à la température ordinaire, il serait malaisé de manipuler la substance à la température de la glace fondante, aussi, opère-t-on à  $t = 15^\circ$  et c'est, par raison d'uniformité, que

certains appareils marquent 1 lorsque le corps est l'eau à 15°. Dans le cas de mesures effectuées avec ces appareils, il convient de l'indiquer sur la feuille d'essais ou de revenir à la densité ordinaire par la méthode que nous indiquerons ultérieurement.

#### DÉTERMINATION DES DENSITÉS.

La densité d'un liquide peut se déterminer soit en mesurant, à une même température, les masses d'un même volume de liquide et d'eau (méthode du flacon), soit en ayant recours au principe d'Archimède (balances densimétriques, densimètres). Dans ces deux dernières catégories d'appareils, la densité se lit directement sur une graduation.

La méthode du flacon est la plus précise, mais dans le cas des liquides visqueux, elle présente quelques difficultés lors du remplissage, aussi doit-on faire bien attention à ce qu'aucune bulle d'air ne reste dans le liquide.

Les autres méthodes susnommées, moins précises que la précédente, sont plus rapides pour les liquides de faible viscosité. On peut cependant, avec la balance densimétrique de Collot, très bien mesurer la densité d'un liquide visqueux (huile minérale). La viscosité, en effet, diffère d'un frottement solide en ce qu'elle n'empêche pas le système de prendre sa position d'équilibre; simplement il y parvient plus ou moins lentement.

1° MÉTHODE DU FLACON. — Lorsque le liquide, dont on veut mesurer la densité, est visqueux, il est commode, pour le remplissage du flacon, d'utiliser le modèle ordinairement employé pour les solides.

Le flacon, d'une capacité d'environ 25<sup>cm<sup>3</sup></sup>, est muni d'un goulot assez large; il est fermé par un bouchon de verre usé à l'émeri et foré d'un trou qui se prolonge par une tubulure capillaire, terminée elle-même par un tube court de grand diamètre. La tubulure porte un trait de repère  $\alpha$  où l'on amène, à chaque opération, le niveau du liquide.

La détermination de la densité comporte les opérations suivantes :

$\alpha$ . Nettoyer le flacon, le rincer à l'eau, à l'alcool, à l'éther. Essuyer, chauffer légèrement et faire disparaître les dernières traces d'éther en y insufflant de l'air sec. Mettre le bouchon et laisser refroidir dans la cage de la balance.

$\beta$ . Placer le flacon sur l'un des plateaux de la balance, mettre à côté de lui une masse marquée supérieure à la masse du liquide qu'on aura à y introduire et faire la tare. Remplir alors le flacon du liquide qui est l'objet de l'expérience et déterminer l'affleurement au trait de repère  $\alpha$  à la température de  $0^{\circ}$  par exemple. Laisser ensuite le flacon revenir à la température ambiante, essuyer et reposer sur le plateau. L'équilibre de la balance est détruit. Pour le rétablir, enlever de la masse initiale, voisine du flacon, une masse  $M$ . La masse apparente du liquide est alors égale à la masse apparente <sup>(1)</sup> du poids marqué  $M$ . Si donc  $d_1^0$  désigne la densité

---

(1) *Correction due à la poussée de l'air.* — Soit une masse marquée  $M$  constituée par une substance homogène de densité  $\delta$ . Son volume est  $v = \frac{M}{\delta}$ , cette masse subit de la part de l'air qui l'entoure une poussée égale à

$$v a g = \frac{M}{\delta} a g,$$

$g$  étant l'accélération de la pesanteur au lieu considéré et  $a$  la densité de l'air dans les conditions de l'expérience.

Cette masse  $M$  placée dans le plateau de la balance n'exerce qu'une action égale à

$$M g - \frac{M}{\delta} a g = M g \left[ 1 - \frac{a}{\delta} \right];$$

autrement dit, sa masse apparente est

$$M \left( 1 - \frac{a}{\delta} \right).$$

cherchée,  $a$  la densité de l'air dans les conditions de l'expérience,  $L_0^0$  la dilatation spécifique du liquide entre  $0^\circ$  et  $\theta^0$  et  $V_0$  le volume du flacon jusqu'au trait de repère  $\alpha$  :

$$(IV) \quad V_0[d_3^0 - (1 + L_0^0)\alpha] = M\left(1 - \frac{\alpha}{\delta}\right) \quad (1).$$

$\gamma$ . Remplacer alors le liquide par de l'eau après avoir nettoyé soigneusement le flacon; répéter la même série d'opérations qu'avec le liquide, ce qui conduit à enlever de la masse initiale une certaine masse  $M_1$ ; la tare étant restée la même, le nouvel équilibre est atteint lorsque

$$(V) \quad V_0[e_0 - (1 + E_0^0)\alpha] = M_1\left(1 - \frac{\alpha}{\delta}\right);$$

$e_0$ , densité de l'eau à  $0^\circ$ ,  $E_0^0$  dilatation spécifique de l'eau entre  $0^\circ$  et  $\theta^0$ .

Des équations (IV) et (V) on tire :

$$\frac{d_3^0 - (1 + L_0^0)\alpha}{e_0 - (1 + E_0^0)\alpha} = \frac{M}{M_1},$$

d'où

$$(VI) \quad d_3^0 = \frac{M}{M_1} e_0 + \alpha \left[ (1 + L_0^0) - \frac{M}{M_1} (1 + E_0^0) \right].$$

(1) La masse du liquide est  $V_0 d_3^0$ , elle reste invariable pendant le réchauffement, mais le volume du liquide devient  $V_0 (1 + L_0^0)$ , la masse d'air ayant le même volume est  $V_0 (1 + L_0^0) \alpha$ , il en résulte que, d'après le principe d'Archimède, la masse apparente du liquide a pour valeur

$$V_0[d_3^0 - (1 + L_0^0)\alpha].$$

Si l'on écrit qu'elle est égale à la masse apparente de  $M$  on obtient l'équation (IV).

Si l'on prend simplement  $d_4^0 = \frac{M}{M_1} e_0$ , la précision est de l'ordre du millième (1).

*Remarque.* — Si par suite de la grande viscosité du liquide à  $0^\circ$ , on est obligé d'opérer à la température  $t$ , la formule (VI) donne la densité relative  $d_t$  du liquide, le corps de comparaison étant l'eau à  $t^0$ , à condition de remplacer dans (VI)  $e_0$

(1)  $\alpha$ . Comme  $e_0 = 0,999946$ , on peut, pour calculer l'erreur  $\Delta d_4^0$  commise sur  $d_4^0$  en fonction des erreurs  $\Delta M$  et  $\Delta M_1$ , commises respectivement sur  $M$  et  $M_1$ , poser

$$d_4^0 = \frac{M}{M_1}.$$

On en déduit

$$\frac{\Delta d_4^0}{d_4^0} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta M_1}{M_1}.$$

Si l'on suppose qu'à chaque remplissage le ménisque est à moins d'un quart de millimètre du repère  $\alpha$  et que le diamètre du tube capillaire est de l'ordre de  $1^{\text{mm}}$ ,  $\Delta M$  est sensiblement égal à  $0^{\text{mg}}$ , 2 pour un liquide de densité voisine de 1, il en est de même pour  $\Delta M_1$ . Si le flacon a une capacité voisine de  $20^{\text{cm}^3}$ ,

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2}{200\ 000}$$

et

$$\frac{\Delta d_4^0}{d_4^0} < \frac{1}{100\ 000}.$$

On pourra donc répondre des cinq premiers chiffres significatifs.

$\beta$ . Si l'on fait  $e_0 = 1$ , l'erreur relative est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4}$  et l'on ne peut plus compter que sur quatre chiffres exacts.

$\gamma$ .  $L_0^0$  et  $E_0^0$  étant petits devant l'unité, l'erreur absolue que l'on commet en négligeant la poussée de l'air est sensiblement égale à  $a(1 - d_4^0)$ .

Pour un liquide de densité 0,8

$$a(1 - d_4^0) = 0,0012(1 - 0,8) = 0,00024,$$

l'erreur affecte la quatrième décimale.

par la densité de l'eau  $e_t$  à  $t^0$  et les quantités  $L_0^0$  et  $E_0^0$  par les dilatations spécifiques relatives au liquide et à l'eau dans l'intervalle  $t^0, t^0$ . Connaissant  $d_t'$ , il est facile d'en déduire la densité  $d'$  du liquide à  $t^0$  rapportée à l'eau à  $4^0$ . On a en effet

$$d_t' = d_t' e_t.$$

Si  $t^0 = 15$

$$e_t = 0,99916.$$

2<sup>o</sup> BALANCES DENSIMÉTRIQUES. — I. *Modèle de la Maison Collot* (fig. 1). — Cette balance se compose d'un fléau AB,

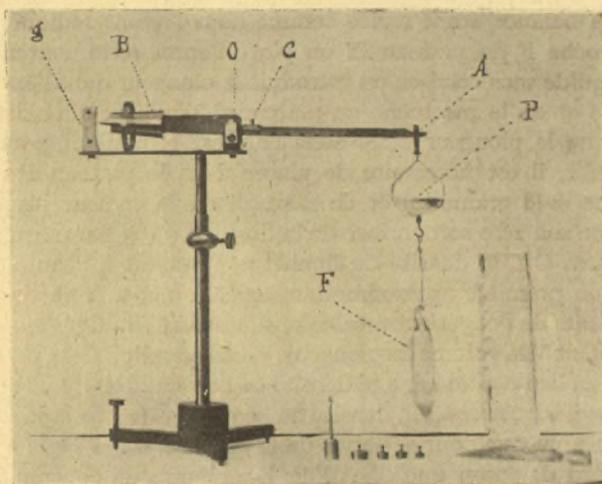


Fig. 1.

mobile autour d'un couteau O. A l'extrémité A est encastré un autre couteau sur l'arête supérieure duquel repose une chappe portant un plateau P. Celui-ci est muni, à sa partie inférieure, d'un crochet, auquel est suspendu, par l'intermédiaire d'un anneau fixé à un fil fin, un plongeur de verre F d'un volume de  $10^{\text{cm}^3}$  environ à  $15^0$ .

Le bras OA est divisé en 110 parties égales et un curseur C

portant 10 divisions et formant vernier peut se déplacer le long de OA. Le second bras de levier OB porte à son extrémité un contrepoids conique qui sert à équilibrer les masses placées à droite. La balance est réglée lorsque le plongeur étant dans l'air, le zéro du curseur coïncidant avec le zéro de la graduation tracée sur OA, l'extrémité du contrepoids se trouve en face du zéro d'une graduation auxiliaire  $g$ .

L'éprouvette, dans laquelle on introduit le liquide dont on veut mesurer la densité, porte un bourrelet latéral où prend place un thermomètre qui donne la température du liquide.

La balance étant réglée comme nous l'avons indiqué, on décroche F du plateau P, on place l'éprouvette contenant le liquide sous celui-ci, on introduit le plongeur dans l'éprouvette et on le raccroche au plateau. L'équilibre qui existait lorsque le plongeur était dans l'air est rompu. Si, pour le rétablir, il est nécessaire de placer dans le plateau P une masse  $m$  (8 grammes) et de faire glisser le curseur jusqu'à ce que son zéro soit en face de la division  $n$  (65 par exemple) du bras OA, la densité du liquide par rapport à l'eau à 15° est, en première approximation, égale à 0,865. A partir des résultats de l'expérience, calculons la densité du liquide.

Soient  $V$  le volume du plongeur,  $g$  l'accélération de la pesanteur au lieu considéré,  $a$  la densité de l'air dans les conditions de l'expérience et  $e_{15}$  la densité de l'eau à 15° ( $e_{15} = 0,99916$ ).

On a vu que pour se servir de la balance, on la règle tout d'abord de façon que dans l'air l'extrémité du contrepoids soit, lorsque l'appareil est muni de son plongeur, en face du 0 d'une graduation auxiliaire. Si l'on introduit alors le plongeur dans l'eau distillée à 15°, l'équilibre est rompu; pour le rétablir on dépose sur le plateau P une masse

$$M_1 (M_1 = 10^6).$$

Le volume d'eau déplacé étant  $V$ , la poussée subie par le plongeur est  $V e_{15} g$ , mais comme primitivement il subissait dans l'air une poussée  $V ag$ , l'action de la pesanteur sur la

masse  $M_1$  (correction faite de l'action de l'air) équilibre cette différence.

On a donc

$$(VII) \quad M_1 \left(1 - \frac{a}{\delta}\right) = V(e_{15} - a).$$

Si, la masse  $M_1$  étant enlevée du plateau P, on immerge le plongeur dans un liquide de densité  $d'_1$ , une masse M est nécessaire pour ramener l'équilibre.

On a alors

$$(VIII) \quad M \left(1 - \frac{a}{\delta}\right) = V(d'_1 - a).$$

Des égalités (VII) et (VIII) on tire

$$(IX) \quad \frac{M}{M_1} = \frac{d'_1 - a}{e_{15} - a} = \Delta.$$

Si la mesure est faite à 15°,

$$a = \frac{1,293}{1 \times 0,00367 \times 15} = 1,225;$$

$\alpha = 0,00367$  coefficient de dilatation de l'air et l'égalité (IX) donne

$$d'_1 = (e_{15} - a)\Delta + a$$

ou, en remplaçant  $e_{15}$  et  $a$  par leurs valeurs :

$$d'_1 = \Delta(0,99916 + 0,001225) + 0,001225,$$

$$d'_1 = 0,997935\Delta + 0,001225.$$

On en déduit pour un liquide tel que  $\Delta = 1$  environ

$$\Delta - d = 0,00084,$$

écart presque égal à une unité du troisième ordre, écart non négligeable puisque cette balance permet d'aller jusqu'à la quatrième décimale, cette dernière étant donnée par le vernier porté par le curseur (1).

---

(1) DEMICHEL, *Sur les densités fournies par la balance de Mohr* (IV<sup>e</sup> Congrès international de Chimie appliquée, t. I, p. 187).

II. *Balance densimétrique de M. Cheneveau (fig. 2).* — M. Cheneveau <sup>(1)</sup> a réalisé, avec la collaboration de M. Deffez, constructeur à Paris, une balance densimétrique à lecture directe. Cette balance est moins précise que la précédente, mais elle peut être mise dans toutes les mains, l'observateur n'intervenant que pour introduire le plongeur dans le liquide dont on veut déterminer la densité.

En principe, cet instrument consiste en un fléau coudé ABC oscillant autour d'un couteau B. Un plongeur F, immergé dans le liquide L qui est contenu dans le vase V,

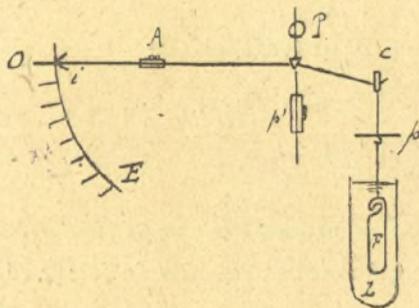


Fig. 2. — Balance de Cheneveau.

est suspendu, par un fil fin de platine *f*, à un crochet solidaire d'un plateau *p*, ce plateau est tenu par un étrier dont le plan s'applique sur un couteau fixé au fléau en C.

L'effet d'un contrepoids équilibreur A, qui se déplace circulairement, contre-balance les effets combinés du poids du plongeur et des accessoires (étrier, plateau, etc.) et de la poussée que subit le plongeur de la part du liquide.

La partie horizontale du fléau porte une aiguille dont l'extrémité *i*, en forme de lame de couteau, se déplace sur un cadran divisé E.

<sup>(1)</sup> CHENEVEAU, *Balance pour la détermination rapide des densités de corps liquides et solides* (*Journal de Physique*, t. VI, 1916, p. 103).

Ce cadran est gradué de façon à donner, avec un plongeur en verre de densité 2,5 et dont le volume est de  $10\text{cm}^3$ , l'indication zéro pour l'équilibre du système dans l'air et l'indication 1 lorsque le plongeur se trouve dans l'eau à  $15^\circ$ . Cet intervalle 0,1 est divisé en 100 parties égales. La lecture du chiffre des millièmes se fait par estimation.

3° DENSIMÈTRES. — Un densimètre (*fig. 3*) est un aéro-



Fig. 3.

mètre qui est gradué de manière à donner, par simple lecture, la densité du liquide dans lequel il est plongé. La densité inconnue est donnée par la division qui affleure la surface du liquide. La mesure est rapide mais pas très précise, la cause principale d'erreur provient des actions capillaires dues au liquide où l'instrument est immergé. La correction est toujours incertaine; il ne suffit pas, en effet, de se servir de l'instrument toujours à la même température ni de dresser, au moyen de liquides de densités connues, une table

faisant connaître les corrections que doivent subir les indications du densimètre, car une trace d'impureté peut modifier sensiblement la constante capillaire d'un liquide.

Un autre inconvénient des densimètres est que si l'on désire déterminer des densités, entre des limites très étendues en gardant la même sensibilité, il faut posséder toute une série d'appareils.

A la suite des décisions du IV<sup>e</sup> Congrès de Chimie appliquée, il est entendu que les densimètres doivent être gradués en prenant l'eau à 4<sup>o</sup> comme unité.

*Coefficient de dilatation.* — Soient  $V_0$  et  $V_t$  les volumes respectifs d'un corps aux températures  $\theta$  et  $t$  ( $t \leq \theta$ ). On appelle coefficient moyen de dilatation cubique  $\alpha$  de ce corps dans l'intervalle  $t^o, \theta^o$ , la quantité

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{V_t - V_0}{t - \theta}.$$

La détermination de  $\alpha$  peut se ramener à des mesures de densité. Si  $d^0$  et  $d^t$  sont les densités d'un même liquide à  $\theta^o$  et  $t^o$ , il résulte de la définition précédente que l'on a également

$$(X) \quad \alpha = \frac{1}{d^t} \frac{d^0 - d^t}{t - \theta};$$

$\theta$  sera, par exemple, 15<sup>o</sup>, et  $d^0$  s'obtiendra par l'une des méthodes que nous avons données.

Pour obtenir  $d^t$  au moyen, par exemple, de la balance densimétrique, on opérera de la manière suivante : Dans un thermostat à la température  $t^o$ , placer l'éprouvette, y verser le liquide, disposer alors la balance comme pour une mesure habituelle et introduire le plongeur dans l'éprouvette. Pour éviter l'évaporation, s'il y a lieu, recouvrir l'éprouvette avec une rondelle percée d'un trou laissant passer le fil de suspension du plongeur et un thermomètre. Pour uniformiser la température du liquide, pendant que celui-ci se

met en équilibre de température avec le thermostat, agiter doucement au moyen du plongeur en faisant osciller la balance. Lorsque les indications données par les thermomètres, placés, l'un dans le thermostat et l'autre dans l'éprouvette, sont les mêmes, établir l'équilibre de la balance. Soit alors  $\delta$  le nombre trouvé. Recommencer à la même température  $t^0$ , la mesure pour l'eau. Soit  $\Delta$  le nouveau nombre obtenu. La densité  $d^t$  a pour valeur

$$d^t = \frac{\delta}{\Delta} e_t \quad (1),$$

$e_t$  étant la densité de l'eau à  $t^0$ .

Lors de l'essai de distillation d'un combustible liquide, les densités des divers fractionnements doivent être prises à une même température ordinairement  $t = 15^0$ . Cette condition n'est pas toujours facile à réaliser et la mesure est faite le plus souvent à une température  $\theta^0$  voisine de  $15^0$  mais différente; la connaissance du coefficient de dilatation  $\alpha$  permet

(1) Soient  $V_\theta$  et  $V_t$  les volumes du plongeur à  $\theta^0$  et à  $t^0$ , si  $K$  est le coefficient moyen de dilatation du verre du plongeur dans l'intervalle  $t, \theta$ ,

$$V_t = V_\theta [1 + K(t - \theta)].$$

Si  $\Delta$  est l'indication de la balance lorsque l'équilibre est établi, le plongeur étant immergé dans l'eau à  $t^0$  :

$$(I) \quad \Delta = V_t e_t = V_\theta [1 + K(t - \theta)] e_t.$$

Si  $\delta$  est le nombre fourni par la balance lorsqu'on répète avec le liquide la même expérience que sur l'eau, on a

$$(II) \quad \delta = V_t d^t = V_\theta [1 + K(t - \theta)] d^t.$$

Des égalités (I) et (II), on déduit

$$d^t = \frac{\delta}{\Delta} e_t.$$

de calculer  $d^t$  en fonction de  $d^{\theta}$  au moyen de la formule (X).

La connaissance de  $\alpha$  trouve également ailleurs son utilité, dans la mesure du coefficient de viscosité par exemple et dans le calcul approximatif de l'espace libre que l'on doit laisser dans un bidon à un combustible liquide soumis aux variations de la température extérieure.

Le tableau suivant donne la densité et le coefficient de dilatation d'un certain nombre de constituants des pétroles et de divers corps dont le mélange a pu être envisagé en vue de réaliser un carburant national.

TABLEAU I.

$\theta$ , température en degrés centigrades;

$d_{4}^{\theta}$ , densité de la substance à la température  $\theta$  par rapport à l'eau à 4°;

$\alpha$ , coefficient moyen de dilatation du corps dans l'intervalle  $\theta^{\circ}$ ,  $t^{\circ}$ .

Substances.	$\theta$ .	$d$ .	Intervalle	$\alpha$ .
			de température $t$ , $\theta$ .	
Isopentane . . . . .	0	0,6394		10 <sup>-2</sup>
Pentane normal . . . . .	0	0,6454	0° à 33°	152
Isohexane . . . . .	15	0,658		
Hexane normal . . . . .	0	0,677	0° à 66°	129
Isoheptane . . . . .	15	0,6842		
Heptane normal . . . . .	0	0,7006	0° à 30°	118
Octane normal . . . . .	0	0,7185	0° à 30°	112
Nonane normal . . . . .	0	0,729		
Décane normal . . . . .	0	0,7388	0° à 30°	101
Tétradécane normal . . . . .	20	0,7645	0° à 30°	89
Hexadécane normal . . . . .	20	0,7742	0° à 30°	80
Hexylène . . . . .	15,2	0,6886		
Octylène . . . . .	16	0,7256		
Décylène . . . . .	17	0,7721		
Benzène . . . . .	20	0,880	11° à 80°	117,6
Toluène . . . . .	20	0,866	0° à 100°	102,8

TABLEAU I (suite).

Substances.	$\theta$ .	$d$ .	Intervalle de température $t, \theta$ .	$\alpha$ .	
				$10^{-5}$	
Xylène	ortho.....	21,6	0,878	16° à 131°	91,7
	méta.....	20	0,865	16° à 131°	94,9
	para.....	14,7	0,866	19° à 131°	97
Cyclopentane.....	15	0,750			
Méthylcyclopentane.....	15	0,7533			
Cyclohexane.....	0	0,7967			
Diméthylcyclopentane.....	20	0,7543			
Méthylcyclohexane.....	0	0,780			
Diméthylcyclohexane	1.1.	18	0,7728		
	1.3.	20	0,7687		
	1.4.	20	0,7690		
Alcool méthylique.....	20	0,795	38° à 70°	118	
Alcool éthylique.....	15	0,794	0° à 30°	110	
Alcool propylique normal..	0	0,8205	0° à 94°	77	
Alcool isopropylique.....	16	0,787	0° à 83°	105	
Alcool butylique primaire normal.....	22	0,8135	6° à 108°	83,7	
Alcool isobutylique de fer- mentation.....	2	0,8031			
Alcool amylique primaire normal.....	0	0,8296	0° à 126°	92	
Alcool amylique de fermen- tation.....	0	0,825			
Acétone.....	20	0,797	0° à 54°	132	
Oxyde d'éthyle (éther ordi- naire).....	0	0,736	0° à 30°	161,7	

**Viscosité.**

*Définition du coefficient de viscosité. Lois de Poiseuille.* —  
 Considérons dans un liquide des couches se déplaçant paral-  
 lèlement à un plan fixe et supposons que la vitesse  $v$  d'une  
 couche soit fonction de la distance  $z$  à un point donné O

$$v = \varphi(z).$$

On admet que le frottement qui s'exerce à la surface de séparation de deux couches est parallèle à la vitesse  $v$  et a pour valeur

$$f = \eta s \frac{dv}{dz}.$$

$\eta$  est le coefficient de *viscosité* ou de *frottement intérieur* du liquide,  $s$  est l'aire de la surface de contact et  $\frac{dv}{dz}$  représente le taux de variation de la vitesse normalement à cette surface.

$\eta$  a les dimensions d'une quantité de mouvement par unité de surface.

D'autre part, il résulte des expériences de Poiseuille, qu'à la température  $t$ , le débit  $D$  d'un liquide à travers une section d'un tube circulaire très fin est proportionnel :

- 1° A la différence  $P$  des pressions aux deux bouts du tube;
- 2° A la quatrième puissance du diamètre  $d$ ;
- 3° A l'inverse de la longueur  $l$ .

La théorie permet d'exprimer le coefficient de proportionnalité en fonction du coefficient de viscosité  $\eta$  du liquide et les lois précédentes se trouvent résumées dans la formule

$$(I) \quad D = \frac{\pi P}{128 \eta l} d^4.$$

Lorsque le liquide s'écoule par un tube annulaire étroit,  $r_1$  et  $r_0$  étant les rayons des cercles limitant la couronne, on a, lorsque  $r_1$  et  $r_0$  diffèrent très peu :

$$(II) \quad D = \frac{\pi P}{8 \eta l} (r_1^2 - r_0^2) \left( \frac{r_1 - r_0}{2} \right)^2.$$

Qu'on se base sur l'une ou l'autre des formules (I) et (II), la détermination de  $\eta$ , à une température donnée  $t$ , exige donc, en plus de la connaissance des *paramètres géométriques* qui définissent le tube, la mesure d'un *débit* et d'une *pression*.

Les conditions que doivent réaliser une bonne expérience sont les suivantes :

1<sup>o</sup> Les dimensions du tube doivent être telles que  $l$  soit suffisamment grand par rapport à  $d$  ou à  $r_1 - r_0$ . Dans le cas de l'eau, par exemple, la loi de proportionnalité ne s'applique plus lorsque le tube a une longueur de 200<sup>mm</sup> et un diamètre de 0<sup>mm</sup>, 65.

2<sup>o</sup> Il est nécessaire que la température soit maintenue aussi rigoureusement constante que possible car la viscosité varie très rapidement en fonction de la température. Ainsi les résultats de deux mesures effectuées sur le même corps, à deux températures différant de 1<sup>o</sup>, peuvent présenter un écart de 15 à 20 pour 100.

3<sup>o</sup> La conductibilité calorifique des liquides, des huiles en particulier, est très faible : 15 minutes au moins sont nécessaires pour réaliser l'équilibre thermométrique d'un volume d'huile de l'ordre de 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> à des températures différant, même assez faiblement, de la température ambiante. Il faut donc employer un thermostat pendant toute la durée des opérations. On aura par exemple recours à un thermostat dont la température est celle de la vapeur produite par un liquide qui bout sous pression constante.

D'autre part, pour mesurer le débit, la méthode qui paraît la plus simple est de recueillir, dans une éprouvette graduée, le liquide qui s'écoule de l'extrémité du tube capillaire dans un temps donné. Ce procédé est défectueux et Poiseuille y a renoncé parce que le liquide, s'écoulant goutte à goutte, la pression varie et d'une manière discontinue quand chaque goutte se forme et se détache.

Il faut enfin remarquer que les formules (I) et (II) comportent, lorsque la vitesse d'écoulement du liquide n'est pas très petite, un terme correctif proportionnel à  $D^2$ . C'est pourquoi un même tube ne peut pas convenir pour des liquides de viscosités très différentes.

#### MESURE DE $\eta$ .

VISCOSIMÈTRE ABSOLU. — Comme exemple de viscosimètre absolu, nous citerons l'appareil employé par

M. Dupouy (fig. 4) pour mesurer le coefficient de viscosité de quelques huiles (<sup>1</sup>). Ce viscosimètre se compose essentiellement de deux tubes verticaux A et B en verre fixés en *a* et *b* dans des branches métalliques coudées C, D et qui communiquent par le tube capillaire T dont le rayon moyen a été déterminé préalablement par un calibrage soigneusement fait.

A communique avec un flacon de Mariotte M par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc muni d'une pince de Mohr *p*, B est muni d'un robinet *r* et la partie horizontale de l'appareil qui contient T est à l'intérieur d'une enceinte démontable à chauffage électrique.

Des thermomètres  $t_1, t_2, t_3, t$  permettent de connaître la température du liquide en divers points des branches A et B et au voisinage immédiat du tube capillaire. Enfin, deux réfrigérants, à circulation d'eau, placés en GG symétriquement par rapport à l'étuve, empêchent la production dans A et B de courants de convection qui fausseraient l'évaluation hydrostatique des pressions, tant par l'altération irrégulière de la densité que par l'introduction de termes dynamiques inconnus.

*Marche d'une expérience.* — Le régime de chauffage de l'étuve ayant été étudié au préalable, on connaît l'intensité du courant qui, passant dans le circuit chauffant, permet, une fois la température désirée atteinte, de la maintenir constante.

Lorsque l'équilibre de température est obtenu, ce que l'on constate au moyen du thermomètre *t*, on établit la communication entre le flacon de Mariotte M et le tube A en ouvrant la pince *p* primitivement serrée. L'écoulement du liquide se fait alors à travers le tube capillaire et le niveau H tend à s'élever dans le tube B; on règle alors le robinet *r* de façon à

---

(<sup>1</sup>) DUPOUY, *Recherches expérimentales sur la viscosité des huiles* (Diplôme d'études supérieures, Faculté des Sciences; Sorbonne, 1922).

maintenir ce niveau immobile : pour cela on vise H avec une petite lunette portant un oculaire micrométrique et l'on agit sur le robinet  $r$  de façon que le ménisque reste tangent à une division déterminée du micromètre. Quand ce niveau est bien fixe, on vise, au cathétomètre, d'abord le niveau H puis ensuite l'extrémité inférieure du tube dans le flacon de Mariotte. Le résultat de ces deux lectures permet de calculer la pression P sous laquelle s'écoule ce liquide.

Pour mesurer le débit <sup>(1)</sup> on opère de la manière suivante : juste au moment où une goutte se détache de  $r$ , on place d'une main, sous ce robinet, le vase  $v$  destiné à recevoir l'huile qui sort de l'appareil et, de l'autre, on déclanche un compteur à secondes. Le vase est posé sur un support approprié et incliné de telle sorte que l'huile coule de façon continue du robinet  $r$  le long de la paroi.

On laisse l'huile s'écouler en surveillant tout à tour les thermomètres pour s'assurer de la fixité de leurs indications, ainsi que le niveau dans le tube B.

Le temps qu'a duré l'expérience étant jugé suffisant, on incline le vase  $v$  de manière à laisser tomber une goutte et, juste à l'instant où elle se détache, on arrête le compteur à secondes et l'on ferme le robinet.

La connaissance du poids d'huile écoulé, du temps qu'a duré cet écoulement et de la densité  $d$  à la température de l'expérience, permet le calcul du débit.

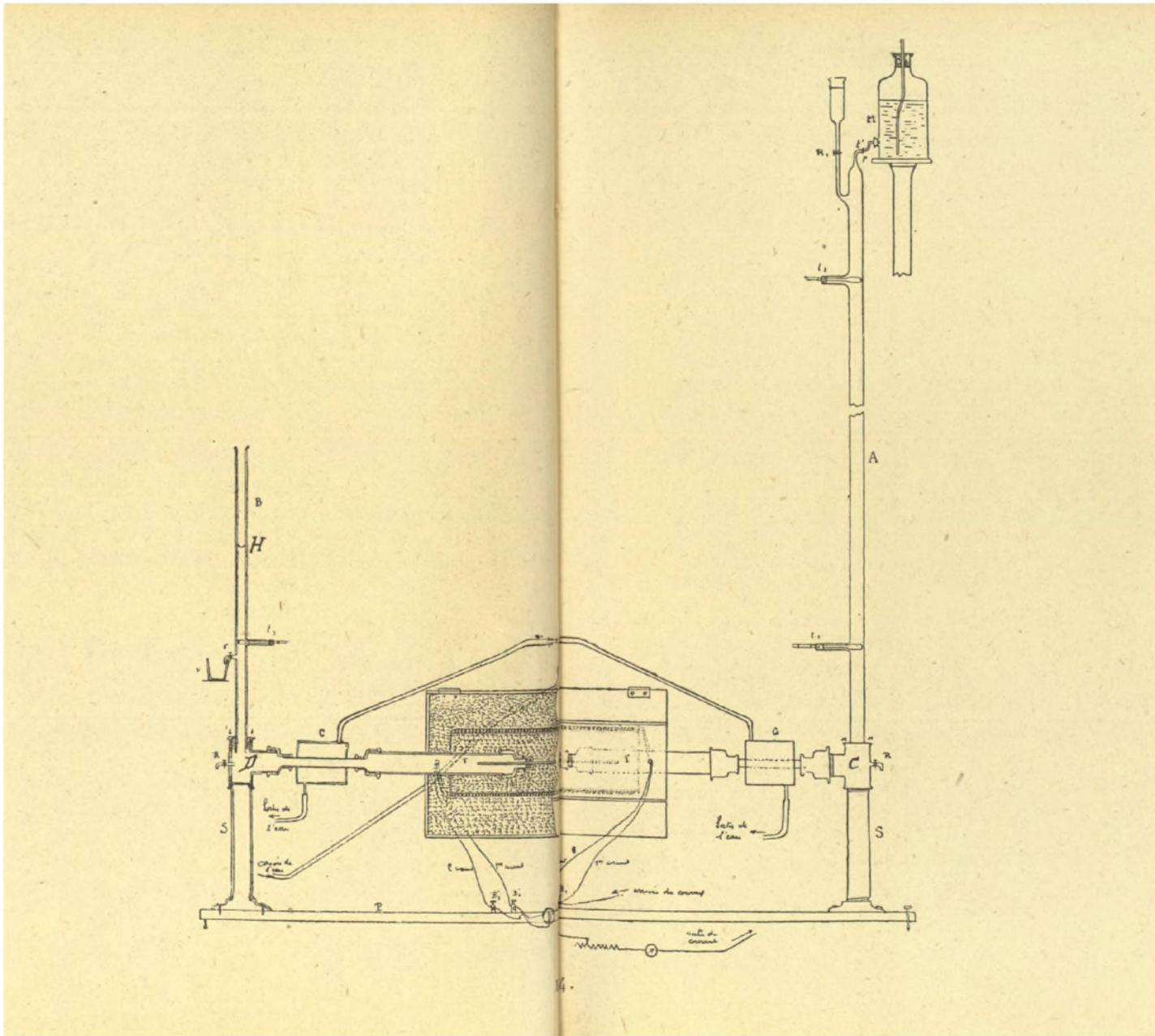
On a ainsi tous les éléments pour le calcul de la viscosité.

Lorsque la température s'élève, la viscosité diminue et le débit tend à s'accroître; pour éviter des corrections trop importantes, on remplace le tube capillaire par un tube de rayon moindre ou on diminue la pression P sous laquelle se produit l'écoulement.

---

(1) Pour éviter la formation des gouttes à l'extrémité de  $r$ , ce qui modifie le réglage par l'introduction de pressions capillaires, on incline légèrement le flacon récepteur pour que le liquide s'écoule directement le long de la paroi.





De telles mesures sont assez délicates; aussi a-t-on cherché des procédés exigeant moins d'habileté de la part de l'expérimentateur. Les appareils employés couramment sont, en général, d'une manipulation relativement facile, mais les résultats qu'ils fournissent ne sont pas toujours en relation simple avec la viscosité.

MESURE DES VISCOSITÉS EN VALEUR RELATIVE. — Certains appareils permettent de déterminer le coefficient de viscosité d'un liquide lorsque celui-ci est connu pour une autre substance.

Considérons par exemple un vase A terminé à sa partie inférieure par un tube capillaire vertical de grande longueur par rapport à son diamètre. A contient un volume V d'un liquide L de densité  $\rho$  et dont le coefficient de viscosité est  $\eta$  à la température  $t^0$ . Si, sous l'influence de la pesanteur, un volume  $v < V$  de L s'écoule à travers le tube capillaire en un temps  $\Theta$ , on peut, en partant de la formule (I) montrer que

$$(III) \quad \eta = K \Theta \rho,$$

où K est une constante indépendante de la nature du corps soumis à l'essai. On détermine, une fois pour toutes, la constante K de l'appareil en recommençant à la même température  $t^0$  avec un liquide L' de densité  $\rho'$  (de l'eau par exemple) et dont le coefficient de viscosité  $\eta'$  est connu par les expériences de Poiseuille.

Si  $\Theta'$  est le temps que met le même volume  $v$  du liquide L' à s'écouler, dans les mêmes conditions que précédemment, on a, en vertu de (III),

$$K = \frac{\eta'}{\Theta' \rho'};$$

K étant connu par cette seconde expérience, on voit que d'après (III)  $\eta$  sera déterminé si l'on mesure, à la température  $t^0$ , la densité  $\rho$  du liquide et le temps  $\Theta$  nécessaire pour

qu'un volume fixe  $v$  du liquide s'écoule à travers le tube capillaire.

Le viscosimètre de MM. Baume et Vigneron appartient à cette catégorie d'appareils.

*Viscosimètre Baume-Vigneron.* — Dans le viscosimètre Baume-Vigneron, la constante  $K$  <sup>(1)</sup> ayant été obtenue expérimentalement comme nous venons de l'indiquer, on aura donc  $\eta$  si l'on mesure  $\Theta$  et  $\rho$ .

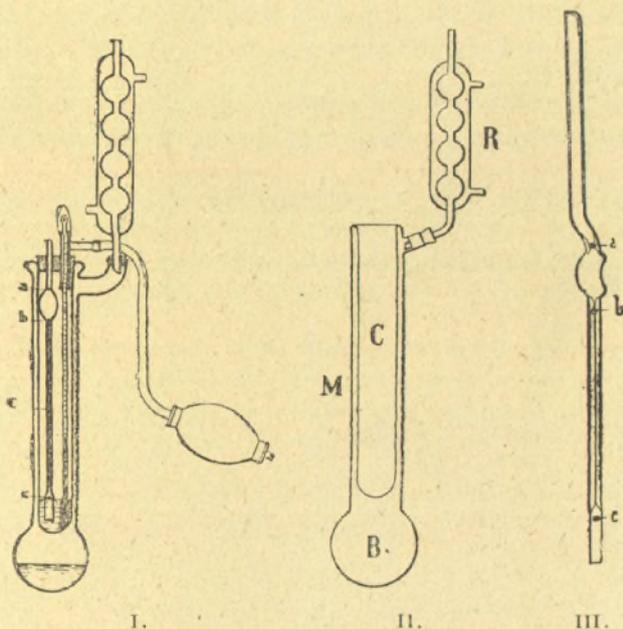


Fig. 5.

*Description de l'appareil.* — Ce viscosimètre représenté en ordre de marche (fig. 5, I) se compose essentiellement :

(<sup>1</sup>)  $K$  constante de l'appareil est mentionnée dans le procès-verbal d'étalonnage fourni avec chaque tube viscosimétrique.

1<sup>o</sup> D'une jaquette thermostatique (*fig. 5, II*) et d'un réfrigérant permettant de réaliser dans la chambre C une température rigoureusement constante.

2<sup>o</sup> D'un tube viscosimétrique (*fig. 5, III*) plongeant dans un tube à essai T <sup>(1)</sup> qui pénètre dans la chambre C.

3<sup>o</sup> D'une poire en caoutchouc et d'un thermomètre.

*Jaquette thermostatique.* — Elle se compose d'une capacité C, servant de laboratoire, entourée d'un manchon M muni à sa partie inférieure d'un renflement B formant ballon. Ce manchon est en communication avec un réfrigérant ascendant ordinaire R.

En introduisant un liquide pur, de point d'ébullition connu, dans le ballon B, et en le faisant bouillir, on réalise autour de la capacité C une gaine de vapeur à température constante. Au bout de quelques minutes, la température atteint sa valeur stationnaire et s'y maintient à moins de  $\frac{1}{10}$  de degré près, aussi longtemps que l'ébullition du liquide se produit et que la pression atmosphérique ne varie pas.

Pour l'établissement complet de la courbe de viscosité d'un liquide, qui seule permet de le caractériser complètement à ce point de vue, on peut effectuer les déterminations de la viscosité aux températures suivantes :

Liquide bouillant  
dans la jaquette.

Éther.....	33,5 <sup>0</sup>
Acétone.....	56,5
Benzène.....	80,3
Eau.....	100
Chlorobenzène.....	132,1
Bromobenzène.....	156,2

l'ébullition ayant lieu sous la pression normale.

---

(1) Le tube laboratoire T n'est pas représenté sur la figure.

*Tube viscosimétrique.* — Il se compose d'un tube capillaire terminé à sa partie inférieure par un tube de plus grand diamètre portant un repère *c*. Ce tube capillaire est surmonté d'une boule comprise entre les points de repère *a* et *b* disposés comme l'indique la figure. Il est fixé dans la jaquette thermostatique au moyen d'un bouchon de caoutchouc à deux trous; la tige du viscosimètre est engagée dans l'un deux; l'autre porte un tube en T dont une branche sert de guide à un thermomètre convenablement tenu par un petit doigt de caoutchouc. L'autre branche du T sert à adapter une poire en caoutchouc.

*Marche d'une expérience.* — Nettoyer avec soin à la benzine, puis à l'alcool et enfin à l'éther le tube à essai destiné à recevoir le liquide en expérience (nous supposons ci-dessous que c'est une huile). Sécher avec soin. Introduire dans le ballon de la jaquette le liquide thermostatique convenable avec quelques perles de verre et monter le réfrigérant. Introduire dans le tube laboratoire T 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> du liquide à essayer. Placer ce tube dans la capacité C, après avoir mis dans le fond de celle-ci un peu de mercure pour assurer une bonne conductibilité calorifique. Mettre en place le thermomètre et le viscosimètre comme l'indique la figure en réglant la hauteur de ce dernier de façon que l'huile affleure exactement au trait de repère *c*. *S'assurer à ce moment que le viscosimètre est bien vertical*; faire bouillir le liquide de la jaquette pendant un quart d'heure (au moins), afin que l'huile prenne exactement la température du thermostat. Placer la poire de caoutchouc sur la branche libre du tube en T, et, par compression d'air, faire monter l'huile dans le viscosimètre, un peu au-dessus du point de repère *a*. On peut aussi, par aspiration directe, faire monter l'huile dans le tube viscosimétrique. Enlever complètement la poire et suivre la descente du niveau de l'huile. On déclanche le chronographe lorsque le ménisque passe en face du trait de repère *a* et on l'arrête au moment où le ménisque passe en face du point de repère *b*.

Soit  $\theta$  le nombre de secondes donné par le chronographe. Attendre 5 minutes et recommencer la mesure. On doit retrouver le même temps  $\theta$  à quelques dixièmes de seconde près. Dans le cas contraire, attendre quelques minutes et recommencer les mesures jusqu'à ce que les temps trouvés dans deux mesures successives concordent.

*Remarque.* — Pour mesurer des viscosités à des températures supérieures à 200°, il convient de substituer des

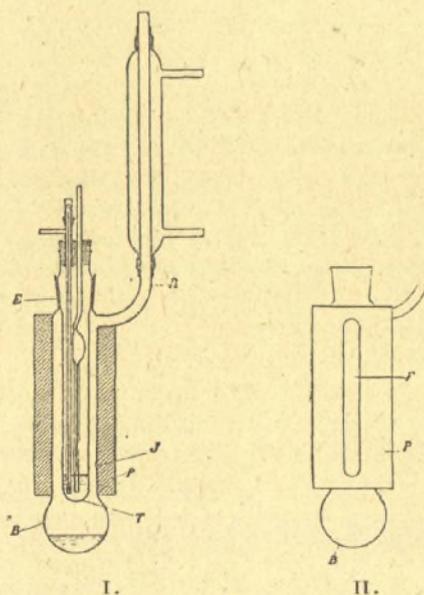


Fig. 6.

rodages aux bouchons qui seraient plus ou moins rapidement détériorés et de remplacer le verre par du quartz fondu ou par un verre, tel que le pyrex, à haute teneur en silice.

Dans le viscosimètre de Baume pour hautes températures (fig. 6, I), le réfrigérant à eau R est directement soudé à la jaquette J dont la paroi intérieure est constituée par la

paroi extérieure du tube laboratoire T. T est réuni à J par un rodage étanche E.

Vu la haute température d'ébullition des corps employés, il est indispensable de calorifuger le corps de J. Ce résultat est obtenu à l'aide d'un manchon de plâtre P muni de deux fenêtres F (fig. 6, II) diamétralement opposées pour permettre les observations à l'intérieur du tube T.

VISCOSIMÈTRES INDUSTRIELS. — Les indications fournies par les appareils couramment employés dans l'industrie sont des fonctions plus ou moins compliquées de la densité et du coefficient de viscosité. Ces fonctions sont assujetties simplement, selon que la mesure porte sur la durée d'écoulement d'un volume déterminé, ou sur le volume qui s'écoule dans un temps donné, à varier dans le même sens que  $\eta$  ou  $\frac{1}{\eta}$ .

Des résultats tirés de ces viscosimètres, on peut d'ailleurs, dans certains cas, déduire la valeur approximative de  $\eta$  au moyen de formules empiriques valables dans un certain intervalle de température.

Les viscosimètres les plus fréquemment utilisés sont : en France l'ixomètre Barbey, en Allemagne l'appareil Engler, en Angleterre le Redwood Commercial et le Redwood Amiraute et aux États-Unis le Saybold Standard Universel et le Saybold Furol.

*Viscosimètre d'Engler.* — Par définition, la viscosité Engler à  $t^{\circ}$  d'un liquide est le rapport du temps d'écoulement  $\Theta$  d'un volume V du liquide à  $t^{\circ}$  au temps d'écoulement  $\Theta'$  d'un même volume d'eau à  $20^{\circ}$  à travers le tube de l'appareil Engler.

Le récipient en laiton A (fig. 7), où se place le liquide à étudier, est surmonté d'un couvercle C au travers duquel passe un thermomètre qui sert à indiquer la température intérieure. A la partie inférieure de A et en son centre, se trouve un tube S, en platine ou en laiton, par lequel le liquide peut s'écouler. Ce tube, long de 20<sup>mm</sup>, a un diamètre inté-

rieur de  $2^{\text{mm}}$ , 9 à sa jonction avec A et un diamètre de  $2^{\text{mm}}$ , 8 à son extrémité inférieure. L'orifice supérieur de S peut être obturé au moyen d'un bouchon de bois dur que l'on manœuvre de l'extérieur sans qu'il soit nécessaire de soulever le couvercle C. Sur la paroi intérieure de A, sont fixées trois pointes qui indiquent le niveau que doit atteindre le liquide lorsqu'on en a introduit  $240^{\text{cm}^3}$  à  $20^{\circ}$ . Le récipient A

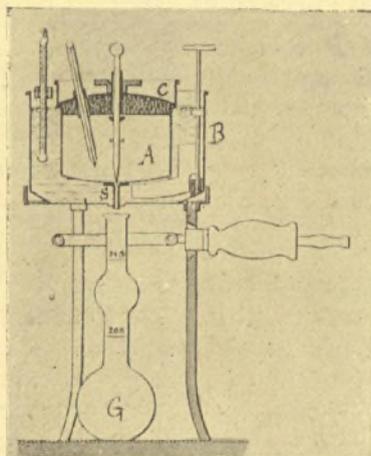


Fig. 7.

est entouré par un bain-marie B contenant de l'eau ou de l'huile selon la température à laquelle on veut mesurer la viscosité. A sa sortie du tube S, le liquide est recueilli dans une éprouvette graduée G.

Pour procéder à une mesure, on opère de la façon suivante : Le récipient A ainsi que le tube S ayant été soigneusement lavés et séchés, on introduit  $240^{\text{cm}^3}$  du liquide dans A. On chauffe l'appareil en agitant avec un thermomètre le liquide contenu dans A, jusqu'au moment où il est à la température voulue  $t^{\circ}$ . Le bain-marie B est alors, en général, à une température plus élevée; on le laisse refroidir lentement jusqu'à  $t^{\circ}$ .

Lorsque les thermomètres de A et B sont d'accord, on soulève le bouchon qui obstrue l'orifice supérieur de S et on note la durée  $\Theta$  d'écoulement de 200<sup>cm<sup>3</sup></sup> du liquide. On recommence ensuite l'expérience avec de l'eau à 20°; le temps nécessaire à l'écoulement de 200<sup>cm<sup>3</sup></sup> est  $\Theta'$ . Par définition la viscosité Engler E est telle que

$$(IV) \quad E = \frac{\Theta}{\Theta'}$$

$\Theta'$  est compris entre 50 et 52 secondes.

La viscosité Engler n'a qu'une valeur conventionnelle, le dispositif de l'appareil ne répondant pas aux conditions d'application de la formule de Poiseuille. On peut cependant, en partant des formules (III) et (IV), avoir une idée approximative de la relation qui lie E à  $\eta$ .

De (III) et (IV), on tire en effet :

$$(V) \quad \eta = ME\rho.$$

En réalité on a, d'après Ubbelohde :

$$(VI) \quad \eta = 0,01\rho \left( 7,32 E - \frac{6,32}{E} \right),$$

formule qui se réduit à la précédente pour les liquides très visqueux, le second terme étant alors négligeable par rapport au premier.

*Remarque.* — Lorsque la viscosité est assez élevée, la durée d'écoulement peut être assez longue et, comme il est difficile de maintenir constante pendant longtemps la température du liquide, il y a intérêt à diminuer le temps d'écoulement en opérant sur un volume inférieur à 200<sup>cm<sup>3</sup></sup>. La viscosité Engler E se déduit du nombre trouvé en le multipliant par un facteur de correction dont la valeur est donnée par le tableau suivant (1) :

---

(1) CHERCHEFFSKY, *Analyse des corps gras et cires*, Paris, 1903.

TABLEAU II.

Volume de liquide introduit dans l'appareil.	Volume de liquide recueilli.	Facteur de correction.
cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	
240	100	2,35
240	50	5
120	100	1,65
60	50	2,80
45	20	7,55

*Remarque.* — Les viscosimètres Redwood et Saybold ne sont que des modifications du viscosimètre d'Engler. Dans le Redwood, le terme de comparaison choisi est l'huile de colza à 20° (densité : 0,9142); la viscosité Redwood d'un liquide de densité  $d$ , à la température  $t^{\circ}$ , est donnée par la formule

$$R = \theta \frac{100}{535} \frac{d}{0,9142},$$

$\theta$  étant le temps nécessaire à l'écoulement de 50 cm<sup>3</sup> du liquide. Dans le cas de l'huile de colza à 20°,  $\theta = 535$  secondes.

Dans le Saybold Standard Universel, la viscosité est exprimée par le nombre de secondes nécessaires à l'écoulement de 60 cm<sup>3</sup> du liquide.

*Viscosimètre de Barbey.* — Dans l'ixomètre de Barbey, le liquide s'écoule par un tube annulaire, sous une pression constante correspondant à une hauteur  $h$  de ce liquide.

D'après la formule (II), puisque

$$P = h\rho,$$

on a, si la formule de Poiseuille est applicable :

$$(VII) \quad D = \frac{K\rho}{\eta};$$

K étant un coefficient indépendant de la nature du liquide et  $\rho$  la densité de celui-ci à la température de l'expérience.

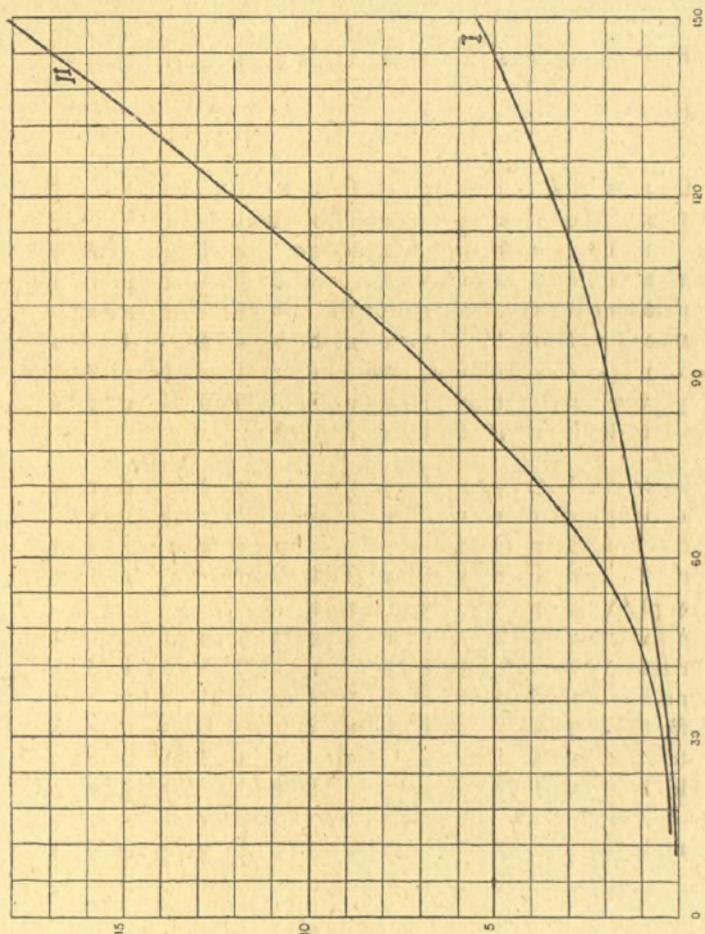


Fig. 8.

La fluidité Barbey  $F$  étant, par définition, exprimée par le nombre de centimètres cubes du liquide, qui s'écoule en

une heure, on devrait avoir d'après (VII)

$$F_B = \frac{K' \rho}{\eta};$$

relation qui devient, en introduisant la fluidité absolue  $F = \frac{1}{\eta}$ ,

$$(IX) \quad F = \frac{F_B}{K' \rho}.$$

D'après MM. Nicolardot et Baume (1), la relation (IX) convient jusque vers 35° à condition de prendre  $K' = 48,5$ . M. Dupouy (2) a montré que, dès que l'on dépasse 35°, les résultats obtenus au moyen de cette dernière formule sont grossièrement faux. Ce résultat est mis en évidence par les courbes I et II où l'on a porté en abscisses (*fig. 8*) les températures et en ordonnées, pour une certaine huile minérale, respectivement, la fluidité absolue  $F$  et la fluidité  $F'$  calculées à partir de  $F_B$  au moyen de l'égalité (IX).

*Description de l'appareil (fig. 9).* — L'ixomètre se compose essentiellement d'un gros tube métallique vertical B dans la partie supérieure duquel vient s'emmancher, à frottement doux, le tube d'un entonnoir F également en métal; un trop plein P assure un niveau constant.

À sa partie inférieure, le tube B est relié par un large tube horizontal à un autre petit tube vertical D, calibré intérieurement sur un diamètre de 5<sup>mm</sup>. Ce petit tube, dans lequel s'effectue le passage de l'huile, est ouvert à ses deux extrémités. La partie inférieure porte un bouchon en cuivre rodé O; la partie supérieure est munie d'un autre bouchon en cuivre N, percé au centre d'un trou de 4<sup>mm</sup> par lequel passe la tige d'acier E dont la pointe vient reposer au centre

(1) NICOLARDOT ET BAUME, *Contribution à l'étude de la viscosité des huiles de graissage* (Chimie et Industrie, t. II, 1918, p. 265).

(2) DUPOUY, *loc. cit.*, p. 27.

du bouchon inférieur O. Cette tige se trouve ainsi maintenue exactement dans l'axe du petit tube.

Ce petit tube porte latéralement, près du bouchon supérieur, une ouverture munie d'un petit déversoir G, assez large pour permettre l'écoulement facile de l'huile qui, après avoir été reçue dans l'entonnoir, traverse ensuite tout le système tubulaire. Cet ensemble, relié au couvercle par des soudures, s'appelle « tête de l'ixomètre ».

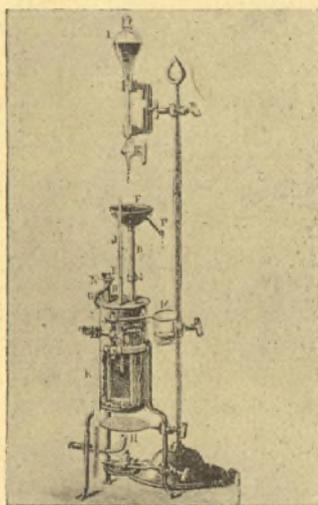


Fig. 9.

On adapte ce couvercle sur un profond récipient cylindrique A dans lequel plongent les tubes et qui constitue un bain-marie chauffé par un bec de gaz H ou par un brûleur à alcool. Le même récipient peut servir de réfrigérant, en le remplissant de glace ou d'un mélange réfrigérant. Un bon thermomètre J permet de régler très facilement et d'une façon pratique la température du bain-marie en agissant sur le robinet du gaz ou en déplaçant la lampe. L'huile à expérimenter est placée dans une boule à robinet L d'où

elle s'écoule en excès dans l'entonnoir F pendant toute la durée de l'essai.

Un tube en verre gradué K sert à recueillir et à mesurer l'huile ou le liquide visqueux qui sort par le déversoir G du petit tube. Un godet M reçoit celle qui déborde du trop-plein de l'entonnoir F.

*Mode d'emploi.* — Pour déterminer la viscosité d'un liquide on opère de la façon suivante :

On commence par retirer la tige en acier E, on l'essuie avec un linge fin et on la met de côté en évitant de la fausser ou d'émousser la pointe, puis on enlève le dessus mobile ou tête de l'appareil pour nettoyer l'intérieur des tubes.

Pour cela, il suffit ordinairement d'y passer un peu de benzine ou d'essence de pétrole; on enlève ensuite le petit bouchon O du tube D pour vider le contenu et on laisse bien égoutter en inclinant de façon qu'il ne reste rien ni dans le grand tube, ni dans le tube latéral. Si, après une deuxième opération de ce genre, le liquide de lavage est encore très coloré, on peut passer dans les tubes un petit écouvillon, ce qui est très facile en raison de leurs diamètres, et obtenir ainsi, après un dernier rinçage à l'essence, un nettoyage parfait.

On remplit ensuite la boule à robinet L de l'huile à essayer et l'on remplit d'eau le bain-marie A jusqu'à 2<sup>em</sup> du bord environ.

A ce moment, comme le système des tubes doit se trouver bien sec et propre, on adapte de nouveau les deux bouchons métalliques N et O en haut et en bas du tube D, en ayant soin de les enfoncer tout à fait à fond, en les tournant et en amenant leurs traits de repère *en avant* et bien en face de ceux gravés sur le tube. Puis on introduit dans les tubes une petite quantité d'huile à essayer que l'on verse doucement par l'entonnoir en évitant d'entraîner des bulles d'air. A cet effet, on tient le système incliné pendant qu'on verse et on le tient dans cette position jusqu'à ce qu'il coule un

peu de liquide par le déversoir. On peut alors plonger les tubes dans le bain-marie, en le recouvrant de son couvercle, et l'on amène le robinet de la boule L au-dessus de l'entonnoir F dans lequel on fait tomber lentement goutte à goutte de l'huile à essayer.

Lorsqu'elle commence à sortir par le déversoir G, on ferme le robinet et l'on introduit la tige d'acier dans le tube par le trou du bouchon supérieur. Cette opération doit être faite doucement, en ayant soin de ne pas entraîner de bulles d'air. Pour cela, la tige a été graissée au préalable avec l'huile d'essai, et après l'avoir enfoncée dans le petit tube jusqu'à ce que sa pointe touche au fond, on la fait pivoter lentement sur elle-même, puis on la fixe en plaçant bien exactement son trait de repère en avant et en face de celui du bouchon N.

On chauffe alors le bain-marie à la température désirée au moyen du bec de gaz ou de la lampe à alcool. Lorsque cette température paraît absolument fixe, depuis 10 minutes au minimum, on fait couler de nouveau l'huile très lentement, mais en léger excès de façon à produire le déversement d'un faible filet du liquide par le trop-plein de l'entonnoir en même temps que le déversoir G commence à fonctionner régulièrement.

Lorsque cette opération dure depuis 10 minutes sans qu'il y ait eu de changement de température, on peut commencer l'expérience.

On amène le tube gradué K au-dessous du déversoir et l'on note exactement la seconde à laquelle une première goutte d'huile y arrive; au bout de 10 minutes exactement, on déplace de nouveau le tube latéralement et l'on ferme le robinet de la boule; pendant ce temps, la température indiquée par le thermomètre a dû rester constante.

On plonge enfin le tube gradué dans le bain-marie par un trou pratiqué *ad hoc* dans le couvercle, ou dans un récipient ayant la même température et on l'y laisse 5 minutes, puis on lit rapidement le nombre de divisions obtenues. Ce nombre indique le *degré de fluidité* de l'huile à la température de l'expérience.

La graduation a été calculée de telle sorte que le nombre de divisions obtenues au bout de 10 minutes exprime en centimètres cubes la quantité d'huile qui s'écoulerait de

*Correspondance entre les indications des divers viscosimètres.*

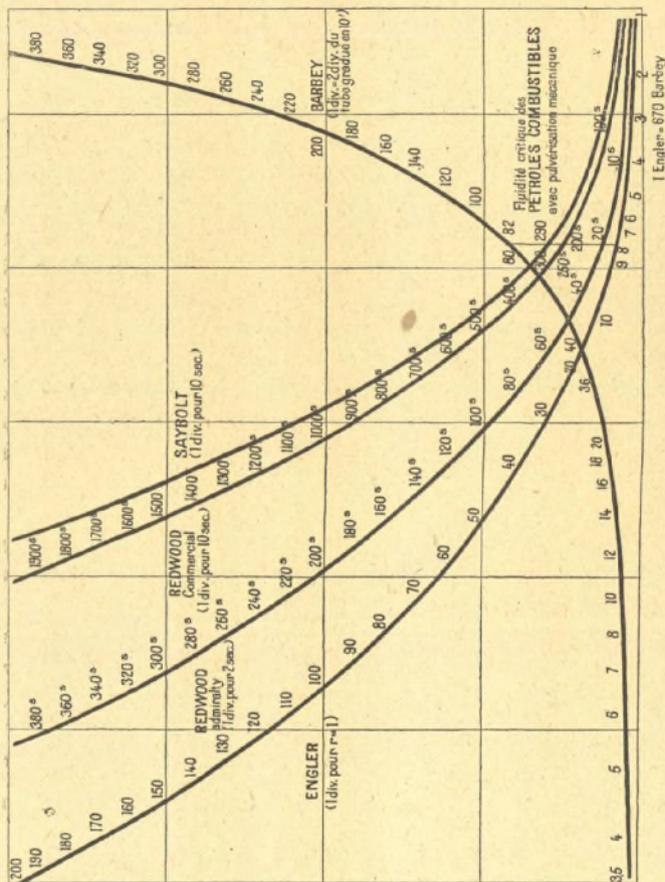


Fig. 10.

l'appareil au bout d'une heure, à la même température.

— On trouvera ci-après un tableau dressé par M. Denier,

mécanicien principal de la marine militaire française, faisant connaître la correspondance entre les indications des divers appareils. A l'aide de ce tableau on peut tracer les courbes de la figure 10.

TABLEAU III.

Fluidité Barbey.	Viscosité Englér.	Viscosité Saybold.		Viscosité Redwood.	
		SU.	U. S. A.	Amirauté.	Commercial.
0,5	825	30 200	3070	2750	25 200
0,75	750	27 500		2500	23 150
1	685	24 500	2454	2200	20 000
1,5	550	20 000		1800	16 600
2	400	14 400	1445	1300	12 100
2,5	305	11 000		1000	8 650
3	215	7 700	772	710	6 400
3,5	190	6 900		620	5 750
4	165	6 000	600	530	5 000
5	135	4 200		460	4 050
6	110	4 000	401	380	3 300
7	94	3 400		300	2 750
8	83	2 900	291	263	2 400
9	78	2 650		250	2 200
10	73	2 400	240	235	2 000
12	58	2 050		188	1 800
14	48	1 770	178	154	1 480
16	40	1 490		128	1 230
18	37	1 370	138	120	1 150
20	35	1 290		110	1 050
25	26	1 000	100	86	840
30	22	820		70	680
35	18	680	69	56	560
40	16	600		50	510
50	13	480	48,1	40	410
60	11	400		27	340
80	8,2	300	30	22	255
100	6,6	240		18	208
120	5,8	210	20,9	16	180

TABLEAU III (suite).

Fluidité Barbey.	Viscosité Engler.	Viscosité Saybold.		Viscosité Redwood.	
		SU.	U. S. A.	Amirauté.	Commercial.
140	4,7	170		13	145
160	4,2	150	15,1	12	125
180	3,7	130		10,5	110
200	3,4	120	12	10	100
220	3,15	110		9	92
240	2,85	100	10,1	8,2	85
260	2,6	92		7,7	80
280	2,45	86	8,7	7,3	73
300	2,3	81		6,8	70
320	2,25	77	7,8	6,4	65
340	2,08	72		6,1	61
360	1,95	68	6,9	5,9	57
380	1,8	65		5,7	53
400	1,6	61	6	5,3	50
670	1	"			

## POINT DE CONGÉLATION.

Les viscosimètres industriels qui viennent d'être décrits se prêtent mal, pour certains combustibles liquides, aux mesures effectuées aux températures voisines de 0°. Aussi, pour avoir une idée de la viscosité à ces températures, a-t-on recours à des essais comparatifs purement arbitraires: la détermination du point de congélation par exemple.

Dans le cas d'un mélange, il n'existe pas comme pour un liquide pur « un point de congélation » sous une pression donnée. Dans l'intervalle de température où l'on opère ordinairement, les liquides tels que le pétrole brut et certains de ses dérivés deviennent simplement, quand la température s'abaisse, de plus en plus visqueux. La définition du point de congélation, pour de tels corps, devient arbitraire et le résultat de la mesure dépend essentiellement de l'appareil choisi et des conditions de l'expérience (durée du refroidissement, agitation de l'huile, etc.).

Indiquons comment, dans certains cahiers de charges, on a défini le point de congélation.

Dans un tube à essai de diamètre  $d$  donné (20<sup>mm</sup>), on refroidit lentement un volume fixé  $v$  du liquide à essayer (4<sup>cm<sup>3</sup></sup>). Le tube est placé de façon que le liquide qu'il contient soit entièrement immergé dans le mélange réfrigérant. Un thermomètre placé suivant l'axe du tube permet de suivre l'abaissement de température. De deux degrés en deux degrés, on retire du mélange réfrigérant le tube à essai et on le retourne en le tenant par la partie voisine de l'orifice. Par définition, le point de congélation est atteint lorsque le liquide ne coule plus le long du verre. Une variante consiste à déterminer la température à laquelle, lorsque le tube est retourné, un thermomètre cylindrique de diamètre donné (6<sup>mm</sup>) et de poids connu (35<sup>g</sup>) commence à glisser. Il est à remarquer que la température ainsi trouvée dépend du mode d'observation.

Les deux modes d'essai que nous venons de citer, appliqués successivement à un liquide donné, conduisent à des points de congélation qui peuvent différer entre eux de plusieurs degrés, et les indications que l'on peut tirer du résultat obtenu sont sans grande valeur. Il est préférable d'étudier la viscosité du combustible aux températures voisines de 0°.

Parmi les méthodes commodes qui permettent de mesurer le coefficient de viscosité d'un liquide à basse température, ou tout au moins une quantité proportionnelle, nous citerons celle de MM. Nicolardot et Baume.

*Viscosimètre de MM. Nicolardot et Baume pour basses températures et corps très visqueux.* — A l'aide d'un vide constant et connu, on provoque l'ascension du corps à étudier dans un tube de diamètre déterminé et l'on mesure le temps nécessaire au liquide pour s'élever d'une hauteur déterminée dans ce tube. Cette opération doit être réalisée à une température rigoureusement constante et connue.

Voici comment ces différentes conditions ont été réalisées :

α. Le vide constant est fourni par un réservoir R (fig. 11) dont le volume est très grand par rapport au reste de l'appa-

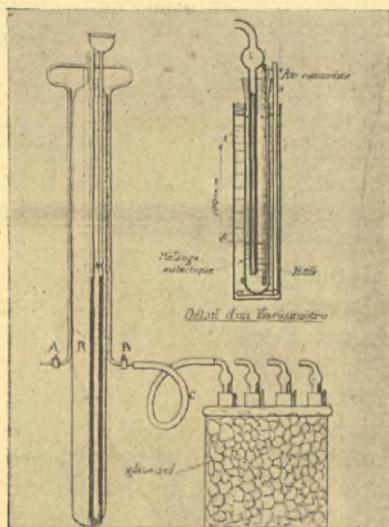


Fig. 11.

reil. Ce réservoir R est mis en relation à sa partie supérieure, au moyen de trois tubulures :

- 1<sup>o</sup> Avec le robinet A permettant de relier le réservoir R à une pompe à vide;
- 2<sup>o</sup> Avec le manomètre à mercure M destiné à mesurer la différence de pression ainsi produite;
- 3<sup>o</sup> Avec le robinet B qui permet de relier le réservoir avec l'appareil viscosimétrique au moyen d'un tube de caoutchouc à vide C.

β. Le liquide à étudier est introduit dans un tube laboratoire en forme de tube à essai (20<sup>cm</sup> de longueur, 23<sup>mm</sup> de diamètre intérieur et 1<sup>mm</sup> d'épaisseur) de manière à venir affleurer le trait de repère que porte celui-ci et qui corres-

pond à 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> de liquide. Ce tube, placé verticalement, est fermé à sa partie supérieure par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous; par l'un d'eux passe un thermomètre à mercure T guidé par un tube de verre un peu plus large que lui; l'autre trou est traversé, à frottement doux, par un tube de 20<sup>cm</sup> de longueur, parfaitement cylindrique (diamètre intérieur 2<sup>mm</sup>) qui porte deux traits de repère  $t$  et  $t'$  dont l'un est situé à 5<sup>cm</sup> de son ouverture inférieure et l'autre à 15<sup>cm</sup> de celle-ci, la distance qui sépare les deux traits  $t, t'$  est donc égale à 10<sup>cm</sup>. Ce tube capillaire est soudé, à sa partie supérieure, à un tube de verre ordinaire, muni d'une ampoule de sécurité  $b$  pour éviter tout passage de liquide dans le réservoir R.

Pour réaliser *une température constante* (indispensable pour ce genre de mesures) dans le tube laboratoire, ce dernier n'est pas mis en contact avec le mélange réfrigérant dont la température est très variable. Il est fixé à l'aide d'un bouchon de liège, dans un manchon de verre (hauteur 20<sup>cm</sup>, diamètre 50<sup>mm</sup>) rempli d'une *solution eutectique* constamment brassée par un courant d'air : on sait que la température reste constante dans un tel mélange pendant toute la durée de la fusion ou de sa cristallisation.

Les divers mélanges eutectiques employés ont été les suivants :

α. 52<sup>g</sup>,1 hyposulfite de soude cristallisé plus 47<sup>g</sup>, 9 d'eau qui cristallise à — 11°.

β. 18<sup>g</sup>, 6 de chlorure d'ammonium plus 81<sup>g</sup>, 4 d'eau qui cristallise à — 18°.

Si  $\theta$  est le temps nécessaire au liquide de densité  $\rho$  pour passer à la température  $t'$  du trait de repère  $t$  au trait  $t'$ , le coefficient de viscosité est donné par la formule

$$\eta = K\theta\rho;$$

K étant une constante ne dépendant que de l'appareil et qu'on peut déterminer en répétant l'expérience à la même

température  $t^0$  sur un liquide dont le coefficient de viscosité est connu, comme cela a déjà été indiqué page 26.

*Importance de la connaissance du coefficient de viscosité.*

— Dans la manipulation des produits tels que les résidus de pétrole, la viscosité joue un très grand rôle; elle intervient dans les calculs du diamètre des conduites d'alimentation et des efforts destinés à assurer la circulation du combustible.

L'expérience a montré que pour pomper un liquide dans de bonnes conditions, il ne faut pas que sa fluidité soit inférieure à 5 Barbey, ce qui correspond à 130 Engler, à 490 Saybold Furol et à 400 Redwood Amiraute (1).

*Influence de la température sur la viscosité.* — En général, la viscosité diminue très vite quand la température s'élève. Nous donnerons au sujet des pétroles tout une série de courbes mettant cette variation en évidence. D'après Thorpe et Rodger, le coefficient  $\eta$  serait lié à la température  $t^0$  par une relation de la forme

$$\eta = A \frac{1}{(t + a)^n},$$

A et a étant des constantes et n ayant pour les carbures forméniques la valeur 1,9.

*Influence de la pression.* — Il résulte des expériences de J. H. Hyde (2) que la viscosité croît avec la pression. Le tableau suivant donne les résultats obtenus par cet expérimentateur avec les huiles minérales Mobiloil « A » et Mobiloil « BB » à 40° C.

(1) GAUDOIN, *Note sur la viscosité et les viscosimètres* (Conférence faite au Congrès du Combustible liquide, 12 octobre 1922).

(2) J. H. HYDE, *On the viscosities and compressibilities of liquids at High Pressures* (*Proceedings of the royal society*, Série A, vol. 79, p. 249).

TABLEAU IV.

Pression en kilogs par cm <sup>2</sup> .	Mobiloil « A ».		Mobiloil « BB ».	
	$\eta$ .	$K = \frac{\eta}{0,495}$ .	$\eta$ .	$K = \frac{\eta}{1,415}$ .
9.....	0,495	1,00	1,415	1,00
11,51...	0,578	1,17	1,495	1,055
35,28...	0,755	1,52	2,175	1,54
85,35...	1,519	3,07	5,01	3,545
110,10...			8,30	5,875
134,04...	3,355	6,78	15,89	11,245
157,98...	5,105	10,31	37,40	26,47
175,81...	7,630	14,8		
180,46...	10,950	22,1		

### Capillarité.

*Tension superficielle.* — Lorsqu'on plonge un tube étroit capillaire dans un liquide qui en mouille les parois (verre et eau), celui-ci s'élève dans le tube au-dessus du niveau du liquide dans le vase et se termine par un ménisque concave du côté de l'atmosphère. Dans le cas où le liquide ne mouille pas le tube (verre et mercure), le niveau s'abaisse au contraire, et se termine par un ménisque convexe du côté de l'atmosphère.

Si l'on mesure la distance des niveaux d'un liquide dans un vase et dans un tube capillaire partiellement immergé et propre, on trouve que la hauteur moyenne d'ascension  $h$  est, à une température donnée  $t^0$ , inversement proportionnelle au diamètre  $D$  du tube et à la densité  $d$  du liquide. On a, s'il s'agit d'un liquide mouillant parfaitement la paroi du tube,

$$h = \frac{4A}{Ddg},$$

$g$  étant l'intensité de la pesanteur à l'endroit de l'expé-

rience. La constante A de proportionnalité porte le nom de *tension superficielle* ou de *constante capillaire* du liquide considéré. La tension superficielle diminue quand la température  $\theta$  s'élève.

Nous donnons ci-après les valeurs de A pour quelques liquides en présence de leurs vapeurs.

Liquides.	$\theta$ .	A.
Hexane .....	8,2	18,5
Octane .....	15,5	21,3
» .....	78,3	15,7
Benzène .....	12	30
» .....	80	20,3
» .....	100	18
» .....	200	7,2
Alcool méthylique.....	20	23
» .....	70	17,6
Alcool éthylique.....	20	22
» .....	40	20,2
» .....	60	18,4
» .....	80	16,6
Éther ordinaire.....	0	19
» .....	20	16,5

Pour les divers constituants du pétrole, la constante capillaire croît en même temps que la température d'ébullition.

#### Solubilité.

C'est en se basant sur les différences de solubilité à température constante, dans certains liquides, des divers constituants du pétrole ou sur les variations de ces solubilités, en fonction de la température, qu'on parvient à résoudre certains problèmes sur l'origine ou la constitution des pétroles. (*voir* p. 219 et 272).

CHAPITRE II.  
CARACTÉRISTIQUES OPTIQUES.

SOMMAIRE : Réfraction. — Polarisation rotatoire. — Biréfringences électrique et magnétique. — Absorption dans l'infrarouge et l'ultraviolet.

---

Indice de réfraction.

RÉFRACTIONS SPÉCIFIQUES ET RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES.

*Indice de réfraction.* — Une radiation monochromatique se propage dans le vide avec une vitesse  $V$  et dans un milieu transparent  $M$  différent du vide avec une vitesse  $v$ , le rapport  $n = \frac{V}{v}$  est l'indice absolu du milieu  $M$ .

Lorsqu'un faisceau monochromatique arrive à la surface de séparation de deux milieux transparents  $M_1$  et  $M_2$  d'indices respectifs  $n_1$  et  $n_2$ , le rayon incident et le rayon réfracté font, avec la normale au point d'incidence, des angles  $i_1$  et  $i_2$  qui satisfont à la relation

$$(1) \quad n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2.$$

Le rapport  $\frac{n_2}{n_1}$  est l'indice relatif de  $M_2$  par rapport à  $M_1$ . Si le premier est l'air,  $n_2$  est très sensiblement égal à l'indice absolu du second milieu.

Supposons  $n_2 < n_1$ ; au maximum de  $\sin i_2$  qui est 1, correspond une valeur  $e$  pour  $i_1$  telle que :

$$\sin e = \frac{n_2}{n_1};$$

$e$  est ce qu'on appelle l'angle limite.

Tout rayon venant du milieu  $M_1$  et qui, en son point de rencontre avec la surface de séparation de  $M_1$  et  $M_2$ , fait avec la normale un angle supérieur à  $e$ , subit le phénomène de la réflexion totale.

#### MESURE DES INDICES.

Parmi les nombreux appareils qui permettent de mesurer avec précision l'indice d'un liquide, nous ne décrivons que le réfractomètre de Féry et celui d'Abbe.

#### Réfractomètre de Féry.

*Description de l'appareil.* — La cuve renfermant le liquide

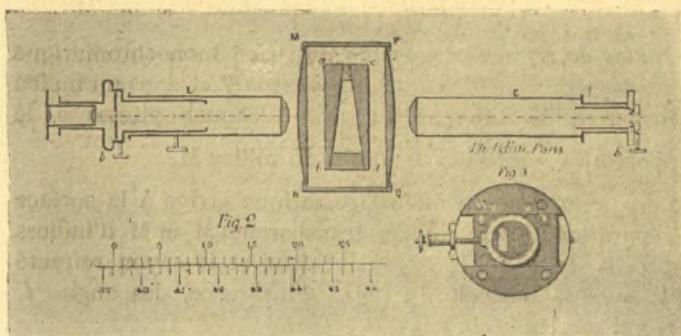


Fig. 12.

à mesurer est constituée par un prisme creux d'angle convenable dont les faces sont également prismatiques, mais placées de telle manière que l'ensemble constitue un système à faces parallèles  $a, b, c, d$  (fig. 12).

Les trois prismes constituant ainsi la cuve à liquides sont collés de façon à résister à l'action de tous les dissolvants, et sont montés dans une garniture métallique portant deux fentes horizontales de 3<sup>mm</sup> de hauteur.

La fente inférieure permet aux rayons de passer par le fond de la cuve et de traverser ainsi l'ensemble des trois prismes solides agissant comme une lame à faces parallèles, ces trois prismes étant constitués par le même verre qui est un crown résistant parfaitement aux agents chimiques.

La fente supérieure permet de recevoir les rayons qui traversent le liquide; c'est à la hauteur de cette fente que l'on doit disposer le réservoir du thermomètre coudé  $t$  porté par le couvercle en verre rodé de cette cuve.

Cette première cuve est placée dans une seconde MNPQ entièrement métallique, sauf les deux grands côtés MN et PQ constitués par des lentilles de compensation plan-convexes, dont la face courbe est tournée vers l'extérieur.

L'espace compris entre les deux cuves doit être rempli d'eau, ce qui se fait facilement par un entonnoir  $e$ , visible sur la vue d'ensemble de l'appareil.

Le réglage de l'appareil ainsi que toutes les mesures doivent être faits avec de l'eau entre les deux cuves.

C'est la présence de ce liquide, qui d'ailleurs ne joue aucun rôle optique dans les mesures, car il forme une double lame à faces parallèles, qui assure la stabilité de la température de la cuve centrale, et permet de l'élever au degré désiré au moyen d'une petite lampe  $l$  qui chauffe un thermosiphon.

On pourrait, sans crainte de changer les indications de l'appareil, remplacer l'eau par un autre liquide, si le besoin s'en faisait sentir, par exemple pour prendre les indices au-dessous de  $0^{\circ}$ .

La cuve centrale qui déborde légèrement la cuve de chauffage est fermée par un couvercle en verre rodé portant le thermomètre coudé  $t$  (*fig. 13*).

La cuve extérieure est munie d'un couvercle métallique percé d'une ouverture rectangulaire livrant passage à la cuve centrale.

L'ensemble de ces deux cuves, porté par une glissière, peut se déplacer perpendiculairement à l'axe optique de

l'instrument, déterminé par la fente à réticule du collimateur C et le réticule en croix de Saint-André de la lunette L. Ces deux réticules sont mobiles au moyen des boutons  $b$ ,  $b'$ .

Dans son mouvement, la cuve extérieure entraîne un vernier  $v$  et une loupe  $l'$  devant une échelle fixe, ce qui permet d'apprécier son déplacement à  $\frac{3}{100}$  de millimètre près, correspondant à  $\frac{1}{10\,000}$  d'indice.

*Description du Vernier.* — L'échelle est divisée de 1.33

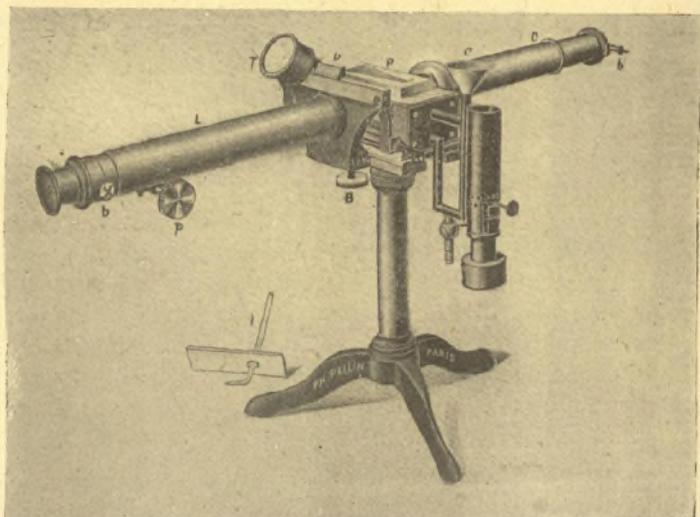


Fig. 13.

à 1.59 mais, pour ne pas charger la chiffraison, on n'a indiqué que les deux premières décimales des indices. Chacune des grandes divisions, qui vaut presque  $4^{\text{mm}}$ , est divisée en 4 parties.

Chacune de ces subdivisions représente  $\frac{25}{10\,000}$  ou 0,0025. Le vernier est lui-même divisé en 25 parties dont la longueur totale représente 24 des petites divisions de l'échelle.

On lira donc de la façon suivante l'exemple (*fig. 12*) :

39 grandes divisions plus une petite valant 0,0025, ce qui donne 3925, plus ce qu'on lit au vernier; dans l'exemple, c'est la division 4 qui coïncide. L'indice est donc 1,3929.

*Réglage de l'appareil et détermination des indices.* — La cuve centrale étant en place et la cuve extérieure remplie d'eau jusqu'à un niveau supérieur à celui du liquide à mesurer, pour être sûr d'obtenir l'uniformité de la température de ce dernier, on ferme les deux cuves par leurs couvercles respectifs et l'on règle la hauteur du thermomètre de manière que son réservoir soit visible par la fente supérieure de la cuve.

On amène en coïncidence les repères 0 de la fente du collimateur C au moyen du bouton *b'* (*fig. 13*); on fait marquer au vernier, au moyen du bouton B, l'indice du verre de la cuve, indice qui sert de point de réglage et qui est gravé sur chaque appareil.

L'indice du verre n'est pas affecté par la température ou tout au moins les variations ne portent que sur une décimale très éloignée de celle qu'on se propose d'atteindre.

On met au point, au moyen du tirage de l'oculaire, le réticule en croix de Saint-André que porte la lunette L, puis on obtient la mise au point du réticule vertical du collimateur par la manœuvre du pignon P de la lunette (l'appareil étant éclairé par la lumière monochromatique du sodium).

On fait enfin coïncider par le bouton de réglage *b* de l'oculaire, qu'il ne faudra pas toucher désormais, le réticule vertical avec le centre de la croix.

Aucune parallaxe ne doit exister entre la croix de Saint-André et le réticule vertical du collimateur, quand on déplace l'œil près de l'oculaire.

L'appareil est réglé et l'on ne devra plus se servir que du bouton B pour effectuer les mesures.

Pour cela, on introduit le liquide dans la cuve centrale, s'il n'y est déjà, car sa présence n'empêche nullement le réglage de l'appareil.

Quand la température de ce liquide, indiquée par le thermomètre qui y plonge est bien stationnaire, on tourne le bouton B jusqu'à ce qu'une nouvelle image apparaisse dans le champ de la lunette.

Cette image est formée par les rayons qui ont traversé la fente horizontale supérieure de la cuve centrale. On l'amène en coïncidence avec le réticule de la lunette comme on l'a fait pour l'image de réglage du verre de la cuve, et il ne reste plus qu'à lire l'indice sur l'échelle de l'instrument.

Ainsi réglé, l'appareil fonctionne entre 1,3300 et 1,5326; ce réglage convient d'ailleurs à la majorité des liquides : solutions salines, huiles grasses.

Si cependant on s'aperçoit que l'indice n'est pas contenu dans ces limites, il est très facile de faire la mesure. Pour cela, on déplace le point de réglage, donné par l'indice du verre, d'une quantité connue. Si, par exemple, dans un appareil dont l'indice du verre est 1,5126, on veut mesurer l'indice du sulfure de carbone qui est 1,634 environ, on amène en coïncidence les repères 1 de la fente porte-réticule du collimateur au moyen du bouton *b'* (fig. 13); on fait marquer au vernier 1,3726 au moyen du bouton B, on fait enfin coïncider les réticules par la manœuvre du bouton *b* de l'oculaire.

On a ainsi augmenté de 0,14 l'étendue de l'échelle et l'appareil fonctionne entre 1,5126 et 1,6726. Il suffira de se rappeler que toutes les indications doivent être majorées de 0,14, le point de départ ayant été déplacé de cette quantité.

Si donc on trouve 1,5227 on ajoutera 0,1400 et l'on aura pour l'indice cherché 1,6627.

*Mesure d'indices à une température différente de la température ambiante.* — Les précautions suivantes doivent être prises, si l'on opère à une température supérieure à celle de la salle où l'on opère.

La petite lampe *l* est allumée, la flamme étant réglée très petite; le tube de laiton faisant tirage et auquel est brasé un tube de petit diamètre en cuivre, constituant un thermo-siphon, s'échauffe rapidement, une circulation active du liquide se produit.

On suit la marche du thermomètre et l'on éteint la lampe quand la température est de  $0^{\circ},5$  au-dessous de celle qu'on veut atteindre. Le thermomètre continue alors à monter très lentement, puis devient stationnaire avant de redescendre; c'est l'instant que l'on choisit pour effectuer la mesure; à ce moment, en effet, l'équilibre thermique est complètement établi entre les différents milieux traversés par le rayon lumineux.

Si l'on opère autrement, il peut se produire un retard entre les indications du thermomètre et celles du réfractomètre, de sorte qu'on trouve par exemple, à une même température, un indice plus élevé pendant l'échauffement, et plus bas si le refroidissement est trop rapide.

Il peut arriver que l'indice du liquide soit extrêmement voisin de celui du verre de la cuve; dans ce cas, les deux images du réticule vertical sont superposées et la mesure est difficile.

Dans une expérience, M. Ch. Féry a trouvé un corps, l'isoeugenol commercial, dont l'indice à la température de l'expérience avait exactement le même indice que le verre de la cuve. Les deux images coïncidaient absolument et l'on pouvait déplacer la cuve dans toute sa longueur sans retrouver une seconde image. Dans ce cas, il suffit de faire basculer un écran non visible sur la figure devant la fente inférieure correspondant au verre et l'image du liquide subsistera seule.

Enfin, si l'on opère sur un liquide très mauvais conducteur de la chaleur, comme le Carvacrol qui, mis dans la cuve, a un aspect sirupeux, on ne peut avoir d'image; il faut le laisser plusieurs heures pour que l'équilibre de température s'établisse ou, ce qui est plus simple, on chauffe comme

il est dit plus haut et on laisse refroidir très lentement au degré où l'on veut mesurer l'indice; on peut même, par ce moyen, prendre les indices à diverses températures décroissantes.

*Théorie de l'instrument.* — La théorie de ce réfractomètre de précision est très simple. Lorsqu'un rayon lumineux traverse un prisme de petit angle, la déviation  $\delta$  exprimée en degrés est égale au produit de l'angle du prisme A par l'excès de son indice sur l'unité :

$$\delta = A(n - 1).$$

Or, dans l'appareil, les lentilles formant les faces de la cuve extérieure constituent des prismes à angle variable, cet angle étant proportionnel à la distance séparant le point considéré du centre optique des lentilles.

On peut donc annuler la déviation produite par le liquide inconnu placé dans le prisme central, par celle opposée que fournissent les lentilles, et l'on conçoit que le déplacement de ces dernières puisse mesurer l'indice.

*Remarque.* — M. Féry a créé en 1921 un nouveau modèle dans lequel la cuve renfermant le liquide à mesurer est immobile; seule la cuve extérieure qui porte les lentilles de compensation est mobile.

On peut alors ne donner à la cuve à liquide que le tiers de sa longueur puisqu'il suffit qu'elle couvre l'objectif de la lunette. La cavité de cette cuve étant triangulaire, on divise presque par 9 le volume du liquide qu'elle renferme. Dans ces conditions, il ne faut que 1<sup>cm<sup>3</sup></sup> pour remplir cette cuve et l'on peut faire une mesure avec 4 ou 5 gouttes de liquide.

Un autre avantage de cette diminution du volume de la cuve centrale est de lui permettre de prendre plus rapidement la température de la cuve de chauffage qui l'entoure, et d'augmenter relativement le volume de cette dernière; il

en résulte une plus grande constance de la température pendant la durée des mesures.

*Réfractomètre d'Abbe.*

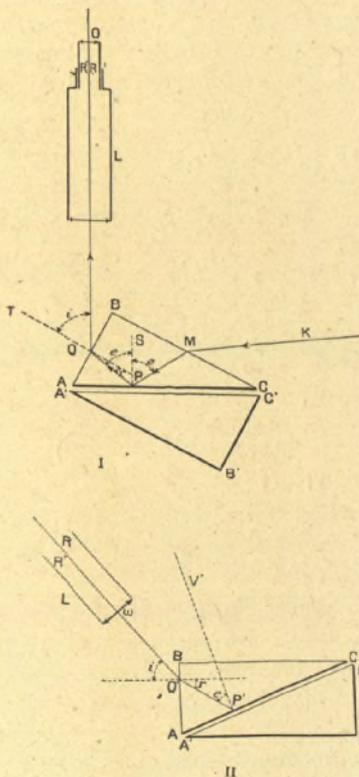


Fig. 14.

*Principe de l'appareil.* — Considérons deux prismes ABC et A' B' C' (fig. 14) en verre dont les faces BC et A' C' sont

dépolies; entre AC et A' C' se trouve une mince pellicule d'un liquide quelconque.

Si l'on éclaire la face supérieure BC du premier prisme au moyen d'une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , les rayons tels que KMPQO, pour lesquels la réflexion totale commence à se manifester, font à l'intérieur du prisme avec la normale PS à la face AC un angle  $e$  défini par la relation

$$(II) \quad \sin e = \frac{n}{N},$$

$n$  et  $N$  étant les indices respectifs du liquide et du verre par rapport à la radiation  $\lambda$ . Le verre des prismes est choisi de façon que  $N$  soit aussi élevé que possible, de telle sorte qu'en général

$$N > n.$$

Les rayons dont l'angle d'incidence est inférieur à cet angle  $e$  ne sont que partiellement réfléchis, ceux qui font un angle supérieur à  $e$  sont totalement réfléchis; il en résulte que si l'on observe dans la direction QO, avec une lunette réglée à l'infini, les rayons tels que KMPQO forment la limite de deux régions R et R' dont l'une R' est fortement éclairée et dont l'autre ne l'est que faiblement.

Le rayon sortant QO fait avec la normale QT à AB un angle  $i$  lié à l'angle  $r$  de PS avec QP par la relation

$$(III) \quad \sin i = N \sin r;$$

comme, d'autre part

$$(IV) \quad A = r + e,$$

il en résulte que A (constante de l'appareil) et  $i$  étant connus, on peut calculer  $n$ . En éliminant  $r$  et  $e$  entre les égalités (II), (III) et (IV), il vient

$$n^2 + 2n \sin i \cos A + \sin^2 i - N^2 \sin^2 A = 0,$$

équation qui a deux racines réelles, l'une positive, l'autre

négative, la positive seule convient :

$$(V) \quad n = \sin i \cos \Lambda + \sin \Lambda \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$

Si l'on éclaire par la face inférieure AC (*fig. 14*), la face BC étant masquée, la lumière qui arrive en P' sous l'incidence rasante se réfracte suivant P' Q', l'angle  $\epsilon$  de P' Q' avec la normale P' U' à AC satisfait encore à la relation (II), les formules (III) et (IV) restant valables;  $n$  comme dans le cas précédent est donné par l'égalité (V).

La région R' est, cette fois, totalement obscure et c'est la région R qui est fortement éclairée.

*Description de l'appareil.* — Les organes essentiels du réfractomètre d'Abbe sont :

1° Un système de deux prismes ABC et A' B' C' mobiles autour d'un axe horizontal H solidaire d'une alidade portant un vernier.

2° Une lunette d'observation L réglée pour l'infini; L est munie latéralement d'une ouverture garnie d'un petit prisme  $p$  à réflexion totale pour éclairer le réticule  $f$ . Ce dispositif permet d'opérer par autocollimation si un nouveau réglage de L est nécessaire.

3° Un secteur divisé faisant corps avec la lunette.

*Mode d'emploi.* — Le prisme A' B' C' étant enlevé, on éclaire l'ouverture placée latéralement sur L, on fait ensuite tourner l'alidade jusqu'au moment où l'on aperçoit l'image  $f'$  du réticule  $f$  due à la réflexion de la lumière sur la face AB.

Si celle-ci est perpendiculaire à l'axe optique de L,  $f'$  coïncide avec  $f$ ; si cette condition n'est pas réalisée, on agit sur les vis de la plaque supportant le prisme ABC. On procède ensuite au même réglage pour la face BC. Lorsque l'image des fils du réticule réfléchi successivement par ces deux faces coïncide avec les fils eux-mêmes, l'arête A est alors parallèle à l'axe de rotation H.

Il reste maintenant à mesurer les quantités A, N et qui figurent dans la relation (V). Si l'on opère toujours à la

même température A et N ne se déterminent qu'une seule fois pour toutes.

Pour avoir l'angle A, on amène l'image des fils du réticule en coïncidence avec ces fils par réflexion, d'abord sur AB, puis sur AC, et l'on fait les lectures correspondantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sur le secteur divisé. On a

$$A = \pi - (\alpha_1 - \alpha_2).$$

On fait ensuite tourner le prisme jusqu'au moment où la ligne de séparation de R et de R' passe par la croisée des fils du réticule, on fait la lecture  $\alpha_3$  sur le secteur; on a alors

$$i = \alpha_3 - \alpha_1.$$

Comme la face AC est baignée par l'air, on doit faire  $n = 1$  dans la formule (V); pour l'indice N du verre on en déduit la valeur

$$N = \frac{\sqrt{1 + 2 \sin i \cos A + \sin 2i}}{\sin A}.$$

Enfin on place quelques gouttes du liquide dont on veut mesurer l'indice sur la face A' C' du prisme amovible. On fait ensuite glisser A' C' sur AC jusqu'à ce que le bruit de l'encliquetage du ressort se fasse entendre. On mesure  $i$  de la même manière qu'en l'absence de liquide. A, N et  $i$  étant alors connus, la relation (V) donne  $n$ .

*Réfractomètres d'Abbe à lecture directe.* — Certains modèles fournissent par lecture directe la valeur de l'indice à une température donnée, 20° par exemple; ces instruments permettent de plus de mesurer l'indice à une température quelconque grâce à un dispositif auxiliaire de chauffage, et la correction à apporter au nombre lu sur la graduation est donnée par des tables jointes à l'appareil.

Dans le modèle de la maison Hilger (*fig. 15*), les deux prismes en flint dense sont montés dans deux chemises en communication l'une avec l'autre et à l'intérieur desquelles on peut faire circuler un courant d'eau. Une cavité pratiquée

dans la chambre supérieure reçoit un thermomètre qui donne la température de l'eau de circulation et par suite, lorsque l'équilibre est atteint, la température du liquide sur lequel s'effectue la mesure.

L'ensemble des prismes peut tourner autour d'un axe horizontal en entraînant un bras porteur d'un index ; ce dernier se déplace devant une graduation portée par un secteur faisant

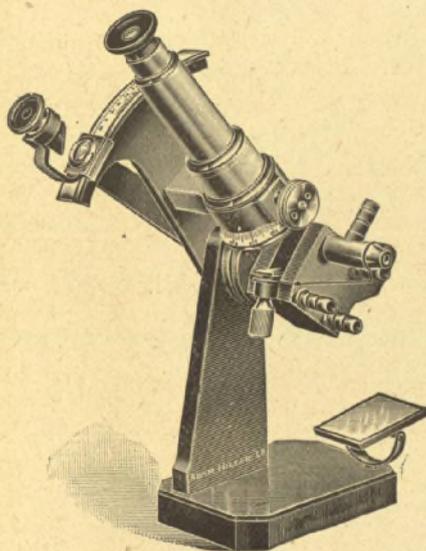


Fig. 15.

corps avec la lunette d'observation. Cette graduation donne l'indice avec trois décimales, la quatrième étant estimée.

A la lunette est ajouté un compensateur d'Abbe qui permet d'opérer en lumière blanche.

**RÉFRACTION SPÉCIFIQUE.** — Pour une radiation donnée, l'indice d'une substance varie avec la température de celle-ci et avec son état d'agrégation. Diverses tentatives ont été faites pour déterminer une fonction de l'indice et des pro-

priétés physiques du corps qui soit indépendante des influences précédentes.

En 1858 Gladstone proposa la fonction

$$R_G = \frac{n-1}{d}$$

comme satisfaisant aux conditions exigées ( $d$  masse spécifique du corps à la température  $t$  à laquelle  $n$  a été mesuré).

Le calcul de  $R_G$  à partir des données expérimentales montre que cette quantité varie peu avec la température mais subit une variation assez notable lorsque le corps change d'état physique. Il n'en est pas de même de la fonction  $R_L$  proposée par Lorentz en 1880 et qui est la suivante :

$$R_L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d};$$

$R_G$  et  $R_L$  portent le nom de réfraction spécifique.

Soit  $n$  l'indice de réfraction relatif à une radiation monochromatique quelconque du spectre pour un mélange de densité  $d$ , mélange formé de  $x$  pour 100 d'un composant de densité  $d_1$  et de  $100 - x$  d'un second composant de densité  $d_2$ . La réfraction spécifique du mélange est donnée par l'une ou l'autre des deux formules

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1} \frac{x}{100} + \frac{n_2-1}{d_2} \frac{100-x}{100}$$

ou

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \frac{x}{100 d_1} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \frac{100-x}{100 d_2}.$$

Ces relations, surtout la seconde, concordent suffisamment bien avec l'expérience pour que l'on puisse, si l'on connaît  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $d$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ , en déduire  $x$  avec certitude ou, si l'on connaît  $x$ ,  $d$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $n$  et  $n_2$ , en déduire  $n_1$ .

Cette dernière remarque peut trouver son application dans la recherche de l'indice par la méthode du prisme d'un corps fortement coloré.

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE. — On appelle « réfraction moléculaire », l'une des deux quantités  $MR_G$  ou  $MR_L$ ,  $M$  étant le poids moléculaire de la substance considérée. Le tableau suivant donne les valeurs de  $n$ , de  $R_G$ , de  $R_L$  et de  $MR_L$  pour un certain nombre de corps.

TABLEAU V.

*Indices de réfraction :**Réfractions spécifiques et réfractions moléculaires.*

$n$ , indice de la substance;

$d$ , masse spécifique de la substance en grammes par centimètre cube;

( $n$  et  $d$  sont mesurés à la même température  $t$ , d'ailleurs quelconque);

$M$ , masse moléculaire de la substance;

$R_G = \frac{n-1}{d}$ , réfraction spécifique d'après Gladstone;

$R_L = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$ , réfraction spécifique d'après Lorentz;

$MR_G$  ou  $MR_L$ , réfraction moléculaire.

Substances.	$t$ .	$n$ , indice par rapport à la raie D.			$R_G$ .	$R_L$ .	$MR_L$ .
Pentane normal.....	15,7	1,358	0,567	0,348	25,07		
Hexane normal.....	14,8	1,378	0,569	0,345	29,72		
Heptane normal.....	16,5	1,3896	0,567	0,344	34,48		
Octane normal.....	15,1	1,4007	0,567	0,343	39,17		
Décane normal.....	14,9	1,4108	0,564	0,341	48,42		
Tétradécane.....	23	1,4307	0,565	0,339	67,19		
Hexadécane.....	23	1,4362	0,565	0,338	76,54		
Octylène.....	16	1,4157	0,572				
Décylène.....	17	1,4385	0,567				
Cyclohexane.....	19,5	1,4266	0,547				
Méthylcyclopentane.....	18	1,4105	0,547				

TABLEAU V (suite).

Substances.	<i>t.</i>	<i>n</i> , indice par rapport à la raie D.	R <sub>G</sub> .	R <sub>L</sub> .	MR <sub>L</sub> .	
Diméthylcyclo- hexane	18 <sup>0</sup>	1,1 ...	1,4238	0,548		
		1,3 ...	1,4234	0,550		
		1,4 ...	1,4244	0,551		
Benzène .....	20	1,501	0,569	0,335	26,11	
Toluène .....	20	1,495	0,571	0,336	30,98	
Xylène {	21,6	ortho.....	1,505	0,575	0,337	35,81
		méta.....	20	1,497	0,574	
		para.....	14,7	1,498	0,575	
Alcool méthylique.....	20	1,329	0,414	0,256	8,19	
Alcool éthylique.....	20	1,361	0,456	0,279	12,86	
Acétone.....	20	1,359	0,448			
Oxyde d'éthyle (éther or- dinaire).....	22	1,351	0,493	0,302	22,4	

La réfraction moléculaire d'un composé est égale à la somme des réfractions atomiques des atomes composants.

Lorsque l'on connaît la composition chimique du corps et sa formule développée, le produit MR<sub>L</sub> peut se calculer en attribuant aux éléments et aux liaisons diverses les valeurs ci-après :

	Pour la raie D.
Carbone avec liaisons simples .....	2,501
Hydrogène .....	1,051
Oxygène hydroxylique.....	1,521
Oxygène des éthers oxydes.....	1,683
Oxygène carbonylique.....	2,287
Liaison éthylénique.....	1,707

Ainsi, pour le benzène, le calcul donne :

6 C.....	6 × 2,501 =	15,00
6 H.....	6 × 1,051 =	6,30
3 doubles liaisons.....	3 × 1,707 =	5,12
		MR <sub>L</sub> = 26,45

L'expérience fournit 26,11.

DISPERSION DE LA RÉFRACTION DES CARBURES. —

Soit  $\Delta n = n' - n$  la différence des indices d'un carbure donné, pour deux couleurs  $c$  et  $c'$ . M. Darmois <sup>(1)</sup> a montré que la quantité  $\frac{\Delta n}{d}$  (dispersion spécifique) se révèle comme approximativement constante dans une série donnée, au moins pour les carbures que l'on peut rencontrer dans les essences de pétrole. Les deux radiations choisies par M. Darmois sont  $H_x = 0^{\mu}$ , 6563 et  $H\gamma = 0^{\mu}$ , 4340.

1° *Carbures acycliques saturés.* — Pour six carbures allant de  $C^5 H^{12}$  à  $C^{10} H^{22}$ ,  $\frac{\Delta n}{d}$  conserve la valeur  $156.10^{-4}$  à deux unités près.

2° *Carbures cycliques saturés.* — Pour neuf carbures allant de  $C^5 H^{10}$  à  $C^{10} H^{20}$  le nombre moyen est  $154.10^{-4}$  avec variation de trois unités.

Pour ces deux classes de carbures saturés, la dispersion spécifique est sensiblement la même.

3° *Carbures cycliques non saturés (une double liaison) :*

$$\frac{\Delta n}{d} = 190.10^{-4} \text{ à deux unités près.}$$

4° *Carbures acycliques non saturés (une double liaison) :*

$$\frac{\Delta n}{d} = 194.10^{-4}.$$

---

(1) DARMOIS, *Sur la dispersion de la réfraction des carbures d'hydrogène* (C. R. Acad. Sc., t. 171, p. 952).

La dispersion spécifique est la même dans les deux séries précédentes.

5° *Carbures acycliques non saturés (deux doubles liaisons) :*

$$\frac{\Delta n}{d} = 225 \cdot 10^{-4}.$$

6° *Carbures benzéniques :*

$$\frac{\Delta n}{d} = 300 \cdot 10^{-4}.$$

Pour les essences ne contenant que des carbures forméniques, benzéniques et cycliques saturés, ce qui est le cas général, une mesure de dispersion permet de calculer une valeur approximative de la teneur en carbures benzéniques.

#### Polarisation rotatoire.

Lorsqu'une lame d'un cristal uniaxe, taillée perpendiculairement à l'axe optique du cristal, reçoit normalement un faisceau de rayons parallèles, les rayons tant ordinaires qu'extraordinaires ne sont pas déviés; ils se propagent avec la même vitesse dans l'intérieur du cristal. Si celui-ci est placé entre deux nicols, tout se passe généralement comme s'il était monoréfringent.

Le quartz fait exception à cette règle. Considérons deux nicols à l'extinction P et A éclairés par un faisceau de lumière parallèle monochromatique; plaçons entre P et A une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe, la lumière reparait, mais une rotation convenable de A ramène l'extinction. La vibration polarisée rectilignement au sortir de P est donc restée polarisée rectilignement, mais le plan passant par le rayon et qui la contient a tourné d'un certain angle  $\alpha$  (angle de rotation).

Ce phénomène de la rotation du plan de vibration ou, ce qui revient au même, du plan de polarisation qui est perpen-

diculaire au précédent est connu sous le nom de *polarisation rotatoire*.

Le quartz n'est pas le seul corps qui jouisse de la propriété de faire tourner la vibration. Le même phénomène peut être observé avec un certain nombre de substances cristallisées, avec des liquides organiques et même avec leurs vapeurs (corps actifs).

Pour qu'un corps possède le pouvoir rotatoire, il faut et il suffit que sa molécule soit dissymétrique, cette dissymétrie provenant de certaines dispositions d'ensemble des atomes ou des radicaux que la molécule renferme.

LOIS DE LA POLARISATION ROTATOIRE. — La rotation  $\alpha$  est fonction de l'épaisseur  $L$  du corps traversé, de la nature de la substance, de la longueur d'onde  $\lambda$ , de la radiation éclairante et de la température.

1° *Influence de l'épaisseur*. — L'angle  $\alpha$  de rotation est proportionnel à l'épaisseur  $L$  de substance traversée. L'angle de rotation  $[\alpha]$  dû à une épaisseur de 1 centimètre a reçu le nom de *pouvoir rotatoire*.

On appelle *pouvoir rotatoire spécifique*  $\rho$  d'un corps actif, le quotient du pouvoir rotatoire  $[\alpha]$  qui lui est relatif par la densité  $\delta$  de la substance

$$\rho = \frac{[\alpha]}{\delta}.$$

2° *Influence de la nature de la substance*. — Tous les corps ne font pas tourner la vibration dans le même sens. Si un observateur, couché le long du rayon lumineux, les pieds tournés du côté de la source, voit la vibration tourner de sa gauche vers sa droite, le corps qui produit cette rotation est dit *droit*, *positif* ou *dextrogyre*; si la rotation a lieu en sens inverse il est dit *gauche*, *négalif* ou *lévogyre*.

3° *Influence de la longueur d'onde*. — D'après Biot, la rotation varie sensiblement en raison inverse du carré de la longueur d'onde.

4° *Influence de la température.* — Pour les liquides,  $[\alpha]$  décroît quand la température s'élève.

MÉLANGES DES CORPS ACTIFS ET INACTIFS. — Si l'on mélange deux liquides actifs qui n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre, l'action rotatoire du mélange sera égale à la somme algébrique des actions exercées par chacun des liquides composants, celles-ci étant d'ailleurs proportionnelles au volume respectif de chacun des liquides.

Ainsi soient  $[\alpha]$  et  $[\alpha']$  les pouvoirs rotatoires des deux liquides de densités  $\delta$  et  $\delta'$ ,  $p$  et  $p'$  les poids de ces liquides et  $D$  la densité du mélange. Soit enfin  $L$  la longueur de la colonne du mélange traversée par la lumière, on aura la déviation  $x$  :

$$(I) \quad x = \frac{LD}{p+p'} \left( [\alpha] \frac{p}{\delta} \pm [\alpha'] \frac{p'}{\delta'} \right),$$

relation qui peut se mettre sous la forme

$$\frac{x}{L} = \rho \frac{p}{V} + \rho' \frac{p'}{V};$$

$\rho$  et  $\rho'$  désignant les pouvoirs rotatoires spécifiques des deux constituants du mélange dont le volume est  $V = \frac{p+p'}{D}$ .

Or,  $\frac{x}{L}$  est le pouvoir rotatoire  $[\chi]$  du mélange,  $\frac{p}{V}$  et  $\frac{p'}{V}$  représentent les densités apparentes respectives  $d$  et  $d'$  des deux composants; on peut donc finalement écrire :

$$(II) \quad [\chi] = \rho d + \rho' d'.$$

Cette relation est générale.

Dans le cas d'un mélange constitué par un liquide actif et un liquide inactif, la formule (I) devient :

$$x = \frac{LDp}{\delta(p+p')} [\alpha];$$

$L$ ,  $p$ ,  $p'$ ,  $D$  et  $\delta$  étant connus, la mesure de  $x$  fait connaître  $[\alpha]$ .

L'expérience montre que pour un corps dissous  $[\alpha]$  n'est pas une grandeur déterminée à une température donnée. Le pouvoir rotatoire varie avec la concentration  $c$  et la nature du dissolvant.

D'après Landolt :

$$[\alpha] = A + Bc + Cc^2,$$

A, B, C étant des constantes.

MESURE DES POUVOIRS ROTATOIRES. — L'appareil dont Biot s'est servi pour la détermination des pouvoirs rotatoires a été modifié par Soleil. Comme cet instrument sert le plus souvent au titrage des solutions sucrées, il a reçu le nom de saccharimètre. Le principe de cet appareil consiste à chercher à quelle épaisseur de quartz correspond une longueur donnée d'un liquide actif.

Dans le saccharimètre de Soleil (*fig. 16*) la lumière est polarisée par un prisme de Nicol N rendu achromatique; elle est ensuite reçue sur une plaque de quartz  $p$ , représentée à part *figure 16* et formée de deux moitiés demi-circulaires, présentant des épaisseurs égales et possédant des pouvoirs rotatoires de sens contraires. L'épaisseur de cette plaque est telle que ses deux moitiés impriment l'une et l'autre une rotation de  $90^\circ$  au plan de polarisation des rayons jaunes moyens; de cette façon la lumière transmise par les deux moitiés de la plaque, reçue ensuite sur un prisme de Nicol, développe la teinte de passage aussi bien dans l'une des moitiés de l'image que dans l'autre, lorsque la section principale de ce prisme est perpendiculaire au plan primitif de polarisation. Après la plaque  $p$  vient le tube T, qui est en cuivre, fermé à ses extrémités par deux plaques de verre, et dans lequel on place le liquide ou la dissolution que l'on veut étudier. Après avoir traversé le tube T et avant d'arriver sur l'analyseur, la lumière traverse une lame de quartz  $q$ , puis un système L dit *compensateur*. Ce système est formé de deux prismes de quartz, à base de triangle rec-

tangle très allongé et où le grand côté de l'angle droit est perpendiculaire à l'axe : ils sont d'une rotation contraire à celle de la plaque  $q$ . Comme ces deux prismes sont mobiles l'un sur l'autre, le compensateur constitue une lame perpendiculaire à l'axe et dont on peut faire varier l'épaisseur à volonté. L'un des deux prismes est muni d'un vernier qui glisse le long d'une règle divisée portée par l'autre prisme et le déplacement du vernier indique le changement d'épaisseur du système. Quand il y a coïncidence entre les zéros du vernier et de la règle, cette épaisseur est rigoureusement égale à celle de la lame  $q$ , dont l'effet se trouve ainsi complètement détruit. Ordinairement chaque division de la règle correspond à une variation d'épaisseur d'un dixième de millimètre de quartz ; et, comme le vernier donne encore les dixièmes, on peut évaluer ainsi jusqu'aux centièmes de millimètre.

Enfin l'appareil se termine par un analyseur biréfringent A, suivi d'une petite lunette de Galilée G, dont on fait varier le point de manière à voir nettement l'image de la double plaque  $p$ .

Voyons maintenant comment on mesurera à l'aide de cet appareil la rotation produite par une colonne d'un liquide déterminé ayant la longueur du tube T. Pour régler l'appareil on y place le tube T vide, ou mieux plein d'eau, afin qu'on ne soit pas obligé de changer le point de la lunette lors de la seconde observation ; en effet la colonne liquide qui se trouve dans le tube rapproche, à cause de son pouvoir réfringent, l'image de la plaque  $p$ , et, pour la voir avec netteté, la lunette ne doit pas être au même point que si le tube était plein d'air. On fait ensuite coïncider le zéro du vernier et le zéro de la règle dans le compensateur L, dont l'un des prismes est rendu mobile à l'aide d'une vis, et l'on tourne l'analyseur jusqu'à ce que les deux moitiés de l'une des images de la plaque  $p$ , de l'image ordinaire par exemple, présentent la teinte sensible. Ensuite, sans toucher au reste de l'appareil, on enlève le tube T, on le remplit du liquide

sur lequel on veut expérimenter, et on le remplace. Si ce liquide est actif et s'il fait tourner le plan de polarisation dans le même sens que la plaque de quartz *q*, son action s'ajoutera à celle de cette plaque, et les deux moitiés de l'image vue dans la lunette cesseront de présenter la teinte

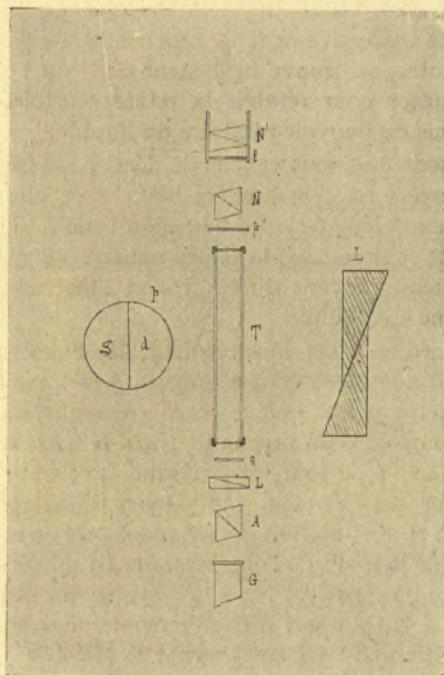


Fig. 16.

sensible. Pour neutraliser l'action du liquide, il faudra augmenter l'épaisseur du compensateur : on fera donc tourner la vis de ce compensateur jusqu'à ce que les deux moitiés de l'image de l'analyseur reprennent la teinte sensible; le déplacement du zéro du vernier sur la règle graduée indique en centièmes de millimètre l'augmentation d'épaisseur du système L, c'est-à-dire l'épaisseur de la lame

de quartz qui fait équilibre à l'action du liquide et qui possède, par conséquent, le même pouvoir rotatoire que la colonne liquide contenue dans le tube T. Il est clair que, si le liquide qui remplit le tube a un pouvoir rotatoire de sens contraire à celui de la plaque  $q$ , il faut diminuer l'épaisseur du compensateur en tournant la vis dans le sens opposé. En essayant successivement de tourner la vis dans un sens ou dans l'autre, on trouve facilement dans quel sens il faut la faire tourner pour rétablir la teinte sensible, d'où l'on déduit le sens du pouvoir rotatoire du liquide.

La méthode que nous venons de décrire est irréprochable quand on opère avec la lumière blanche et que le liquide soumis à l'expérimentation est incolore; mais, si la lumière ou le liquide sont colorés, la teinte sensible ne correspondra plus aux mêmes rayons du spectre et l'instrument n'aura plus la même sensibilité.

Pour remédier à cet inconvénient, M. Soleil a ajouté à son appareil une pièce qu'il a appelée *producteur des teintes sensibles*. Cette pièce, qui se place en avant du saccharimètre, se compose d'un prisme de Nicol  $N'$  (fig. 16) et d'une lame de quartz  $l$ ; le tout est renfermé dans une douille qui peut tourner sur elle-même au moyen d'une roue dentée, d'un pignon et d'un bouton qui est placé près de la lunette G, à la portée de la main de l'observateur. La lumière incidente est polarisée par le Nicol  $N'$ ; elle traverse ensuite la lame  $l$ , puis le Nicol N, qui sert d'analyseur et lui donne une certaine coloration. En faisant tourner le Nicol  $N'$ , on trouve généralement une position pour laquelle la lame  $l$  donne une teinte complémentaire de celle du liquide ou de la lumière employée; cette dernière coloration se trouve ainsi neutralisée, et par suite la teinte sensible se rétablit dans les deux moitiés de l'image ordinaire de l'analyseur A. D'ailleurs, si l'on n'arrive pas à cette compensation exacte, l'appareil peut encore servir; on cherchera alors à rendre aussi identiques que possible les teintes des deux moitiés de l'image de la plaque  $p$ .

L'emploi du saccharimètre n'est pas d'une généralité absolue <sup>(1)</sup>, car il suppose qu'on peut toujours détruire l'effet d'une colonne de liquide d'une certaine longueur par une certaine épaisseur de quartz, ce qui n'aura lieu qu'autant que la loi de la dispersion rotatoire est la même pour le liquide que pour le quartz, c'est-à-dire lorsque, pour le liquide comme pour le quartz, les rotations des plans de polarisation approchent d'être inversement proportionnelles aux carrés des longueurs d'onde.

#### Polarisation rotatoire magnétique.

Lorsqu'un corps est placé dans un champ magnétique,

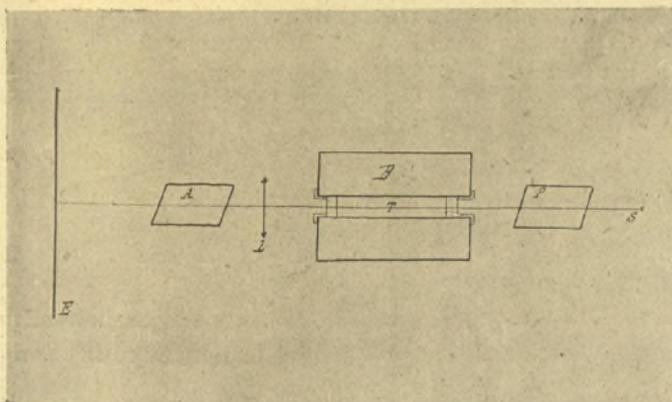


Fig. 17.

il acquiert la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière qui le traverse. On donne à ce phénomène le nom de polarisation rotatoire magnétique.

<sup>(1)</sup> VERDET, *Optique physique*, t. II, p. 284.

Pour mesurer cette rotation du plan de polarisation, on peut employer le dispositif expérimental suivant :

Un faisceau monochromatique, de rayons parallèles issu d'une source lumineuse S, traverse d'abord un polariseur P puis un tube T contenant la substance à étudier. Ce tube, fermé à ses deux extrémités par des glaces à faces parallèles, est placé suivant l'axe d'une bobine B à l'intérieur de laquelle on peut créer un champ magnétique uniforme H. Une lentille L projette sur un écran E l'image du trou par lequel le faisceau lumineux sort de la bobine. Entre L et T se trouve placé un analyseur A monté de façon à pouvoir mesurer l'angle dont il tourne (*fig. 17*).

Le courant ne passant pas dans la bobine B, le polariseur et l'analyseur sont d'abord réglés à l'extinction. Si on lance le courant, la lumière réapparaît et, pour revenir à l'extinction, il faut faire tourner A d'un certain angle  $\alpha$ . C'est ainsi qu'une épaisseur de 20<sup>cm</sup> de benzène à la température de 16°, placé dans un champ uniforme de 1000 gauss, fait tourner le plan de polarisation de la lumière (raie D) de 9°.

*Loi de Verdet.* — La rotation  $\alpha$  du plan de polarisation est proportionnelle :

- 1° A l'intensité du champ magnétique H.
- 2° A l'épaisseur  $e$  de la substance traversée par la lumière.
- 3° Au cosinus de l'angle  $\varphi$  du rayon lumineux et du champ.

$$(1) \quad \alpha = \rho H e \cos \varphi.$$

Pour la plupart des corps (corps positifs), le sens de la rotation du plan de polarisation de la lumière est celui des courants qui produisent le champ. Le facteur de proportionnalité  $\rho$  de la formule (1) s'appelle *constante de Verdet*.

Le tableau suivant donne la valeur de  $\rho$  pour un certain nombre de substances.

TABLEAU VI.

*Polarisation rotatoire magnétique.*

$\rho$ , constante de Verdet de la substance considérée à la température  $\theta$  pour la raie D

$$\rho e H \cos \varphi = \alpha;$$

$\alpha$ , angle de rotation du plan de polarisation de la lumière (évalué en minutes);

$\varphi$ , angle du rayon lumineux avec la direction du champ (évalué en minutes);

$e$ , épaisseur de substance traversée (évaluée en centimètres);

$H$ , intensité du champ magnétique uniforme (évaluée en gauss).

Substances.	$\theta$ .	$\rho$ .
Pentane.....	15 <sup>o</sup>	1,18.10 <sup>-2</sup>
Hexane.....	15	1,25
Heptane.....	15	1,25
Octane.....	23	1,28
Décane.....	23	1,28
Benzène.....	16	2,70
Toluène.....	16	2,44
Xylène.....	16	2,23
Cyclohexane.....	15	1,15
Alcool méthylique.....	19	0,989
» éthylique.....	20	1,12
» propylique.....	16	1,18
» butylique.....	16	1,25

Pour tous ces corps, le sens de la rotation du plan de polarisation de la lumière est celui des courants qui produisent le champ.

Dans tout ce qui va suivre, on supposera que  $\cos \varphi = 1$ , c'est-à-dire que le faisceau lumineux est parallèle au champ magnétique.

Considérons un mélange de  $p$  substances positives dont les constantes de Verdet sont  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p$ , les proportions de

ces différents corps dans le mélange étant respectivement  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , ...,  $\varepsilon_p$ , avec  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_p = 1$ . Si ces diverses substances sont sans action les unes sur les autres, les activités optiques obéissent à la loi d'additivité et la rotation  $\alpha$  du plan de polarisation due au mélange pour une épaisseur  $e$  sera

$$(I) \quad \alpha = \rho_1 \varepsilon_1 e H + \rho_2 \varepsilon_2 e H + \dots + \rho_p \varepsilon_p e H = e H \sum \rho_i \varepsilon_i.$$

*Application.* — Soit un mélange de carbures acycliques et cycliques saturés, pour lesquels la constante de Verdet est sensiblement égale à  $1,20.10^{-2}$  et d'un seul carbure benzénique (1). Une mesure rapide de polarisation rotatoire magnétique qui fait connaître  $\alpha$  permet par application de la relation (I) d'avoir très vite une idée approximative de la teneur du mélange en carbure benzénique sous condition que celle-ci soit au moins de l'ordre de 6 à 7 pour 100.

### Biréfringence électrique.

Les liquides mauvais conducteurs, soumis à un champ électrique *uniforme*, acquièrent les propriétés d'un cristal uniaxe dont l'axe serait parallèle au champ. A l'état ordinaire, le liquide isotrope a un indice  $n$ ; lorsqu'il subit l'action du champ, il possède deux indices principaux  $n_e$  (indice extraordinaire) et  $n_o$  (indice ordinaire),

Si  $l$  est la longueur du liquide traversée par un faisceau monochromatique et située dans le champ électrique, la différence de marche physique entre les deux rayons extraordinaire et ordinaire est

$$\delta = l(n_e - n_o),$$

---

(1) Ce cas se présente par exemple dans le fractionnement d'une essence où, d'après l'intervalle de température dans lequel les produits ont été recueillis, il est possible de connaître quel est le carbure benzénique qui se trouve dans le mélange (voir page 235).

à laquelle correspond une différence de phase  $\varphi$

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi l(n_e - n_o)}{\lambda},$$

$\lambda$  étant la longueur d'onde de la radiation utilisée.

*Mesure de  $n_e - n_o$ .* — Un faisceau de lumière monochromatique issu d'une source S tombe sur un polariseur P dont la section principale fait un angle de  $45^\circ$  avec l'horizontale. La vibration *rectiligne*, à sa sortie de P, passe d'abord entre les armatures verticales d'un condensateur plan C renfermant le liquide à étudier, elle rencontre ensuite une lame quart d'onde, les axes de celle-ci étant également à  $45^\circ$  de l'horizontale, et arrive enfin sur un nicol analyseur A dont la section principale est normale à celle de P.

En l'absence du champ, les sections de P et A étant perpendiculaires l'une à l'autre, il y a extinction. Lorsqu'on charge le condensateur (les lignes de force du champ sont horizontales), la lumière réapparaît mais est encore polarisée *rectilignement*, il suffit donc de faire tourner A d'un certain angle  $\alpha$  pour rétablir l'extinction. Or, il résulte du dispositif expérimental et des propriétés de la lumière polarisée que

$$\alpha = \frac{\varphi}{2}.$$

On a donc

$$2\alpha = \frac{2\pi l(n_e - n_o)}{\lambda},$$

d'où

$$n_e - n_o = \frac{\alpha\lambda}{\pi l}.$$

L'expérience montre que l'on peut écrire, H étant l'intensité du champ électrique,

$$n_e - n_o = C\lambda H^2.$$

C est la constante de Kerr, elle dépend de la nature du liquide et de sa température. C est positif ou négatif selon

que le liquide se comporte dans le champ comme un cristal positif ou négatif.

Les valeurs suivantes de  $C$  se rapportent à la température ambiante et en général à la raie  $D$  ( $\lambda$  est exprimé en centimètres et le champ en unités électrostatiques C. G. S.) :

Liquides..	$C \times 10^7$ .
Hexane.....	+0,017
Benzène.....	+0,36
Toluène.....	+0,72
Xylène ortho.....	+1,23
» méta.....	+0,72
» para.....	+0,69

#### Biréfringence magnétique.

Les mêmes phénomènes que précédemment se présentent lorsqu'on remplace le champ électrique par le champ magnétique; on a également,  $\mathcal{H}$  désignant l'intensité du champ magnétique,

$$n_e - n_o = C' \lambda \mathcal{H}^2,$$

$C'$  étant un coefficient qui dépend de  $\lambda$ , de la nature du liquide et de sa température.

Les valeurs suivantes de  $C'$  se rapportent à la radiation jaune du mercure ( $\lambda = 0^{\mu},578$ ). On suppose que dans la formule donnant  $n_e - n_o$ ,  $\lambda$  est exprimé en centimètres et  $\mathcal{H}$  en gauss :

Liquides.	$C' \times 10^{12}$ .
Hexane.....	0
Benzène (18°,3).....	+0,582
Toluène (17°,5).....	+0,61
Xylène ortho.....	+0,71
» méta.....	+0,63
» para.....	+0,68

*Remarque.* — Pour MM. Cotton et Mouton, les biréfringences électrique et magnétique s'expliquent en admettant,

dans les deux cas, une action directrice du champ sur les molécules mêmes du liquide, action qui est sans cesse contrariée par l'agitation thermique.

### Absorption dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet.

*Spectre d'absorption. Indice d'absorption. Coefficient d'absorption moléculaire.* — Si l'on interpose sur le trajet d'un faisceau lumineux, qui contient toutes les radiations comprises entre les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , une couche d'un milieu absorbant, on obtient, en examinant au spectroscope la lumière résiduelle, un *spectre dit d'absorption*, caractérisé par l'affaiblissement ou la disparition de certaines radiations. L'absorption peut porter sur un intervalle étroit  $\lambda \pm \delta\lambda$  (*raie d'absorption*) ou sur un groupe continu et assez étendu de radiations (*bande d'absorption*).

Soient  $I_0$  l'intensité initiale d'une lumière de longueur d'onde  $\lambda$  et  $I$  son intensité lorsqu'elle a traversé une épaisseur  $d$  de la substance étudiée; l'expérience montre que  $I$  décroît en progression géométrique quand  $d$  croît en progression arithmétique.

Par définition, l'*indice d'absorption*  $\chi$  du corps considéré pour la radiation  $\lambda$  est donné par la formule

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi\chi d}{\lambda}},$$

où  $e$  est la base des logarithmes népériens.

On peut aussi caractériser l'action du corps étudié par son *coefficient d'absorption moléculaire*  $\epsilon$  défini par la relation

$$I = I_0 10^{-\epsilon cd},$$

où  $c$  est la concentration en molécules-grammes par litre.

*Absorption dans l'infrarouge.* — La source lumineuse est constituée par un filament de Nernst puissant, le prisme

est en sel gemme et les mesures d'intensité s'effectuent au moyen d'une pile thermo-électrique.

Pour les carbures forméniques que l'on peut retirer des pétroles, les principales bandes d'absorption se présentent pour les longueurs d'onde suivantes :  $3^{\mu},43$ ,  $6^{\mu},86$  et  $13^{\mu},8$  (1).

Les maxima d'absorption, relatifs aux alcools méthylique et éthylique, sont situés à  $3^{\mu},45$ ,  $7^{\mu},3$ ,  $9^{\mu},6$  et  $11^{\mu},4$ .

Une large bande s'étend de  $12^{\mu},7$  à  $14^{\mu}$ . D'après Coblenz, les groupes  $\text{CH}^3$  et  $\text{CH}^2$  possèdent quatre bandes caractéristiques I, II, III et IV pour les longueurs d'onde :

I.....	$13,5$ à $14^{\mu}$
II.....	$6,5$ à $7$
III.....	$3,26$ à $3,41$
IV.....	$1,6$ à $1,8$

Ces bandes correspondent aux fréquences N :

I.....	$21$ à $23 \cdot 10^{12}$
II.....	$42$ à $46$ »
III.....	$88$ à $92$ »
IV.....	$176$ à $184$ »

Ces fréquences sont entre elles sensiblement comme les nombres 1, 2, 4 et 8.

Dans le cas du benzène, les radiations les plus fortement absorbées ont pour longueur d'onde  $\lambda$  et pour fréquence  $\nu$  :

$\lambda \dots$	$12^{\mu},95$	$11^{\mu},8$	$9^{\mu},8$	$8^{\mu},78$	$6^{\mu},75$	$5^{\mu},4$	$3^{\mu},25$	$1^{\mu},6$
$\nu \dots$	$23,2 \times 10^{12}$	$25,6$	$30,2$	$34,2$	$45$	$56,6$	$92$	$188$
	I.	$\alpha.$	$\beta.$	II.	$\gamma.$	III.	IV.	

Les bandes I, II, III et IV forment une série harmonique (2), puisqu'elles ont pour fréquences au facteur  $10^{12}$  près

$$23, \quad 23 \times 2, \quad 23 \times 4 \quad \text{et} \quad 23 \times 8.$$

(1) W. COBLENTZ, *Investigations of infrared spectra*. Washington Carnegie Institut, 1905.

(2) Victor HENRI, *Études de photochimie*, p. 113.

D'après M. Lecomte, le cyclohexane présente des bandes d'absorption pour

$3^{\mu}, 43$ ,  $7^{\mu}, 1$ ,  $8^{\mu}, 1$ ,  $9^{\mu}, 84$ ,  $11^{\mu}, 16$  et  $11^{\mu}, 74$ .

La figure 18, tirée du Mémoire de Coblenz, donne pour

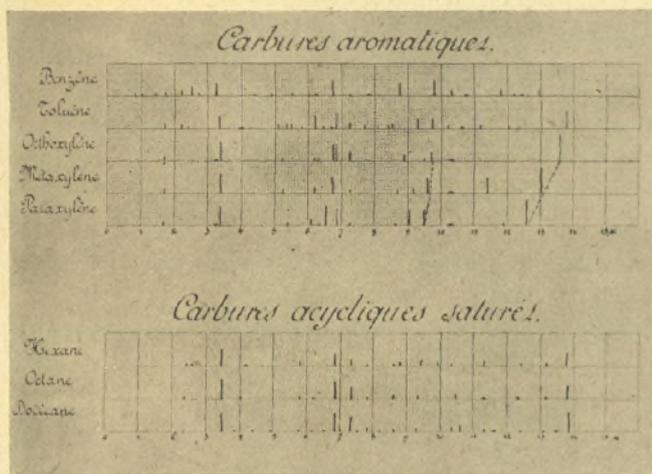


Fig. 18.

différents carbures la position des bandes ainsi que les valeurs des indices d'absorption qui leur correspondent.

*Absorption dans l'ultraviolet.* — La source lumineuse employée par V. Henri est l'étincelle de haute fréquence entre électrodes d'aluminium sous l'eau, le prisme et les lentilles du spectroscope sont en quartz et c'est à la plaque photographique que l'on a recours pour enregistrer les intensités.

Les alcools possèdent, dans l'ultraviolet, des bandes

d'absorption pour les fréquences  $15 N_0$  et  $30 N_0$ , où

$$N_0 = 88, 10^{12}$$

est la fréquence de la bande d'absorption infrarouge III.

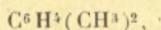
Pour le benzène, il existe six bandes <sup>(1)</sup> A, B, C, D, E, F caractérisées par les valeurs suivantes de  $\lambda$ ,  $\nu$ ,  $\varepsilon$  et  $\chi$  :

	$\lambda$ , cm	$\nu$ ,	$\varepsilon$ ,	$\chi$ ,
A....	$2,682 \times 10^{-5}$	$1118 \times 10^{12}$	39	$22,7 \times 10^{-4}$
B....	2,611	1149	180	96,8
C....	2,547	1178	210	110,2
D....	2,480	1209	192	98,1
E....	2,430	1235	130	65,1
F....	2,375	1263	84	41,1

Les fréquences de ces six bandes sont des multiples entiers successifs de la fréquence de la bande  $\alpha$  qui se trouve dans l'infrarouge. On a, en effet :

$37 \times 30,2 = 1117,4$	et la bande A a pour fréquence $\nu = 1118, 10^{12}$
$38 \times 30,2 = 1147,6$	» B » 1149
$39 \times 30,2 = 1177,8$	» C » 1178
$40 \times 30,2 = 1208,0$	» D » 1209
$41 \times 30,2 = 1238,2$	» E » 1235
$42 \times 30,2 = 1268,4$	» F » 1263

Dans le cas d'un dérivé du benzène tel que le paraxylène



on retrouve les bandes A, B, C, D, E du benzène très légèrement déplacées vers le rouge et quatre autres bandes qui correspondent à des multiples successifs (24, 25, 26, 27) de la fréquence de la bande infrarouge II ( $N = 45, 10^{12}$ ) et qui est caractéristique du groupe  $CH^3$ .

(1) Victor HENRI, *Loc. cit.*, p. 117, 121, 132.

### CHAPITRE III.

## CARACTÉRISTIQUES THERMODYNAMIQUES.

SOMMAIRE : Tensions de vapeur, distillation. — Chaleurs spécifiques. — Chaleurs de vaporisation.

---

#### Pression maxima des vapeurs. Distillation.

##### CAS D'UN LIQUIDE PUR.

Si, à l'aide d'une pipette courbe, on introduit dans un tube barométrique une quantité suffisante de liquide, on voit celui-ci, arrivé dans la chambre barométrique, s'y vaporiser en partie. En même temps, le mercure se déprime indiquant que la vapeur formée exerce une pression qui est mesurée par la différence entre le niveau primitif et le niveau actuel. On dit alors que l'espace occupé par la vapeur est saturé et que la vapeur qui le remplit est *saturante*.

Cette pression exercée par la vapeur en présence d'un excès de *liquide est indépendante du volume offert à la vapeur* et n'est fonction que de la température. On dit que la vapeur a atteint sa *pression maxima*.

*Variation de la pression maxima en fonction de la température.* — La pression maxima  $p$  d'une vapeur augmente quand la température s'élève. Nous donnons ci-après les tensions de vapeur d'un certain nombre de corps pour diverses températures.

Plusieurs types de formules ont été proposés pour relier la pression  $p$  à la température  $t$ . Nous ne citerons que les

deux suivants utilisés par Bertrand dans sa Thermodynamique :

$$(I) \quad p = G \frac{(T + a)^\alpha}{(T + b)^\beta},$$

$$(II) \quad \log p = A + \frac{B}{T} + C \log T,$$

où  $T$  est la température absolue ( $T = t^\circ + 273$ ).

TABLEAU VII.

*Tension de vapeur de quelques liquides.*

$p$ , tension de vapeur du liquide en centimètres de mercure à la température  $t^\circ$  C.

$t^\circ$ .	Alcool				Oxyde d'éthyle (éther ordinaire).
	Eau.	méthyl- lique.	éthyl- lique.	Acétone.	
	$\overline{p.}$	$\overline{p.}$	$\overline{p.}$	$\overline{p.}$	$\overline{p.}$
0	cm	cm	cm		cm
0...	0,46	3,0	1,27		18,44
10...	0,91	5,5	2,42	cm	28,68
20...	1,73	9,6	4,44	17,96	43,27
30...	3,15	16,0	7,85	28,10	63,48
40...	5,49	26,0	13,37	42,01	90,7
50...	9,19	40,6	21,99	60,29	126,48
60...	14,87	62,5	35,02	86,05	172,5
70...	23,30	86,7	54,11	119	230,5
80...	35,46	134	81,29	161,1	302,2
90...	52,54	190	118,93	214,2	389,8
100...	76,00	262	169,7	279,7	495,3
110...	107,53	356	236,7	359,4	
120...	149,12	475	323,2	454,7	
130...	203,02	624	432,3	567	
140...	271,76	807	567,4	697,4	
150...	358,12	1034	731,8		

TABLEAU VII (suite).

t°.	Pentane.	Hexane.	Heptane.	Octane.	Décane.
	p.	p.	p.	p.	p.
	cm	cm	cm	cm	cm
0.....	18,3	4,55	1,14	0,29	0,06
10.....	28,3	7,50	2,05	0,56	0,13
20.....	42,0	12,00	3,55	1,04	0,27
30.....	61,1	18,5	5,83	1,84	0,50
40.....	87,3	27,7	9,20	3,08	0,89
50.....	119,3	40,1	14,1	4,93	1,52
60.....	160,5	56,6	20,9	7,75	2,47
70.....	211,9	78,7	30,2	11,8	3,88
80.....	273,5	106,2	42,7	17,5	5,90
90.....	349,8	140,7	58,9	25,3	8,73
100.....	441	183,6	79,5	35,4	12,6
110.....	548	236	105	48,2	17,8
120.....	674	298	137	64,6	24,7
130.....	820	372	175	85,9	
140.....	989	461	223	111	
150.....		561	278	142	
160.....				181	

TABLEAU VII (suite).

t°.	Cyclohexane.	Benzène.	t°.	Toluène.
	p.	p.		p.
	cm	cm		cm
0.....	2,75	2,61	36,3.....	5
10.....	4,70	4,62	51,8.....	10
20.....	7,69	7,62	69,6.....	20
30.....	12,13	11,99	80,9.....	30
40.....	18,2	18,24	89,7.....	40
50.....	26,9	26,9	96,5.....	50
60.....	38,5	38,8	102,5.....	60
70.....	54,1	54,7	107,8.....	70
80.....	74,1	75,4	110,4.....	76
90.....	99,2	102,0		
100.....	130,4	135,3		
110.....	169	176,4		
120.....	215	226,2		
130.....	270	285,6		
140.....	336	355,6		
150.....	412	436,7		

Voici pour quelques liquides la valeur des constantes figurant dans les formules de Bertrand.

1<sup>o</sup> Eau (1) :

$$\log G = 34,21083, \quad a = 0, \quad b = +126,37, \\ \alpha = 79,623, \quad \beta = 88,578.$$

2<sup>o</sup> Benzène (2)

$$\log G = 6,78039, \quad a = -106,32, \quad b = 0, \\ \alpha = \beta = 25.$$

3<sup>o</sup> Alcool éthylique (3) :

$$A = 21,4468682, \quad B = -2743,842, \quad C = -4,22482.$$

4<sup>o</sup> Oxyde d'éthyle (4) (éther ordinaire) :

$$A = 13,4231147, \quad B = -1729,97, \quad C = -1,9787.$$

5<sup>o</sup> Pentane, T variant de 0<sup>o</sup> à 100<sup>o</sup> :

$$\log p = 15,5074 - \frac{1836,0288}{T} - 3,08695 \log T.$$

6<sup>o</sup> Toluène, p variant de 5<sup>cm</sup> à 76<sup>cm</sup> :

$$\log p = 11,21334 - \frac{2112,242}{T} - 1,4798 \log T.$$

*Température d'ébullition.* — La température d'ébullition d'un corps pur est celle pour laquelle la pression maxima de la vapeur est égale à la pression extérieure. Le tableau

(1) J. BERTRAND, *Thermodynamique*, p. 158.

(2) J. BERTRAND, *loc. cit.*, p. 185. L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0<sup>o</sup>,8.

(3) J. BERTRAND, *loc. cit.*, p. 94. L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0<sup>o</sup>,03.

(4) J. BERTRAND, *loc. cit.*, p. 93. L'erreur sur la température correspondant à une pression donnée est inférieure à 0<sup>o</sup>,18.

suivant fait connaître la température d'ébullition de quelques substances sous la pression atmosphérique normale.

TABLEAU VIII.

*Température d'ébullition.*

$t$ , température d'ébullition (degrés centigrades) sous la pression atmosphérique normale;

$\frac{dt}{dp}$ , variation de la température d'ébullition (en degrés centigrades) pour une variation de pression de 1<sup>cm</sup> de mercure au voisinage de 76<sup>cm</sup>.

Substances.	$t$ .	$\frac{dt}{dp}$ .	
Isopentane.....	27,95	0,38	
Pentane.....	36,3	0,39	
Hexane normal.....	69	0,42	
Heptane normal.....	98,4	0,45	
Octane normal.....	125,6	0,48	
Nonane normal.....	149,5		
Décane normal.....	173		
Benzène.....	80	0,43	
Toluène.....	110	0,45	
Xylène {	ortho.....	144	0,49
	méta.....	139	0,50
	para.....	138,5	0,56
Cyclopentane.....	117,5		
Cyclohexane.....	80,85	0,44	
Alcool méthylique.....	64,7	0,35	
» éthylique.....	78,3	0,34	
» propylique normal..	97,2	0,35	
» butylique normal....	116,9	0,35	
Oxyde d'éthyle.....	34,6	0,40	
Acétone.....	57	0,39	

## CAS DES MÉLANGES BINAIRES.

Dans l'étude des mélanges formés par deux liquides  $L_1$  et  $L_2$ , nous adopterons les notations suivantes :

$M$ , nombre de molécules d'un constituant  $L$  dans 100 molécules du mélange binaire;

$m, m'$ , masses respectives de  $L$  dans la phase liquide et la phase vapeur par unité de volume;

$P_t$ , tension de vapeur du mélange à la température  $t$ ;

$p$ , tension de vapeur de  $L$  à la même température;

$\theta$ , température d'ébullition du mélange sous la pression  $H$ ;

$\tau$ , température d'ébullition de  $L$  sous la même pression  $H$ .

Ces lettres seront affectées des indices 1 ou 2 selon qu'il s'agira de l'un des constituants  $L_1$  ou  $L_2$ .

#### A. — *Liquides non miscibles.*

Il résulte des expériences de Regnault que pour un mélange de deux liquides  $L_1$  et  $L_2$  non miscibles, la pression  $P$  observée à la température  $t$  est égale à la somme des tensions maxima  $p_1$  et  $p_2$  des deux liquides à cette même température.

Chaque constituant se comporte comme s'il était seul et la pression totale est indépendante des quantités relatives des deux liquides à la condition que chacun d'eux soit en quantité suffisante.

La température d'ébullition  $\theta$  d'un tel mélange est la température pour laquelle la somme des tensions maxima des vapeurs des deux composants est égale à la pression extérieure  $H$ .  $\theta$  est donc nécessairement inférieure à celle du constituant le plus volatil et elle est la même pour les deux liquides. C'est pour cette raison que l'on a souvent recours à l'entraînement par la vapeur d'eau pour les substances à point d'ébullition élevé et qui sont peu ou pas solubles dans l'eau.

*Composition de la phase vapeur.* — Soient  $d_1$  et  $d_2$  les densités de vapeur des liquides  $L_1$  et  $L_2$ , la composition de la phase vapeur est définie par la relation

$$(III) \quad \frac{m'_1}{m'_2} = \frac{p_1 d_1}{p_2 d_2}.$$

B. — *Liquides parfaitement miscibles.*

I. *Les deux constituants appartiennent à une même série homologue.* — Dans ce cas la tension de vapeur P du mélange est donnée par la formule

$$(IV) \quad 100P = M_1 p_1 + M_2 p_2 = M_1 p_1 + (100 - M_1) p_2.$$

P est donc une fonction linéaire de la composition moléculaire  $M_1$  du mélange (*fig. 19*).

Les mélanges d'hexane et d'octane d'une part, de toluène et de benzène d'autre part, satisfont, par exemple, à l'équation (IV).

*Température d'ébullition.* — Connaissant les températures  $\tau_1$  et  $\tau_2$  d'ébullition des corps  $L_1$  et  $L_2$ , il est possible de calculer les points d'ébullition sous la pression extérieure H de tous les mélanges auxquels peuvent donner naissance  $L_1$  et  $L_2$ .

Comme la température d'ébullition  $\theta$  est atteinte lorsque  $P = H$ , la formule (IV) résolue par rapport à  $M_1$  donne

$$(V) \quad M_1 = 100 \frac{p_1 - P}{p_1 - p_2},$$

et fait connaître la composition du mélange qui, à la température  $\theta$  exerce la pression P.

Les points d'ébullition des mélanges d'hexane normal et d'octane normal sous la pression  $P = 76^{\text{cm}}$  sont donnés par la courbe  $I_2$  de la figure 19.

Cette même courbe peut être obtenue en prenant respectivement pour abscisses et pour ordonnées les concentrations  $M_1$  et les températures  $\theta$  correspondant aux divers points situés à l'intersection de la parallèle à l'axe de  $M_1$  relative à la pression  $p = 76^{\text{cm}}$  et du faisceau des droites ( $I_1$ , *fig. 19*) représentatives des tensions de vapeur à température constante.

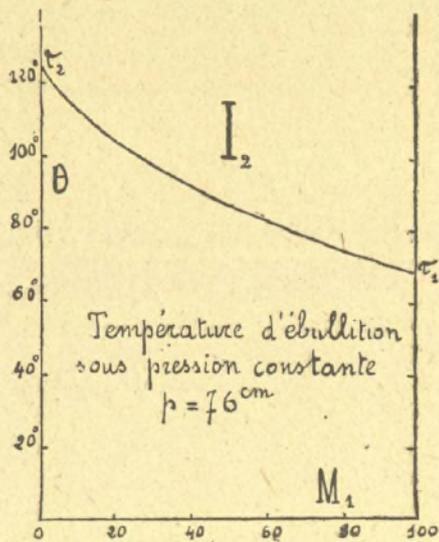
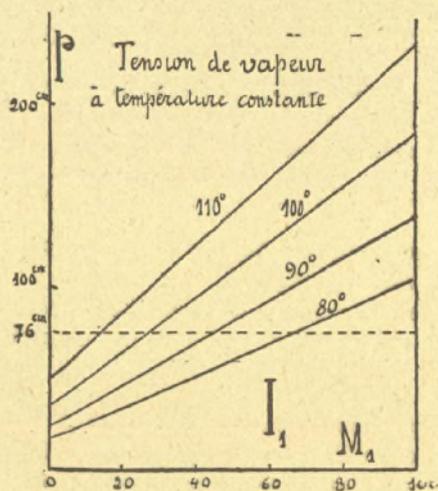


Fig. 19.

Composition de la phase vapeur. — D'après Brown

$$\frac{m'_1}{m'_2} = \frac{m_1 p_1}{m_2 p_2}$$

II. Les deux constituants n'appartiennent pas à une même série homologe. — La courbe représentative de P en fonc-

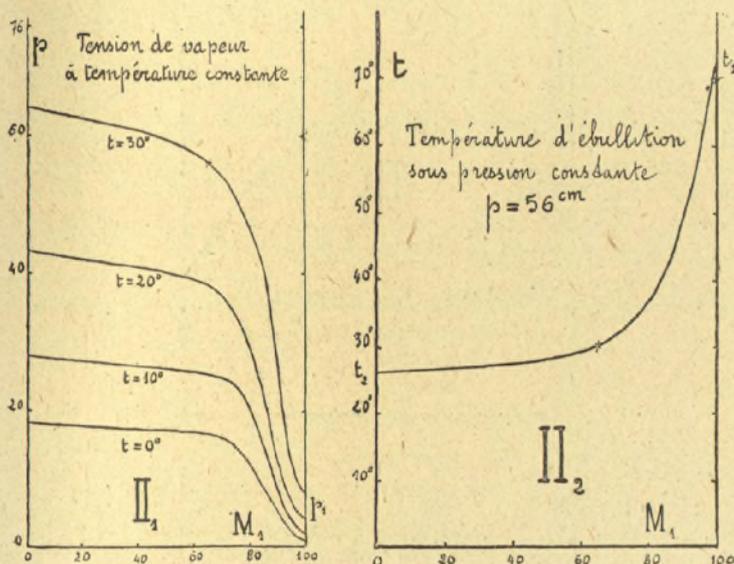


Fig. 20.

tion de  $M_1$ , pour une température donnée, n'est plus une droite. Trois cas peuvent se présenter :

1° P varie constamment dans le même sens (fig. 20, II<sub>1</sub>). Cette circonstance se présente pour les mélanges d'alcool éthylique et d'éther ordinaire (1).

(1) H.-B. DIXON, *Researches on alcohol as a motor fuel*.

TABLEAU IX.

Tension de vapeur des mélanges d'alcool et d'éther.

$t^{\circ}$ .	Alcool $L_1$ .	Alcool : 80 % Éther : 20 %.	Alcool : 55 % Éther : 45 %.	Éther. $L_2$ .
	cm	cm	cm	cm
0.....	1,4	7,3	16,5	18,0
10.....	2,2	10,5	25,0	28,0
20.....	4,2	16,2	38,0	43,3
30.....	7,9	24,7	54,7	63,7

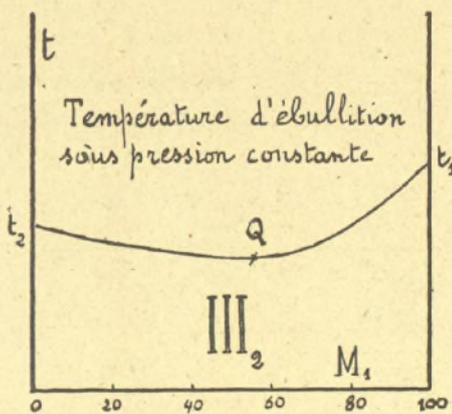
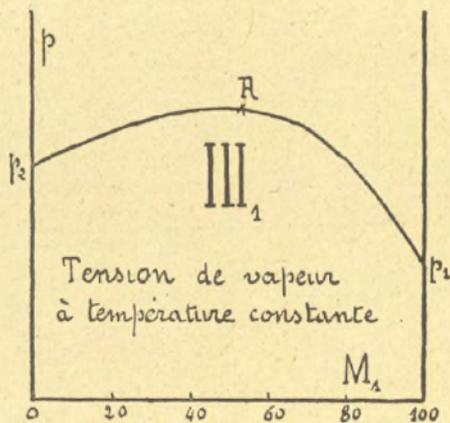


Fig. 21.

2° P passe par un maximum (fig. 21, III<sub>1</sub>). Ainsi, à 30°, pour un mélange de 20 volumes de benzine (L<sub>1</sub>) et de 80

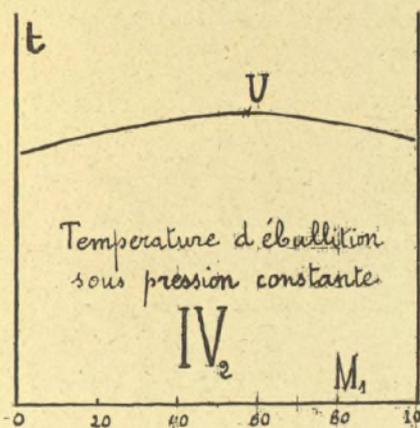
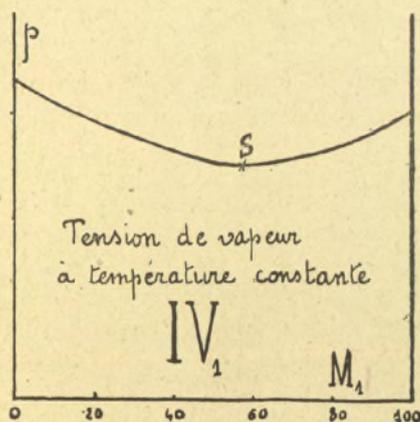


Fig. 22.

d'alcool (L<sub>2</sub>), on a  $P = 14^{\text{cm}}, 2$  tandis qu'à la même température  $p_1 = 12^{\text{cm}}$  et  $p_2 = 7^{\text{cm}}, 9$ .

3° P passe par un minimum (fig. 22, IV<sub>1</sub>). C'est le cas des mélanges d'acétone et de chloroforme.

*Températures d'ébullition.* — Supposons tracés pour toutes les températures les réseaux des courbes II<sub>1</sub>, III<sub>1</sub>, IV<sub>1</sub> et répétons la construction qui permet de passer de I<sub>1</sub> à I<sub>2</sub>. Nous obtiendrons trois nouveaux réseaux de courbes telles que II<sub>2</sub>, III<sub>2</sub> et IV<sub>2</sub> faisant connaître les températures d'ébullition sous pression constante des divers mélanges qui leur correspondent. Nous constatons alors que s'il se trouve, sur la courbe représentative de P, en fonction de M<sub>1</sub>, un point de *tension maxima* (III<sub>1</sub>) ou *minima* (IV<sub>1</sub>), il y a sur la courbe, donnant les points d'ébullition  $\theta$  en fonction de la composition moléculaire M<sub>1</sub>, un point correspondant de température d'ébullition *minima* (III<sub>2</sub>) ou *maxima* (IV<sub>2</sub>).

Les mélanges à point d'ébullition minimum se produisent fréquemment lorsque la différence  $\tau_1 - \tau_2$  des points d'ébullition des deux constituants n'est pas très grande. Ainsi l'hexane normal et le benzène ( $\tau_1 - \tau_2 = 11^\circ$ ) donnent naissance à un mélange à tension de vapeur maxima (1).

*Composition de la phase vapeur.* — Partant de la relation différentielle

$$M_1 d \log p_1 + (100 - M_1) d \log p_2 = 0$$

indiquée par Duhem entre les pressions partielles des composants et la composition moléculaire du mélange, Leffeldt a montré que la composition de la phase vapeur peut se calculer au moyen de la formule

$$(VI) \quad \frac{m'_1}{m'_2} = K \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^r$$

où K et r sont des constantes.

---

(1) YOUNG, *Stoichiometry*, seconde édition, p. 254.

On en déduit en prenant les logarithmes des deux membres

$$(VII) \quad \log \frac{m'_1}{m'_2} = \log K + r \log \frac{m_1}{m_2}.$$

Sous cette forme, la relation (VII) permet de prévoir l'existence d'une catégorie intéressante de mélanges, ceux pour lesquels, comme dans le cas des liquides purs, la phase vapeur a la même composition que la phase liquide.

En effet, si cette condition est réalisée, on a

$$\frac{m'_1}{m'_2} = \frac{m_1}{m_2} = \rho,$$

et  $\rho$  est solution de

$$(VIII) \quad (1 - r) \log \rho = \log K.$$

Si l'on affecte l'indice  $r$  au liquide dont la masse est la plus forte,

$$\frac{m_1}{m_2} > 1, \quad \log \frac{m_1}{m_2} > 0,$$

et comme  $K$  est nécessairement positif, l'équation (VIII) admettra une racine acceptable si  $r < 1$ .

Les deux théorèmes suivants précisent le rôle important que jouent dans la distillation des liquides mixtes, cette classe particulière de mélanges.

*Théorèmes de Gibbs et de Konovalow.* — I. Si, sous *pression invariable*, on fait varier la composition du mélange binaire, le point d'ébullition de ce mélange varie également; si, pour une certaine composition  $\mu_1$  du mélange liquide, la température d'ébullition passe par un *maximum* ou un *minimum*  $\theta_1$  (point indifférent), ce mélange émet une vapeur saturée de même composition que lui et réciproquement.

II. Si, à *température invariable*, on fait varier la composition du mélange binaire, la tension maxima de ce mélange varie également si, pour une certaine composition  $\mu_1$  du mélange liquide, la tension de vapeur saturée passe par un

*maximum* ou un *minimum*  $P_1$  (point indifférent), ce liquide émet une vapeur saturée de même composition que lui et réciproquement.

*Distillation d'un mélange de deux liquides sous pression constante.* — Nous allons examiner les phénomènes qui accompagnent la distillation, sous pression invariable, d'un mélange binaire, distillation qu'on supposera conduite assez lentement pour qu'il soit possible de considérer à chaque instant la vapeur surmontant le liquide, comme ayant la composition de la vapeur saturée qui serait en équilibre avec le liquide mixte, dans les conditions de température et de pression qui règnent dans l'alambic.

Pour les mélanges qui se trouvent dans le cas des figures 19 et 20, les courbes  $I_2$  et  $II_2$  montrent, qu'à pression constante, la température d'ébullition varie constamment dans le même sens; il en résulte que, d'après la réciproque du théorème de Gibbs, la vapeur saturée n'a jamais la même composition que le liquide. La distillation s'effectue alors dans un sens tel que les deux phases liquide et vapeur tendent à ne plus contenir que le moins volatil des deux constituants.

Il n'en est plus de même dans le cas des mélanges répondant à la figure 22 car la courbe  $IV_2$  présente un maximum U (point indifférent). La distillation est alors régie par la règle suivante : si l'on part d'un liquide mixte dont la composition correspond à une valeur de  $M_1$  inférieure ou supérieure à  $\mu_1$ , la température d'ébullition s'abaisse sans cesse et tend vers  $\theta$ . La composition des phases liquide et vapeur varient toujours dans le même sens de manière à tendre vers la composition commune  $\mu_1$ .

Lorsque la composition du liquide est devenue  $\mu_1$ , il s'établit un régime de distillation stable pendant lequel la température d'ébullition conserve la valeur invariable  $\theta_1$  et, d'après le premier théorème de Gibbs, les phases liquide et vapeur ont dans l'alambic une même composition fixe  $\mu_1$ . Dans le cas  $III_2$ , le régime permanent correspondant à  $\mu_1$  est instable.

CAS DES MÉLANGES CONTENANT PLUS  
DE DEUX CONSTITUANTS.

Au fur et à mesure que le nombre des constituants d'un mélange augmente, les études sur la tension de vapeur et sur la distillation sous pression constante deviennent de plus en plus compliquées en raison de l'intervention des particularités qui peuvent résulter des solubilités réciproques.

Lorsqu'il s'agit de mélanges très complexes d'hydrocarbures comme les essences et les pétroles par exemple, on ne peut rien préciser puisqu'on en ignore la composition. Nous allons examiner ce qu'on en connaît au point de vue expérimental.

*Tension de vapeur des essences et pétroles : 1° Essences.* — A température constante, la tension de vapeur  $P$  dépend du rapport  $r$  du volume de la vapeur au volume du liquide. Les courbes de la figure 23 dues à M. Jacob <sup>(1)</sup> montrent comment  $P$  varie en fonction de  $r$ .

Un fait important se déduit de l'allure de ces courbes : lorsque  $r$  atteint environ la valeur 15,  $P$  ne varie plus que très peu et l'essence se comporte approximativement comme un liquide pur. On peut alors parler de la tension de vapeur d'une essence.

Ce résultat est intéressant au point de vue de l'étude de la carburation.

*2° Pétroles.* — M. Rey ayant déterminé la courbe des tensions de vapeur du pétrole ordinaire (densité 0,800 à 0,820 à 18°) en a déduit l'expression suivante où  $T$  représente la température absolue d'ébullition du pétrole en

---

(1) Travail effectué au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

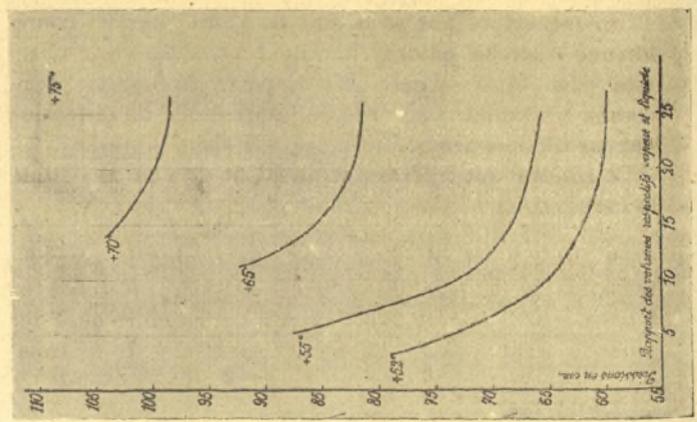
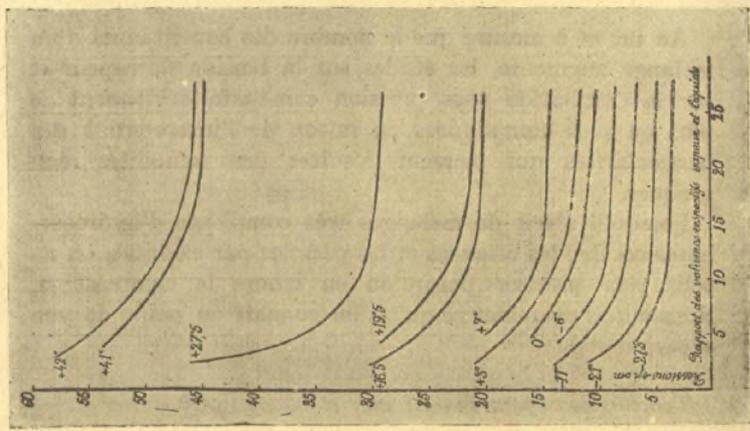


Fig. 23.

fonction de  $T_0$  température absolue d'ébullition de l'eau sous la même pression :

$$T = 1,167 T_0 + 0,641 (T_0 - 373).$$

On en déduit :

$$(IX) \quad T_0 = \frac{T + 239,1}{1,808}.$$

Si donc on veut connaître la tension de vapeur  $P$  du pétrole ordinaire à la température  $T$ , on calcule  $T_0$  au moyen de la formule (IX), puis, si l'on consulte ensuite une table donnant la tension de la vapeur d'eau aux diverses températures, la tension correspondant dans cette table à  $T_0$  est égale à  $P$  <sup>(1)</sup>.

*Distillation sous pression constante.* — Lorsqu'il s'agit de mélanges complexes d'hydrocarbures, la séparation par la distillation des divers constituants est presque impossible, certains carbures, l'hexane et le benzène par exemple, donnant lieu à des mélanges à point d'ébullition minimum. Le résultat de la distillation ne sera qu'un triage très approximatif qui dépendra d'ailleurs de l'appareil employé.

La figure 24 est relative à une même essence distillée soit (courbe I) suivant la méthode de contrôle de l'aéronautique (p. 211), soit (courbe II) dans un ballon surmonté d'une colonne Darrier de 1 mètre de haut.

Lorsqu'il s'agit d'identification et que l'opération doit être assez rapide, le fractionnement est toujours grossier; le choix de l'appareil utilisé n'a en lui-même aucune importance mais il est de toute nécessité que les divers expérimentateurs emploient des appareils aussi identiques que possible dans des conditions parfaitement définies.

C'est la raison pour laquelle les auteurs donnent des indi-

---

(1) Jean REY, *Diagramme entropique du pétrole* (C. R. Acad. Sc., t. 166, 1918, p. 387).

cations très détaillées sur les appareils employés dans l'essai de distillation.

L'emploi d'appareils identiques offre de plus l'avantage, non pas d'éliminer certaines erreurs, mais de leur donner une valeur à peu près indépendante de l'observateur. L'emploi de thermomètres semblables, et semblablement

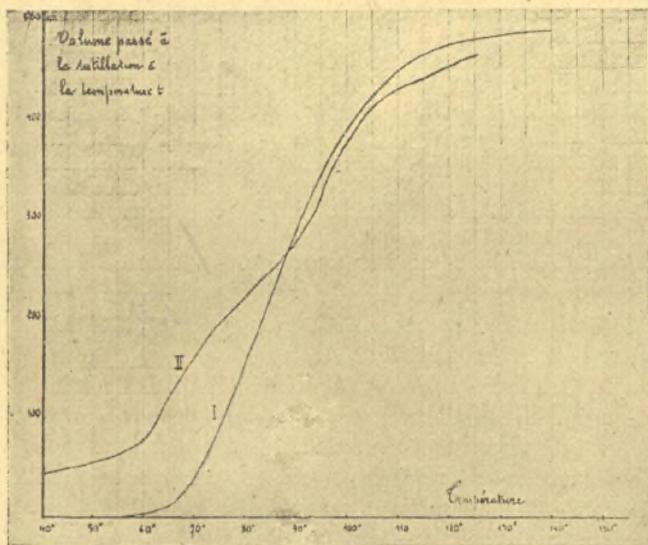


Fig. 24.

disposés dispense de faire la correction de la colonne émergente; une erreur est commise, elle est à peu près la même pour tous les expérimentateurs.

Les résultats obtenus par la distillation sont en général traduits par une courbe construite en prenant comme abscisse la température  $t$  et comme ordonnée le volume  $v$  distillé à cette température (courbe dite *thermique*) (fig. 25.). Elle montre si le produit est constitué par une série de carbures à point d'ébullition régulièrement croissant sans

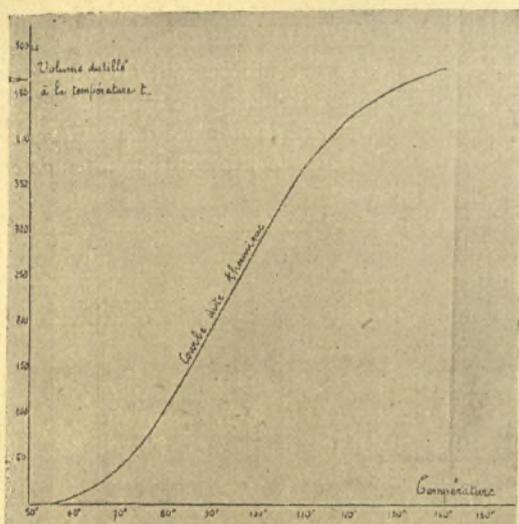


Fig. 25.

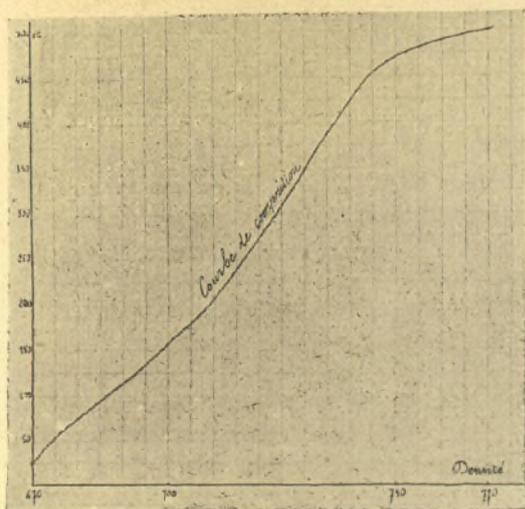


Fig. 26.

qu'aucun d'eux ne soit particulièrement abondant ou s'il y a prédominance d'un ou de plusieurs carbures.

De plus, si l'on détermine la densité des différentes fractions recueillies, on peut tracer les courbes dites *de composition et d'origine* (1).

Supposons, pour fixer les idées, qu'on ait opéré sur 500<sup>cm<sup>3</sup></sup> et qu'à la distillation on ait fractionné le liquide en vingt parties égales; soit alors  $\delta_p$  la densité du  $p^{\text{ième}}$  vingtième, le volume distillé est  $v_p = p \times 25^{\text{cm}^3}$ ; la courbe de *composi-*

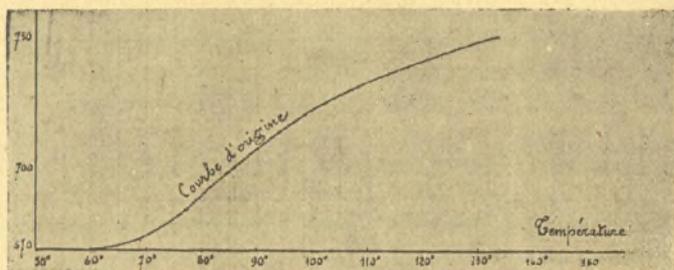


Fig. 27.

tion s'obtient en prenant  $\delta_p$  pour abscisse et  $v_p$  comme ordonnée (fig. 26).

Si  $t_{p-1}$  et  $t_p$  désignent les températures initiale et finale de passage du  $p^{\text{ième}}$  vingtième, on trace la courbe *d'origine* en portant  $\frac{t_{p-1} + t_p}{2}$  en abscisse et  $\delta_p$  en ordonnée (fig. 27).

Deux produits ayant des courbes d'origine identiques ou du moins très peu différentes ont vraisemblablement la même origine.

*Remarque.* — Sur la feuille qui indique les résultats du fractionnement, il est bon de mentionner la pression atmosphérique au moment de l'expérience.

(1) GUISELIN, *Journal du Pétrole*, n° 17, p. 249.

*Appareil de Luynes-Bordas.* — Cet appareil qui sert à la classification des produits pétrolifères se compose essentiellement d'un réfrigérant supporté par trois pieds métalliques fixés à un plateau circulaire destiné à donner la stabilité nécessaire à l'ensemble. Le réfrigérant est formé de deux tubes concentriques, laissant entre eux un espace annulaire,

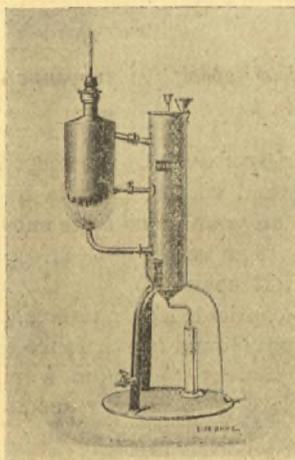


Fig. 28.

dans lequel on verse de l'eau froide à l'aide d'un petit entonnoir, dont l'ouverture est placée au-dessus du manchon. Le tube intérieur est fermé en haut, au moyen d'un bouchon à vis, qui peut facilement être enlevé. La cornue, reliée au réfrigérant par un raccord à vis, est en cuivre rouge brasé par chauffage à haute température. Un petit bras réglable par une vis de pression permet de soutenir la cornue. Au-dessous de l'extrémité inférieure du réfrigérant, terminée par un petit tube recourbé, on place les éprouvettes destinées à recevoir le produit de la distillation. La cornue est chauffée au moyen d'un brûleur de Bunsen (*fig. 28*).

## Chaleur spécifique.

Si pour élever la température de l'unité de masse (gramme) d'un corps de  $t_1^0$  à  $t_2^0$  ( $t_2 > t_1$ ), il faut lui fournir une quantité de chaleur  $q$  (calories-grammes), le quotient

$$C_m = \frac{q}{t_2 - t_1}$$

s'appelle la *chaleur spécifique moyenne* de la substance dans l'intervalle  $t_1, t_2$ .

La *chaleur spécifique vraie*  $C_v$  du corps à  $t^0$ , est la limite de  $C_m$  lorsque  $t_2$  tend vers  $t_1$ . C'est la quantité de chaleur qu'il faut céder à un gramme de cette substance pour élever sa température de  $1^0$  au voisinage de  $t^0$ .

Le tableau X fait connaître, soit  $C_m$  lorsque la colonne des températures contient deux nombres, soit  $C_v$  lorsqu'elle n'en contient qu'un. Quand la substance est à l'état gazeux  $C$  représente la chaleur spécifique à pression constante et  $\gamma$  le rapport de  $C$  à la chaleur spécifique sous volume constant.  $C$  est exprimé en calories-gramme.

La chaleur spécifique des carbures acycliques saturés  $C^n H^{2n+2}$  est, d'après Mabery et Goldstein <sup>(1)</sup>, donnée par la formule

$$C = 2,20 \times \frac{\text{nombre d'atomes dans la molécule}}{\text{poids moléculaire}} = 2,20 \frac{3n+2}{14n+2},$$

$C$  décroît donc constamment quand le nombre d'atomes de carbone augmente dans la molécule. C'est pour cette raison que la chaleur spécifique d'un pétrole brut ou d'un distillat de pétrole diminue quand la densité augmente.

---

<sup>(1)</sup> C.-F. MABERY and A.-H. GOLDSTEIN, *On the specific heats and heat of vaporization of the paraffin and methylene hydrocarbons* (Ann. Chem. Journ., vol. 28, 1902, p. 66-78).

TABEAU X.

Substances.	Le corps est				
	à l'état liquide.		à l'état gazeux		
	Tempé- ratures.	C.	Tempé- ratures.	sous la pression normale	
				C.	$\gamma$ .
Hexane normal.....	0°-50°	0,527			
Heptane normal....	0°-50°	0,507			
Octane normal.....	0°-50°	0,505			
Nonane normal.....	0°-50°	0,503			
Décane normal.....	0°-50°	0,302			
Benzène.....	0°	0,383	120°-220°	0,375	$\left\{ \begin{array}{l} 1,106 \text{ (20°)} \\ 1,116 \text{ (100°)} \end{array} \right.$
	30°	0,414			
	60°	0,446			
Toluène.....	20°-100°	0,435			
Xylène $\left\{ \begin{array}{l} \text{méta.....} \\ \text{para.....} \end{array} \right.$	0°	0,383			
	0°	0,383			
Cyclohexane.....	20°-90°				1,077
Alcool méthylique...	0°	0,563	100°-223°	0,458	
	10°	0,587			
	40°	0,612			
Alcool éthylique....	-20°	0,506	114°-222°	0,453	1,14 (à 80°)
	0°	0,540			
	20°	0,574			
	40°	0,607			
Acétone.....	0°	0,506	130°-230°	0,412	
	60°	0,554			
Oxyde d'éthyle (éther ordinaire).....	0°	0,523	100°-200°	0,480	1,09 (à 35°)
	30°	0,547	200°-300°	0,533	1,05 (50°-350°)

*Chaleur d'échauffement des gaz.* — Voici d'après M. Le Chatelier <sup>(1)</sup> les quantités de chaleur à fournir à divers gaz pour les amener de la température initiale absolue  $T_0$  à la température finale  $T$ . Ces chaleurs d'échauffement sont exprimées en grandes calories par molécule-gramme.

I. — *Pressions constantes.*

$$\text{N}^2, \text{O}^2, \text{H}^2, \text{CO} \dots\dots Q = 6,5 \frac{T - T_0}{10^3} + 0,6 \frac{T^2 - T_0^2}{10^6}$$

$$\text{H}^2\text{O (vapeur)} \dots\dots Q = 6,5 \frac{T - T_0}{10^3} + 2,9 \frac{T^2 - T_0^2}{10^6}$$

$$\text{CO}^2 \dots\dots\dots Q = 6,5 \frac{T - T_0}{10^3} + 3,7 \frac{T^2 - T_0^2}{10^6}$$

II. — *Volumes constants.*

$$\text{N}^2, \text{O}^2, \text{H}^2, \text{CO} \dots\dots Q = 4,5 \frac{T - T_0}{10^3} + 0,6 \frac{T^2 - T_0^2}{10^6}$$

$$\text{H}^2\text{O (vapeur)} \dots\dots Q = 4,5 \frac{T - T_0}{10^3} + 2,9 \frac{T^2 - T_0^2}{10^6}$$

$$\text{CO}^2 \dots\dots\dots Q = 4,5 \frac{T - T_0}{10^3} + 3,7 \frac{T^2 - T_0^2}{10^6}$$

Ces formules permettent de calculer par exemple la température à laquelle se trouvent portés les gaz provenant de la combustion d'un mélange carburant.

Si l'on met la chaleur totale d'échauffement d'un gaz sous la forme

$$Q = a(T - T_0) + b(T^2 - T_0^2),$$

sa chaleur spécifique moyenne a pour expression

$$\frac{Q}{T - T_0} = a + b(T + T_0)$$

et sa chaleur spécifique vraie

$$\frac{dQ}{dT} = a + 2bT.$$

<sup>(1)</sup> LE CHATELIER, *Le Chauffage industriel*, p. 145.

Calcul pour un mélange de gaz du rapport  $\gamma = \frac{C}{c}$  des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants. — Soient  $m_1, m_2, m_3$  les masses respectives de trois gaz parfaits  $G_1, G_2, G_3$ , par exemple, dont  $C_1, C_2, C_3, c_1, c_2, c_3$  sont les chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.

Si  $C$  et  $c$  représentent les chaleurs spécifiques du mélange des trois gaz

$$C = \frac{m_1 C_1 + m_2 C_2 + m_3 C_3}{m_1 + m_2 + m_3},$$

$$c = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3}{m_1 + m_2 + m_3};$$

on en déduit pour le rapport  $\frac{C}{c}$

$$(I) \quad \gamma = \frac{C}{c} = \frac{m_1 C_1 + m_2 C_2 + m_3 C_3}{m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3}.$$

Or, pour l'un quelconque des gaz  $G_i$ ,

$$\frac{C_i}{c_i} = \gamma_i, \quad C_i - c_i = \frac{R}{JM_i};$$

$R$  étant la constante des gaz parfaits,  $M_i$  la masse moléculaire du gaz  $G_i$  et  $J$  l'équivalent mécanique de la calorie.

Des deux relations précédentes, on tire :

$$C_i = \frac{R}{J} \frac{\gamma_i}{M_i(\gamma_i - 1)}, \quad c_i = \frac{R}{J} \frac{1}{M_i(\gamma_i - 1)},$$

valeurs qui, portées dans l'équation (I), donnent :

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{m_i \gamma_i}{M_i(\gamma_i - 1)}}{\sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{M_i(\gamma_i - 1)}}$$

$\gamma$  intervient dans l'expression du travail  $\bar{e}_c$  dépensé dans la compression adiabatique d'un gaz. Si  $p_0$  et  $v_0$  sont respec-

tivement la pression et le volume initiaux et  $\rho$  la compression volumétrique :

$$\bar{c}_c = \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1} [\rho^{\gamma-1} - 1].$$

Dans le cas des mélanges d'air avec un certain nombre de vapeurs combustibles, les valeurs de  $\gamma$  sont données page 157.

#### Chaleur latente de vaporisation.

On appelle chaleur latente de vaporisation d'un liquide, à la température  $t^0$ , la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du corps pour l'amener à l'état de vapeur saturante à cette même température.

Il résulte de la formule de Clapeyron, qu'à la température absolue  $T = t + 273$ , la chaleur latente de vaporisation a pour valeur :

$$(I) \quad L = \frac{T}{J} (u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

Dans cette formule,  $J$  est l'équivalent mécanique de la calorie,  $\frac{dp}{dt}$  la variation de la pression maxima pour une variation de température de 1° C. au voisinage de  $t^0$ ,  $u'$  et  $u$  les volumes spécifiques respectifs de la vapeur et du liquide à la température  $t^0$  et sous la pression  $p$ .

$L$  est la somme de deux parties : la première  $L_c$  dépensée dans le travail extérieur de dilatation de la substance et qui a pour expression

$$L_c = \frac{p(u' - u)}{J},$$

et la seconde  $L_i$  qui correspond au travail intérieur de séparation des molécules.

Dans les deux premières colonnes du Tableau XI figurent les valeurs de  $L$  et de  $L_i$  (en calories-gramme pour un gramme de substance) relatives à un certain nombre de corps à leur *température d'ébullition normale*.

TABLEAU XI.

Substances.	L.	L <sub>p</sub> .	m.	Chute de température du mélange due à la chaleur latente de vaporisation. °
Pentane .....	85	76,9	15,31	20,3
Hexane .....	81,8	73,5	15,23	19,5
Heptane .....	74	67	15,16	17,8
Octane .....	71,1	64,7	15,11	17,2
Décane .....	60,1		15,05	14,6
Benzène .....	94,9	86,1	13,2	27,2
Toluène .....	87,4		13,4	24
Xylène {	ortho.....	82,5	13,6	22,6
	méta.....	81,3	13,6	
	para.....	81	13,6	
Cyclohexane.....	85	76,8	14,8	21,6
Méthylcyclohexane...	76		14,8	19
Alcool méthylique....	262		6,44	121
Alcool éthylique.....	206	191,3	8,95	76
Oxyde d'éthyle (éther ordinaire) .....	91,3	83,2	11,14	28,4
Acétone .....	124		12,9	33,9

\* La chaleur latente moléculaire de vaporisation, à une pression donnée  $p$ , est, pour les corps d'une même série homologue, proportionnelle à leur température absolue d'ébullition

$$\frac{ML}{T} = K.$$

C'est la loi de Trouton. Sous la pression normale,  $K$  est compris entre 20 et 21 pour les hydrocarbures,  $K$  est voisin de 26 pour les alcools.

La formule (I) montre que  $L$  est fonction de  $t$ .  $L$  diminue quand la température s'élève. Ainsi pour l'alcool à  $t = 0$ ,  $L = 236,5$ ; à  $t = 78^\circ$ ,  $L = 206$ .

Pour l'éther, l'acétone et le benzène,  $L$  peut se calculer

au moyen des formules suivantes dues à Regnault et qui mettent en évidence la décroissance de  $L$  lorsque la température augmente,

$$\text{Ether..... } L = 94,0 - 0,07901 t - 0,0008514 t^2$$

$$\text{Acétone..... } L = 140,5 - 0,13999 t - 0,0009125 t^2$$

$$\text{Benzène..... } L = 109,0 - 0,13550 t - 0,0008515 t^2$$

Ariès <sup>(1)</sup> a donné pour quelques carbures acycliques saturés l'expression de la chaleur latente de vaporisation  $L$  à la température absolue  $T$  en fonction de la température réduite  $\tau$  ( $\tau = \frac{T}{T_c}$ ,  $T_c$  étant la température critique absolue du liquide considéré).

$$\text{Pentane..... } L = 1 + \frac{1 - \tau}{4,6\tau^2 + 0,40} \quad T_c = 470,2$$

$$\text{Hexane..... } L = 1 + \frac{(1 - \tau)(0,90 - \tau)}{1,5(1 - \tau)^2 + 0,525} \quad T_c = 507,8$$

$$\text{Heptane..... } L = 1 + \frac{(1 - \tau)(0,84 - \tau)}{1,17(1 - \tau)^2 + 0,63} \quad T_c = 539,9$$

$$\text{Octane..... } L = 1 + \frac{(1 - \tau)(0,80 - \tau)}{2,25(1 - \tau)^2 + 0,65} \quad T_c = 569,2$$

$L_i$  est aussi, en général, une fonction décroissante de  $t$ .

*Remarque.* — 1° Les expériences faites avec la bombe calorimétrique donnent les pouvoirs calorifiques à partir de l'état liquide. Aussi dans les moteurs à explosion, où le combustible arrive vaporisé dans les cylindres, ce n'est pas  $P_v$  qu'il faut considérer mais la quantité  $P + L_i$  <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> ARIÈS, *Application à huit substances différentes de la formule qui exprime la chaleur de vaporisation d'un liquide* (C. R. Acad. Sc., t. 168, p. 446).

<sup>(2)</sup> Supposons que le liquide ne soit pas entièrement vaporisé; pour la masse unité le terme correctif qu'il convient d'ajouter à  $P_v$  est de la forme  $u L_i + (1 - u) AS$  où  $u$  désigne la fraction vaporisée,  $A$  la constante capillaire du corps et  $S$  la surface des gouttes qui constituent le brouillard.

Cette correction est un peu inférieure à 1 pour 100 pour les carbures, elle est de 3 pour 100 pour l'alcool et dans ce dernier cas elle n'est pas négligeable puisque P. est souvent connu avec une approximation de  $\frac{1}{200}$ .

2° Dans la troisième colonne du tableau XI,  $m$  représente la masse d'air exactement nécessaire pour brûler 1<sup>re</sup> de combustible. Cette quantité  $m$  intervient dans le calcul des abaissements de température que subit le mélange air-combustible dans le carburateur.

3° Lors de la vaporisation à l'intérieur du carburateur, le combustible est à une température inférieure à la température ambiante; la chaleur latente de vaporisation qu'il faut considérer est supérieure à la valeur, indiquée dans la première colonne du tableau; les abaissements de température donnés dans ce dernier ne sont donc que des limites inférieures.

4° La chute de température est en général d'autant plus élevée que L est plus grand; il en résulte que dans le cas du benzène, par exemple, la charge admise dans le cylindre est plus grande que celle qui correspond à un carbure acyclique. Ceci suffit généralement à compenser, au moins partiellement, la moins-value d'énergie interne (pouvoir calorifique) du benzène par rapport à ces carbures.

#### ÉTUDE THERMIQUE DU SYSTÈME LIQUIDE-VAPEUR.

Considérons, dans un espace fermé, un liquide en présence de sa vapeur, la masse totale étant l'unité, et désignons par  $x$  la masse de la vapeur à la température absolue T. Nous allons étudier comment  $x$  varie lorsque le volume de l'enceinte et la température varient simultanément de façon que la vapeur reste exactement saturante, la transformation étant supposée *adiabatique*.

La masse de vapeur étant  $x$ , l'entropie S du système a

pour valeur :

$$(II) \quad S = A + C \log_n T + \frac{Lx}{T} \quad (1)$$

où A est une constante, L la chaleur latente de vaporisation à la température T, et C la chaleur spécifique du liquide.

Le système évoluant *adiabatiquement*, S demeure invariable; il en résulte qu'à chaque instant, nous avons, G désignant une constante :

$$(III) \quad G = C \log_n T + \frac{Lx}{T};$$

(1) Quand la température de l'unité de masse d'un liquide de chaleur spécifique C s'élève de  $dT$ , la variation d'entropie est :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C dT}{T}.$$

Si le liquide passe de  $T_0$  à T, la variation devient :

$$(1) \quad \Delta S_1 = C \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = C \log_n \frac{T}{T_0}.$$

De plus, si une fraction  $x$  de la masse se transforme en vapeur saturante, à cette même température T, l'entropie augmente d'une quantité  $\Delta S_2$  telle que :

$$(2) \quad \Delta S_2 = \frac{Lx}{T}.$$

Il résulte des formules (1) et (2) que la différence des entropies du système, relatives à l'état final et à l'état initial, a pour valeur :

$$S - S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \log_n \frac{T}{T_0} + \frac{Lx}{T},$$

ce qui peut s'écrire

$$S = S_0 - C \log_n T_0 + C \log_n T + \frac{Lx}{T} = A + C \log T + \frac{Lx}{T},$$

A étant une constante.

on en déduit :

$$(IV) \quad x = \frac{1}{L} [GT - CT \log_n T],$$

G se calcule à partir de la formule (III) lorsque l'on connaît les conditions initiales  $x_0$ ,  $T_0$ .

Cherchons le maximum  $x_m$  de  $x$ ; celui-ci est atteint lorsque

$$(V) \quad \frac{dx}{dT} = 0.$$

Or, la dérivée de (IV) par rapport à T donne :

$$(VI) \quad G = x \frac{dL}{dT} + L \frac{dx}{dT} + C \log_n T + C;$$

en éliminant alors G entre (III) ET (IV) et en tenant compte de (V), il vient :

$$(VII) \quad x_m = \frac{CT}{L - T \frac{dL}{dT}}.$$

APPLICATIONS DES FORMULES (IV) ET (VII). — 1<sup>o</sup> Cas de l'eau :

$$L = 800 - 0,705T, \quad C = 1,$$

$$x_m = \frac{T}{800}.$$

Les conditions initiales peuvent être choisies de telle façon que ce maximum existe.

Prenons

$$x_0 = 0,528507, \quad T_0 = 423.$$

Le tableau suivant <sup>(1)</sup> montre la grandeur et la marche de la condensation.

(1) BERTRAND, *Thermodynamique*, p. 236.

T.	x.
433.....	0,528507
428.....	0,528688
423.....	0,528750 (max.)
418.....	0,528687
413.....	0,528513
.....	.....
373.....	0,523013
323.....	0,506248
273.....	0,478621

$$G = 6,6746.$$

2° Cas du pétrole :

$$L = 82,4 - 0,0675 T,$$

$$C = 0,310 + 0,0007 T \quad (1),$$

$$x_m = \frac{0,31 T + 0,0007 T^2}{82,4};$$

$x_m > 0$  puisque T est essentiellement positif.

La valeur de  $x_m$  n'est acceptable que si  $x_m < 1$ , c'est-à-dire si

$$0,0007 T^2 + 0,31 T - 82,4 < 0,$$

inégalité qui n'est satisfaite que si  $T < 187$ .

Dans les conditions normales d'utilisation du pétrole, cette circonstance n'est jamais réalisée.  $x$  variera donc toujours dans le même sens.

Prenons par exemple  $x_0 = 0,25$ ,  $T_0 = 473$ ; on a le tableau suivant :

T.	x.
477,6.....	0,00
473.....	0,25
468.....	0,41
463.....	0,71
456.....	1,00

$$G = 3,97.$$

(1) Les valeurs de L et C sont empruntées au travail de M. Jean REY : *Diagramme entropique des pétroles* (C. R. Acad. Sc., t. 166, 1918, n° 9).

## CHAPITRE IV. COMBUSTION.



SOMMAIRE : Pouvoir calorifique. — Combustion des mélanges gazeux. — Limites d'inflammabilité. — Propagation de la combustion.

---

### Pouvoirs calorifiques

Un combustible étant une source d'énergie, un des facteurs les plus caractéristiques de sa valeur est le nombre qui fait connaître la somme d'énergie qu'il peut fournir. De là, l'intérêt qui s'attache à la détermination précise de sa chaleur de combustion.

La quantité de chaleur dégagée dans l'oxydation complète d'une substance dépend des conditions dans lesquelles s'effectue la combustion et de l'état physique dans lequel les produits de la réaction sont éliminés. C'est pour cette raison que l'on a été amené à envisager divers pouvoirs calorifiques savoir :

1<sup>o</sup> *Pouvoir calorifique supérieur à volume constant.* — C'est la quantité de chaleur  $P_v$  dégagée, à volume constant, par la combustion complète d'une masse déterminée de combustible, les corps réagissant étant pris à 0° et les produits de la réaction ramenés à 0° (eau condensée).

2<sup>o</sup> *Pouvoir calorifique supérieur à pression constante.* — C'est la quantité de chaleur  $P_p$  dégagée, sous la pression atmosphérique, par la combustion complète d'une masse déterminée de combustible, les corps réagissant étant pris à 0° et les produits de la réaction ramenés à 0° (eau condensée).

3° *Pouvoir calorifique inférieur.* — C'est la quantité de chaleur  $P_i$  dégagée par la combustion complète d'une masse déterminée de combustible, à la pression atmosphérique, les corps réagissant étant pris à 0° et les produits de la réaction ramenés à 0°, l'eau produite dans la réaction étant supposée rester à l'état de vapeur.

4° *Pouvoir calorifique industriel.* — C'est la quantité de chaleur  $P_n$  dégagée par la combustion complète d'une masse déterminée de combustible, sans excès d'air, à la pression atmosphérique, les corps réagissant étant pris à 15° et les produits de la réaction ramenés à 100°, l'eau restant à l'état de vapeur.

Les unités couramment employées pour la mesure de ces quantités de chaleur sont :

a. La *grande calorie* qui est l'unité industrielle; c'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° C. la température de 1<sup>kg</sup> d'eau prise à 15°.

b. La *petite calorie* qui est rapportée à 1<sup>g</sup> au lieu de 1<sup>kg</sup>; c'est l'unité des physiiciens.

Comme unité de mesure les anglais utilisent la « british thermal unit » (BTU) qui équivaut à 0,252 grandes calories.

Les quatre pouvoirs calorifiques que nous venons de définir ne sont pas indépendants, il suffit d'en connaître un pour en déduire les autres si la composition chimique du combustible est connue.

#### RELATIONS ENTRE LES DIVERS POUVOIRS CALORIFIQUES.

*Relation entre le pouvoir calorifique supérieur à volume constant  $P_v$  et le pouvoir calorifique supérieur à pression constante  $P_p$ .* — Prenons comme état initial  $E_1$  le mélange, de volume  $V_0$ , constitué par le combustible et l'air à la température  $t$ , sous la pression  $p_0$ , et comme état final  $E_2$  le mélange formé par l'azote et les produits de la réaction, à la même

température  $t$ , sous le même volume  $V_0$ . La pression  $p$  du mélange dans l'état final est en général différente de  $p_0$ .

La quantité de chaleur dégagée par le passage du système, de l'état  $E_1$  à l'état  $E_2$ , est alors  $P_v$ .

Pour passer du même état initial au même état final, effectuons, à la pression constante  $p_0$ , la combustion dans une enceinte cylindrique rigide munie d'un piston. Lorsque les produits de la réaction, dont le volume est  $V$ , ont été ramenés à la température  $t$ , la quantité de chaleur dégagée est par définition  $P_p$ .

Soumettons le système, pour l'amener à occuper le volume  $V_0$ , à une compression ou à une détente isothermique selon que  $V$  est supérieur ou inférieur à  $V_0$ . Le système est alors dans l'état  $E_2$ . La dernière modification étant isothermique, il y a équivalence entre le travail dépensé et la quantité  $q$  de chaleur mise en jeu <sup>(1)</sup>;  $q$  a donc pour valeur

$$q = \frac{p_0(V - V_0)}{J}.$$

L'application du principe de l'état initial et de l'état final, aux deux transformations qui nous ont permis de passer successivement de  $E_1$  à  $E_2$ , nous conduit à l'égalité

$$P_v = P_p + \frac{p_0(V - V_0)}{J}.$$

Si  $p_0$  est la pression atmosphérique ( $p_0 = 10330^{\text{kg}}$  par mètre carré) et si  $n_1$  et  $n_2$  désignent les nombres respectifs des volumes moléculaires occupés par les gaz dans l'état initial et dans l'état final on a :

$$V_0 = n_1 \times 0^{\text{m}^3}, 0224,$$

$$V = n_2 \times 0^{\text{m}^3}, 0224,$$

$$q = \frac{p_0(V - V_0)}{J} = \frac{10330 \times 0,0224}{426} (n_1 - n_2) = 0,54(n_1 - n_2),$$

---

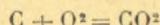
(1) On suppose que les produits de la réaction se comportent comme des gaz parfaits.

et par suite

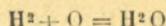
$$(1) \quad P_v = P_p + 0,54(n_2 - n_1).$$

Les éléments fondamentaux des combustibles liquides (hydrocarbures, alcools) sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Si le volume occupé par la substance est considéré comme négligeable devant le volume des gaz, la réaction



ne donne lieu ni à augmentation ni à diminution de volume, tandis que la formule



montre que, si l'eau produite est condensée, il se produit, par gramme d'hydrogène du corps considéré, une contraction d'un quart de volume moléculaire.

Si donc H est la teneur pour 100 du combustible liquide en hydrogène et O sa teneur pour 100 en oxygène, la quantité d'hydrogène non brûlé par l'oxygène de la substance, et par suite à oxyder par l'air, sera par kilogramme de combustible

$$10 \left( H - \frac{O}{8} \right),$$

puisque 1<sup>g</sup> d'hydrogène se combine à 8<sup>g</sup> d'oxygène.

La contraction totale exprimée en volume moléculaire est alors

$$n_2 - n_1 = -\frac{10}{4} \left( H - \frac{O}{8} \right);$$

il en résulte que

$$P_p = P_v + \frac{0,54 \times 10}{4} \left( H - \frac{O}{8} \right) = P_v + 1,35 \left( H - \frac{O}{8} \right).$$

On en déduit :

1° Pour un carbure acyclique saturé  $C^sH^{2s+2}$ ,

$$P_p = P_v + \frac{135(s+1)}{7s+1};$$

2° Pour un carbure aromatique  $C^sH^{2s-6}$ ,

$$P_p = P_v + \frac{135(s-3)}{7s-3};$$

3° Pour un carbure cyclique saturé  $C^sH^{2s}$ ,

$$P_p = P_v + \frac{135}{7};$$

4° Pour l'alcool éthylique,

$$P_p = P_v + 11,7.$$

*Relation entre le pouvoir calorifique supérieur à pression constante  $P_p$  et le pouvoir calorifique inférieur  $P_v$ .* — Dans un premier cycle, provoquons l'oxydation complète de 1<sup>kg</sup> de combustible en nous plaçant dans les conditions exigées par la définition du pouvoir calorifique inférieur; la quantité de chaleur recueillie est  $P_v$ .

Dans un second cycle, effectuons d'abord la combustion, à pression constante, de 1<sup>kg</sup> de la substance, l'eau étant condensée et les produits de la réaction étant amenés à 0°, la quantité de chaleur reçue est  $P_p$ . Vaporisons ensuite l'eau à cette même température. Du fait que, à 1<sup>g</sup> d'hydrogène correspond 9<sup>g</sup> d'eau, il résulte que la masse d'eau formée pendant la combustion est 90 H, si H désigne la teneur pour 100 en hydrogène du combustible, la quantité de chaleur qu'il faut alors fournir pour vaporiser cette eau est donnée par la formule

$$q = 0,597 \times 90 H = 54 H;$$

0,597 représentant la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 0°.

L'application à ces deux cycles du principe de l'état

initial et de l'état final conduit à la relation

$$(II) \quad P_i = P_p - 54 H.$$

Pour un carbure acyclique saturé  $C^s H^{2s+2}$ ,

$$P_i = P_p - \frac{5400 \times (s+1)}{7s+1};$$

pour un carbure aromatique  $C^s H^{2s-6}$ ,

$$P_i = P_p - \frac{5400 \times (s-3)}{7s-3};$$

pour un carbure cyclique saturé  $C^s H^{2s}$ ,

$$P_i = P_p - \frac{5400}{7}.$$

*Relation entre le pouvoir calorifique inférieur  $P_i$  et le pouvoir calorifique industriel  $P_n$ .* — Pour passer du pouvoir calorifique inférieur au pouvoir calorifique industriel, il suffit de retrancher de  $P_i$  la quantité de chaleur nécessaire pour élever de  $15^\circ$  à  $100^\circ$  la température des produits de la combustion.

Ceci suppose que les atomes conservent leur capacité calorifique dans les combinaisons.

*Variation du pouvoir calorifique avec la température.* — Prenons les substances qui participent à la réaction à  $t^0$  et effectuons la combinaison sous pression constante, par exemple. Les produits de la combustion étant ramenés à  $t^0$ , nous recueillons une quantité de chaleur  $P'_p$ . Amenons maintenant ces produits de  $t^0$  à  $t'^0$ ; si  $C$  est leur capacité calorifique, nous devons fournir  $C(t' - t)$ .

Reprenons les substances initiales à  $t^0$  et élevons leur température de  $t^0$  à  $t'^0$ , il faut leur fournir, si  $c$  est leur capacité calorifique,  $c(t' - t)$ . Provoquons leur combinaison sous pression constante; les produits de la réaction étant ramenés à  $t'^0$ , nous recevons une quantité de chaleur  $P''_p$ .

D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on

doit avoir :

$$P'_p - C(t' - t) = P''_p + c(t' - t),$$

d'où l'on tire

$$(III) \quad P''_p = P'_p - (C - c)(t' - t).$$

Si la capacité calorifique des composés est égale à la somme des capacités calorifiques des composants (loi de Kopp)

$$C = c,$$

il en résulte alors que

$$P''_p = P'_p.$$

Lorsque  $C$  et  $c$  ne sont pas des constantes mais dépendent de la température, il faut, dans la relation (III), remplacer  $(C - c)(t' - t)$  par  $\int_t^{t'} (C - c) dt$ .

Les relations que nous avons établies montrent que les divers pouvoirs calorifiques peuvent se calculer à partir de l'un d'entre eux, par exemple, à partir du pouvoir calorifique supérieur à volume constant.

*Détermination du pouvoir calorifique supérieur à volume constant.* — En principe, la méthode revient à faire brûler le combustible dans une enceinte fermée à paroi très résistante; la chaleur dégagée par la réaction sert à élever la température d'un système auxiliaire de capacité calorifique connue. De l'élévation de température, on déduit la quantité de chaleur dégagée pendant la combustion.

Pour que la réaction soit complète, un excès d'oxygène est indispensable; aussi opère-t-on en présence d'oxygène sous pression.

Nous ne décrirons comme appareils que la bombe calorimétrique de Berthelot modifiée par M. Malher <sup>(1)</sup> et la bombe calorimétrique thermo-électrique de M. Féry.

---

<sup>(1)</sup> *Études sur les combustibles solides, liquides et gazeux*, par P. MALHER (Ch. Béranger, éditeur).

OBUS CALORIMÉTRIQUE DE P. MALHER. — L'appareil se compose essentiellement d'un obus B, d'un calorimètre C, d'une enveloppe isolante et d'un agitateur *m* (fig. 29).

L'obus, en acier supérieur doux forgé, a une capacité de 654<sup>cm</sup><sup>3</sup> environ.

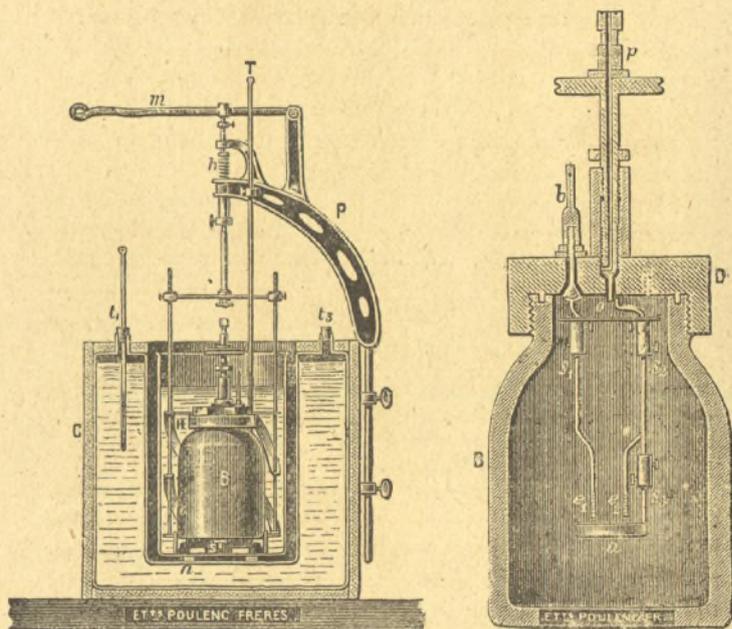


Fig. 29.

Fig. 30.

Les parois de la chambre de combustion ont 8<sup>mm</sup> d'épaisseur.

L'obus est nickelé extérieurement. Intérieurement, il est préservé par une couche d'émail blanc contre l'action corrosive et oxydante de la combustion.

L'obturation de l'obus se fait par un bouchon en fer à vis venant serrer une bague de plomb enchâssée dans une rainure circulaire. Le bouchon porte un robinet à vis conique

dit *robinet pointeau*, qui sert à l'introduction de l'oxygène. Une électrode bien isolée, et prolongée à l'intérieur par une tige de platine ou d'acier, traverse le bouchon.

Une autre tige métallique, également fixée au bouchon, soutient la capsule plate où l'on place le combustible à essayer (*fig. 30*).

On enflamme celui-ci en le mettant en contact avec une petite spirale en fil de fer qu'un courant électrique brûle au moment voulu, et qui joue ainsi le rôle d'amorce (voltage 10 à 12 volts, intensité 2 ampères).

Un agitateur hélicoïdal, commandé par une combinaison cinématique dite *mouvement de drille h*, permet d'uniformiser la température à l'intérieur du calorimètre. Un manomètre est fixé sur un socle de fonte sur lequel se trouve également un robinet pointeau permettant d'introduire facilement l'oxygène sous pression dans l'obus.

La pression convenable, pour la combustion de 1<sup>re</sup> de combustible, est de 25 atmosphères au plus.

*Mode opératoire* (Cas des liquides). — On pèse 1<sup>re</sup> de la substance à essayer directement dans la petite capsule pour les combustibles comme le goudron et les huiles lourdes, tandis que s'il s'agit de liquides ayant à la température ordinaire une tension de vapeur appréciable (essence), il faut peser l'échantillon dans une coupelle profonde en laiton, préalablement tarée et recouverte d'une membrane légère en cellulose. On ajuste à l'électrode et au support de la capsule un petit morceau de fil de fer en forme de torsade d'un poids connu qui sert d'amorce. On introduit le tout dans l'obus en ayant soin de percer le disque de cellulose d'un trou d'épingle pour éviter que la pression ne l'enfonce dans la coupelle et ne l'empêche de s'enflammer <sup>(1)</sup>, on serre ensuite fortement à l'aide d'une clef à 6 pans le bouchon de la chambre de combustion que l'on saisit à cet effet entre les mâchoires d'un étau.

---

(1) Pouvoir calorifique de la cellulose : 4000 calories environ.

On met le robinet pointeau de l'obus en communication avec le raccord du tube du manomètre, en ayant soin de fermer le robinet pointeau qui est sur le socle du manomètre. On ouvre ensuite le robinet du récipient d'oxygène et très doucement celui du manomètre jusqu'à ce que l'aiguille marque 25 atmosphères. Après avoir fermé le robinet du tube d'oxygène, on ferme aussi très exactement le robinet du manomètre ainsi que celui de l'obus et l'on détache le tube qui faisait communiquer le manomètre avec le tube d'oxygène.

L'obus ainsi préparé est placé dans le calorimètre. On y dispose le thermomètre et l'agitateur. Le mécanisme de celui-ci permet de régler sa course de façon à éviter la rupture du thermomètre. On verse l'eau qui a été préalablement jaugée dans une carafe de 2<sup>l</sup>,200. On agite quelques minutes le liquide, pour que l'ensemble du système se mette en équilibre de température, et l'on commence l'observation.

L'expérimentateur note la température de minute en minute pendant quatre ou cinq minutes, de façon à fixer la loi que suit le thermomètre avant l'inflammation. Puis, il met le feu en approchant de l'obus les électrodes d'une pile ou d'un accumulateur; l'une d'elles est connectée à la borne isolée; la seconde est simplement appliquée en un point quelconque du robinet.

L'inflammation a lieu aussitôt; la combustion est presque instantanée, mais la transmission de la chaleur à l'eau du calorimètre prend quelques minutes.

On inscrit la température une demi-minute après la mise en feu, puis à la fin de la minute d'inflammation. On continue les observations thermométriques de minute en minute, jusqu'au moment où le thermomètre commence à descendre régulièrement. C'est le maximum.

On continue l'observation encore pendant cinq minutes, de façon à fixer la loi suivie par le thermomètre après le maximum.

On a alors les éléments principaux du calcul et en particu-

lier de l'unique correction qu'il est convenable de faire, dans les circonstances de l'opération. C'est la correction due à la perte de chaleur que le calorimètre a éprouvée avant d'arriver à la température du maximum. Encore cette correction est-elle minime, vu la rapidité de l'expérience et la masse d'eau considérable introduite dans le calorimètre.

Cette correction s'effectue par une règle simple, vraie dans d'assez larges limites, même lorsque l'on fait varier de plusieurs centaines de grammes l'équivalent en eau total du système. Voici cette règle :

1° La loi de décroissance de température, observée à la suite du maximum, représente la perte de chaleur du calorimètre avant le maximum, et pour une minute considérée, à la condition que la température moyenne de cette minute ne diffère pas de plus de 1° de la température maximum ;

2° Si la température de la période considérée diffère de plus de 1° mais de moins de 2° de la température du maximum, le chiffre qui représente la loi de décroissance au moment du maximum, diminué de 0,005, donne encore la correction cherchée.

Les deux remarques précédentes suffisent dans tous les cas. On conviendra d'ailleurs, et sans altérer la précision de l'expérience, que la variation de chaleur éprouvée pendant la première moitié de la minute où a eu lieu l'inflammation peut se corriger au moyen de la loi de variation constatée avant le point pris comme maximum.

Pendant toute la durée de l'observation, l'expérimentateur doit avoir soin de faire fonctionner régulièrement l'agitateur.

Lorsque l'observation est terminée, on ouvre d'abord le robinet pointeau puis l'obus lui-même.

On lave l'intérieur de l'obus avec un peu d'eau distillée, de façon à réunir le liquide acide formé pendant l'explosion. La proportion d'acide entraîné par l'oxygène au moment de l'ouverture du robinet est, du reste, négligeable.

On dose volumétriquement l'acide azotique formé au moyen d'une dissolution de potasse titrée.

Tous ces points acquis, il est aisé de calculer le pouvoir calorifique  $P_v$ .

Posons :

$\Delta$ , la différence de température observée;

$\alpha$ , la correction du refroidissement;

$P$ , le poids de l'eau du calorimètre;

$P'$ , l'équivalent en eau de l'obus et des accessoires;

$p$ , le poids de l'acide azotique ( $AzO^3H$  constaté);

$p'$ , le poids de la spirale de fer :  $0^{cal}$ , 23 est la chaleur de formation de 1<sup>g</sup> d'acide azotique dilué;  $1^{cal}$ , 6 est la chaleur de combustion de 1<sup>g</sup> de fer.

On aura :

$$P_v = (\Delta + \alpha)(P + P') - (0,23p + 1,6p').$$

S'il s'agit d'un combustible contenant du soufre, cette formule est incomplète; si  $p''$  est la masse de l'acide sulfurique formé et qu'on peut déterminer par dosage, la relation qui fait connaître  $P$  devient :

$$P_v = (\Delta + \alpha)(P + P') - (0,23p + 1,6p' + 0,73p''),$$

0,73 est la chaleur de formation de 1<sup>g</sup> d'acide sulfurique dilué.

L'équivalent  $P'$  en eau de l'obus et de ses accessoires se calcule en brûlant dans l'obus un poids déterminé, 1<sup>g</sup> par exemple, d'un produit pur, naphthaline ou sucre de canne et de pouvoir calorifique connu.

L'opération dure 45 minutes et l'on peut atteindre sans difficulté une précision de l'ordre de  $\frac{1}{2000}$ .

*Remarque.* — Dans le cas de corps très volatils, si l'on veut éviter, soit une vaporisation préalable partielle dans la bombe, soit une oxydation commençant par l'action chi-

mique de l'oxygène comprimé, circonstances qui tendent à fausser les mesures calorimétriques, on peut avoir recours à l'artifice indiqué par Berthelot et Delépine <sup>(1)</sup>.

Le procédé consiste à enfermer le liquide dans une ampoule de verre que l'on fait éclater par l'application d'une petite quantité de coton-poudre très rigoureusement pesée et dont la valeur calorimétrique est exactement connue.

A cet effet une ampoule de verre, qui ne doit pas être trop mince, est pesée, puis remplie aussi exactement que possible (sauf sa pointe) avec le liquide volatil; on la scelle à la lampe et l'on détermine le poids du liquide intérieur : la quantité en sera voisine de 1<sup>g</sup> pour la plupart des corps mis en expérience.

On met l'ampoule en place dans la bombe, au fond d'une petite capsule de platine et l'on dépose à côté une minime quantité (0<sup>g</sup>, 03 à 0<sup>g</sup>, 04) de camphre, exactement pesée, avec une mèche de coton-poudre (pesant 0<sup>g</sup>, 02 environ) <sup>(2)</sup>, cette mèche est en contact elle-même avec un fil de platine.

On ferme la bombe, on comprime l'oxygène, on place l'appareil dans le calorimètre et l'on étudie la marche du thermomètre.

Cela fait, on porte le fil de platine à l'incandescence à l'aide d'un courant électrique. On entend aussitôt l'explosion de l'ampoule et la combustion se produit au même moment comme à l'ordinaire.

Il est bon d'ailleurs de s'assurer, par un essai préalable fait à blanc, que l'ampoule scellée, ou sa pointe, ne sera pas écrasée par une pression de 25 atmosphères. De plus, on peut vérifier que cet essai ne donne lieu à aucune variation de poids, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune fuite. La pra-

<sup>(1)</sup> BERTHELOT et DELÉPINE, *Sur la chaleur de combustion des liquides très volatils* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, 1900, p. 289).

<sup>(2)</sup> Coton-poudre :  $[C^{24}H^{20}O^9(NO^2)^{11}]$ ;  $\Pi_p = 2518.10^3$ ;

Camphre :  $\Pi_p = 1414,7.10^3$ ,  $P_p = 9,307.10^3$ .

tique enseigne bien vite les dimensions à donner aux ampoules pour que ces conditions soient réalisées.

Pour éviter que l'ampoule ne soit projetée par accident hors du foyer de combustion, pendant les manipulations, ou bien au moment de l'incandescence du fil métallique, ce qui exposerait à une combustion incomplète, il est bon de fixer la pointe de l'ampoule par un petit crochet de platine lié à l'un des pôles de la pile.

BOMBE CALORIMÉTRIQUE THERMO-ÉLECTRIQUE A LECTURE DIRECTE, DE CH. FÉRY. — Cette bombe diffère du calorimètre à combustion de Berthelot par deux particularités importantes :

- 1<sup>o</sup> Suppression de la masse d'eau;
- 2<sup>o</sup> Absence de thermomètres.

C'est le métal lui-même qui sert de masse calorifique. Étant donnée, en effet, la faible chaleur spécifique des métaux, la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'environ 1<sup>g</sup> de combustible produit une élévation de température assez notable (20° à 35°) pour qu'on puisse la mesurer au moyen d'un phénomène thermo-électrique. L'appareil est disposé de façon que cette élévation de température soit proportionnelle au nombre de calories dégagées dans la combustion.

*Description de l'appareil.* — Dans un cylindre d'acier C (fig. 31) on peut introduire l'oxygène à 20<sup>kg</sup> par centimètre carré au moyen du pointeau F. Ce cylindre d'acier est revêtu extérieurement d'une chemise en cuivre rouge D ayant environ 4<sup>mm</sup> d'épaisseur. La conductibilité calorifique de ce métal est 6 ou 7 fois plus grande que celle de l'acier et l'on obtient ainsi une très grande régularité dans la mesure, par suite de l'égalisation rapide de la température dans cette masse métallique bonne conductrice; un revêtement intérieur en nickel protège efficacement l'acier contre l'oxydation, tout en conservant une conductibilité

suffisante au système. J est une petite coupelle recevant l'échantillon; E est un disque en constantan supportant la bombe au centre d'une enveloppe plus grande A en cuivre rouge servant d'enceinte protectrice et qui forme en outre

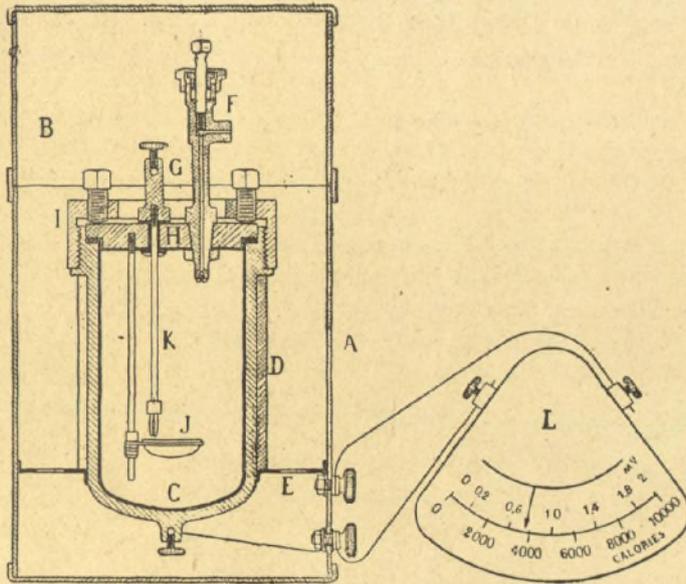


Fig. 31.

la soudure froide de l'élément thermo-électrique constitué par le disque en constantan.

L'inflammation s'obtient en faisant rougir un petit fil métallique fixé à la pince K et placé au-dessous de la coupelle, soit à l'aide d'un accumulateur ou plus commodément par l'emploi d'une petite magnéto.

Lorsqu'on produit l'inflammation de l'échantillon, la bombe s'échauffe très rapidement et sa température s'élève de 20° à 35°, suivant le pouvoir calorifique du combustible en essai.

Le point de soudure de la bombe sur le constantan devient donc le siège d'une force thermo-électrique. La soudure du disque sur l'enveloppe extérieure n'ayant pas le temps de s'échauffer devient la soudure froide du couple. Un courant circule donc dans le millivoltmètre L qui donne en millivolts la valeur de la force électromotrice thermo-électrique ainsi développée.

Les bornes G servent à amener les fils d'allumage.

*Mode d'emploi.* — Le liquide est pesé dans la coupelle même que l'on tare.

Le couvercle de la bombe peut s'enlever et se remettre très rapidement par un mécanisme analogue à la fermeture de la culasse de certains canons. A cet effet, avoir bien soin de buter à fond la bague portant les filets interrompus, de manière que ces derniers soient entièrement en prise.

Le joint est obtenu à l'aide d'une bague en fibre que l'on assouplit en la trempant dans l'eau pendant quelques minutes. Une fois le couvercle en place, serrer les vis à tête carrée, en commençant par serrer d'abord deux vis diamétralement opposées, puis deux autres un peu plus fort, puis les deux dernières, et finalement serrer énergiquement toutes les vis.

Le fil d'allumage, relié aux deux tiges verticales K, visibles sur la figure 31, doit être du fil de fer ou de maillechort de  $\frac{5}{100}$ , au maximum du  $\frac{4.0}{100}$ .

Puis on garnit la bombe en oxygène à 20 kg : cm<sup>2</sup> et l'on attend alors quelques minutes, de manière que l'équilibre de température soit bien obtenu. Relier la bombe au millivoltmètre. Il suffit alors de fermer pendant un temps très court le circuit d'allumage pour voir l'aiguille du millivoltmètre se déplacer et prendre une position maxima au bout de 1 minute et demie à 2 minutes. L'aiguille reste à peu près 15 secondes au maximum de déviation, ce qui permet de faire la lecture avec une grande exactitude, puis redescend lentement.

Il est inutile, au début de l'opération, de chercher à ramener l'appareil au zéro, le millivoltmètre ayant une

échelle proportionnelle, il suffit de prendre la différence des déviations entre le début et la fin pour avoir un nombre proportionnel au pouvoir calorifique cherché.

Pour refroidir la bombe lorsque l'on doit faire un grand nombre de mesures, il suffit de plonger les différentes parties de celle-ci dans l'eau courante. Cette manière d'opérer a de plus l'avantage d'enlever les traces d'acide azotique qui se déposent sur la paroi lors de la combustion. Avoir cependant soin de bien essuyer la bombe lorsqu'on veut faire une mesure, la vaporisation de l'eau changeant la constante de l'appareil.

La pression de l'oxygène doit être d'environ 20 kg : cm<sup>2</sup>, cependant cette pression peut varier facilement de  $\frac{1}{3}$  en plus ou en moins sans apporter de variation sensible dans la constante de l'appareil. Toutefois, si la pression de l'oxygène tombe trop bas, deux causes d'erreur peuvent en résulter :

1<sup>o</sup> La combustion étant trop lente et le temps mis pour arriver au maximum de déviation étant obtenu au bout d'un temps plus grand que dans les conditions normales, les pertes par conductibilité et par rayonnement peuvent prendre une importance trop grande ;

2<sup>o</sup> La combustion peut ne pas être complète.

Le poids de la pastille peut varier de 50 pour 100 sans que la constante de l'appareil varie d'une façon sensible, cependant pour des mesures très précises il est préférable de prendre un poids à peu près constant de matière.

*Remarque.* — Les pertes de chaleur proviennent :

1<sup>o</sup> De la conductibilité du disque de constantan, perte proportionnelle à la différence des températures des deux soudures ;

2<sup>o</sup> De la convection ;

3<sup>o</sup> Du rayonnement.

Par suite du dispositif adopté, la perte par conductibilité est assez grande pour qu'on puisse négliger les deux autres

causes de refroidissement. Comme la perte par conductibilité est proportionnelle à l'échauffement, elle n'a pour effet que de diminuer toutes les lectures sans changer les rapports. La conductibilité n'altère donc pas la proportionnalité des déviations aux quantités de chaleur. La durée d'une expérience est d'environ 15 minutes.

POUVOIRS CALORIFIQUES DE DIVERS CORPS.

TABLEAU XII.

$H_p$ , pouvoir calorifique supérieur à pression constante exprimé en calories-gramme par molécule-gramme du corps;

$P_p$ , pouvoir calorifique supérieur à pression constante;

$P_v$ , pouvoir calorifique supérieur à volume constant;

$P_B$ , pouvoir calorifique inférieur;

$P_n$ , pouvoir calorifique industriel.

Ces quatre derniers pouvoirs calorifiques sont exprimés en calories-gramme par gramme du corps.

Substances.	$H_p$ . 10 <sup>3</sup> .	$P_p$ . 10 <sup>3</sup> .	$P_v$ . 10 <sup>3</sup> .	$P_B$ . 10 <sup>3</sup> .	$P_n$ . 10 <sup>3</sup> .
Méthane.....	213,5	13,343	13,309	11,993	
Éthane.....	372,3	12,410	12,383	11,330	
Propane.....	528,4	12,009	11,984	11,078	
Butane.....	687,2	11,848	11,825	10,917	
Hexane.....	997,2	11,595	11,573	10,716	10,281
Heptane.....	1152,3	11,523	11,501	10,659	10,231
Benzène.....	776,9	9,960	9,950	9,545	9,208
Toluène.....	933,8	10,150	10,138	9,681	9,292
Xylène.....	1084,3	10,230	10,216	9,721	9,364
Cyclohexane.....	933,2	11,109	11,090	10,438	10,028
Alcool éthylique.....	325,7	7,080	7,068	6,376	6,093
Oxyde d'éthyle (éther ordinaire).....	651,7	8,806	8,792	8,077	7,746

POUVOIR CALORIFIQUE A PRESSION CONSTANTE DES CARBURES D'HYDROGÈNE. — *Formules de Thomsen.* — Suivant Thomsen, la chaleur de combustion moléculaire  $\Pi_p$  sous pression constante d'un carbure  $C^a H^{2b}$  de la série grasse peut se calculer par la relation

$$10^{-3} \Pi_p = 106,17a + 52,53b + 15,465\gamma + 43,922z + 0,580,$$

où  $\gamma$  est le nombre des liaisons doubles et  $z$  celui des liaisons triples. Pour l'hexane  $C^6 H^{14}$ ,

$$a = 6, \quad b = 7, \quad \gamma = z = 0;$$

on a donc

$$\Pi_p = 1005,10^3.$$

L'expérience donne 997, l'erreur est inférieure au  $\frac{1}{100}$ .

D'après le même auteur, pour les carbures cycliques  $C^a H^{2b}$  tels que le benzène, le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène, pris à l'état solide

$$10^{-3} \Pi_p = 104,3b + 49,09m + 105,47n,$$

le carbure contenant  $m$  liaisons simples et  $n$  liaisons doubles.

Dans le cas du benzène  $C^6 H^6$ ,

$$b = 3, \quad n = m = 3;$$

$$10^{-3} \Pi_p = 776,6,$$

nombre qui diffère extrêmement peu de celui donné dans le tableau précédent.

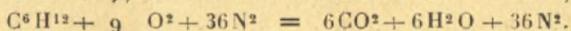
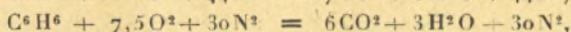
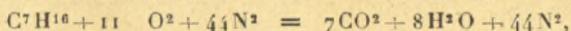
POUVOIR CALORIFIQUE DE LA CYLINDRÉE (1). — Un facteur important, au point de vue de la puissance d'un moteur à combustion interne, est le pouvoir calorifique de la cylindrée, c'est-à-dire la quantité de chaleur dégagée dans la combustion d'un volume déterminé,  $1^m$ , par

(1) Consulter SCHWERS, *L'emploi rationnel de divers combustibles liquides dans les moteurs à combustion interne.* — M. T. TIZARD et D. R. PYE, *The automobile Engineer*, t. II.

exemple, du mélange air et carburant prêt à brûler dans le cylindre. Il est donc intéressant de connaître cette valeur pour un certain nombre de carburants usuels (essence, alcool éthylique), le mélange combustible étant pris dans tous les cas, dans les mêmes conditions de température et de pression (15° C., 760<sup>mm</sup>), les proportions relatives des corps réagissants étant celles qui correspondent à la réaction chimique complète.

*Essences.* — Les essences pouvant, d'après leur origine, être particulièrement riches en carbures acycliques saturés, en carbures aromatiques ou en carbures cycliques saturés, nous calculerons le pouvoir calorifique de la cylindrée successivement pour l'heptane, le benzène et le cyclohexane.

Les réactions pour ces trois carbures sont, en supposant que l'air contient un volume d'azote égal à quatre fois celui de l'oxygène :



Il résulte de la première formule que 100<sup>g</sup> d'heptane exigent, pour brûler, 260 litres d'oxygène à 15°, ce qui correspond à environ 1300 litres d'air; le volume total du mélange est de 1322 litres, c'est-à-dire que chaque mètre cube contient

$$\frac{100}{1,322} = 75^g,6 \text{ d'heptane.}$$

Pour avoir la quantité de chaleur dégagée dans la combustion, nous partirons du pouvoir calorifique inférieur, auquel il faut ajouter, comme nous l'avons indiqué précédemment, la chaleur latente interne de vaporisation. Pour l'heptane (voir les tableaux XI et XII), la somme de ces deux quantités a pour valeur 10 726 grandes calories; le pouvoir calorifique  $Q_H$  de la cylindrée, correspondant à 1<sup>m³</sup> du mélange air heptane, est donc

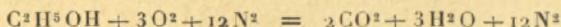
$$Q_H = 10,726 \times 75,6 = 811 \text{ grandes calories.}$$

$Q_B$  et  $Q_C$  étant les pouvoirs calorifiques de la cylindrée (mètre cube) relativement au benzène et au cyclohexane, on a

$$Q_B = 827 \text{ grandes calories,}$$

$$Q_C = 811 \quad \text{»}$$

*Alcool éthylique.* — Il résulte de la formule



que 46<sup>g</sup> d'alcool exigent, pour brûler, 354<sup>l</sup>, 4 d'air, le volume total du mélange carburant est de 376<sup>l</sup>, 8, chaque mètre cube contient alors 122<sup>g</sup> d'alcool, d'où le pouvoir calorifique  $Q_A$  de la cylindrée (mètre cube)

$$Q_A = (6,376 + 0,191) \times 122 = 802 \text{ grandes calories.}$$

Lorsque l'alcool est hydraté, le calcul du pouvoir calorifique de la cylindrée se fait également sans difficulté. A 50<sup>g</sup> d'un alcool hydraté à 95° (92 pour 100 en poids) correspondent 46<sup>g</sup> d'alcool absolu, le volume total  $v$  du mélange carburant est égal à 376<sup>l</sup>, 8, nombre trouvé dans le cas précédent augmenté de 5<sup>l</sup> environ, volume des 4<sup>g</sup> d'eau contenus dans les 50<sup>g</sup> d'alcool hydraté; on a donc  $v = 381$ , 8, chaque mètre cube contient alors 120<sup>g</sup>, 4 d'alcool hydraté et le pouvoir calorifique de la cylindrée est

$$Q'_A = 791 \text{ grandes calories.}$$

Pour un alcool hydraté à 90° (85,5 pour 100 en poids) on a

$$Q''_A = 781 \text{ grandes calories.}$$

Ainsi donc, lorsque la quantité d'eau varie de 0 à 15 pour 100, la valeur calorifique de la cylindrée ne diminue que de 4 pour 100, mais il est bien évident que pour produire un travail déterminé, il est nécessaire d'employer une quantité d'alcool d'autant plus grande que cet alcool est plus aqueux.

*Remarque.* — L'examen comparatif des valeurs  $Q_B$ ,  $Q_C$ ,  $Q_C$  et  $Q_A$  conduit à la conclusion suivante: Bien que le pouvoir

calorifique à volume constant soit environ 10 pour 100 plus faible pour les carbures aromatiques que pour les carbures cycliques saturés et soit pour l'alcool les  $\frac{2}{3}$  de celui du benzène, le pouvoir calorifique de la cylindrée est constant à moins de 2 pour 100 près pour les hydrocarbures considérés, l'écart n'étant que de l'ordre de 3 pour 100 pour l'alcool absolu.

#### Combustion des mélanges gazeux.

COMBUSTION INCOMPLÈTE. — *Équilibre chimique.* — Soit un système *homogène* renfermant les espèces de molécules  $A_1 A_2 A_3 \dots A_p, A'_1 A'_2 \dots A'_q$  capables d'agir les unes sur les autres *seulement* d'après la réaction



D'après la loi de l'action des masses, la vitesse  $v$  de transformation selon l'équation précédente dans le sens de gauche à droite, à un moment donné  $t$ , est

$$(II) \quad v = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_p^{n_p},$$

$k$  étant pour une température déterminée une constante que l'on peut appeler *le coefficient de vitesse* et  $C_1 C_2 \dots C_p$  les concentrations (nombre de molécules-gramme des constituants présentes dans l'unité de volume) respectives des molécules  $A_1 A_2 \dots A_p$  dans le mélange à l'instant considéré.

De même, on a pour la vitesse de transformation dans le sens de droite à gauche, à l'époque  $t$  envisagée, l'expression

$$(III) \quad v' = k' C'_1{}^{n'_1} C'_2{}^{n'_2} \dots C'_q{}^{n'_q},$$

$k'$  étant un nouveau coefficient de vitesse et  $C'_1 C'_2 \dots C'_q$  les concentrations respectives des molécules  $A'_1 A'_2 \dots A'_q$  dans le mélange.

La vitesse  $V$  avec laquelle le système se rapproche à l'ins-

tant  $t$  de l'équilibre est alors

$$(IV) \quad V = v - v' = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_p^{n_p} - k' C_1^{n'_1} C_2^{n'_2} \dots C_q^{n'_q}.$$

En particulier l'équilibre est atteint lorsque

$$V = v - v' = 0,$$

c'est-à-dire lorsque

$$(V) \quad \frac{k}{k'} = \chi = \frac{C_1^{n'_1} C_2^{n'_2} \dots C_q^{n'_q}}{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_p^{n_p}},$$

$\chi$  est ce qu'on appelle la *constante d'équilibre*.

Les lois de la thermodynamique permettent de prévoir comment  $\chi$  qui ne dépend que de la température absolue varie en fonction de T. Elles conduisent à la formule suivante due à van't Hoff :

$$(VI) \quad \frac{d \log \chi}{dT} = \frac{U}{RT^2},$$

où U est la chaleur de réaction mesurée à volume constant et R la constante des gaz parfaits exprimée en calories.

On en déduit par intégration

$$(VII) \quad \log \chi = -\frac{U}{RT} + \lambda,$$

si l'on suppose que U ne varie pas avec la température. Si U est fonction de T,

$$\log \chi = \frac{a}{T} + b \log T + cT + dT^2 + \dots$$

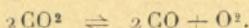
*Remarque.* — Dans le cas d'un mélange homogène gazeux, on a, en désignant par  $P_i$  la pression partielle du corps dont la concentration est  $C_i$ ,

$$P_i = RTC_i,$$

si l'on suppose que ces différents gaz sont des gaz parfaits. Il en résulte que

$$\chi = \frac{P_1^{n'_1} P_2^{n'_2} \dots P_q^{n'_q}}{P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_p^{n_p}} RT^{\sum n'_i - \sum n_i}.$$

*Application.* — 1<sup>o</sup> Dissociation de l'acide carbonique



L'équilibre est atteint à la température T lorsque les pressions partielles respectives  $P_{\text{CO}^2}$ ,  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{O}^2}$  de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène satisfont à la relation

$$(VIII) \quad \frac{(P_{\text{CO}})^2 (P_{\text{O}^2})}{(P_{\text{CO}^2})^2} = \chi_1 RT = K_1.$$

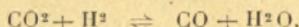
2<sup>o</sup> Dissociation de la vapeur d'eau



On a

$$(IX) \quad \frac{(P_{\text{H}^2})^2 (P_{\text{O}^2})}{(P_{\text{H}^2\text{O}})^2} = \chi_2 RT = K_2.$$

3<sup>o</sup> Cas de la réaction



Il vient comme condition d'équilibre

$$(X) \quad \frac{(P_{\text{CO}})(P_{\text{H}^2\text{O}})}{(P_{\text{CO}^2})(P_{\text{H}^2})} = \chi = K.$$

*Remarque.* — Supposons qu'à l'intérieur d'une même enceinte, les trois réactions précédentes puissent se produire simultanément, les équations (VIII), (IX) et (X) se réduisent à deux, car alors

$$K^2 = \frac{K_1}{K_2}.$$

Dans l'intervalle 2000<sup>o</sup> — 3000<sup>o</sup>, on a pour les log vulgaires de K et  $K_1$  :

$$(XI) \quad \left\{ \begin{array}{l} \log_a K = \alpha - \frac{\beta}{T}, \\ \log_a K_1 = \alpha_1 - \frac{\beta_1}{T} \end{array} \right.$$

avec

$$\alpha = \frac{0,432 T}{10^3} + 0,611,$$

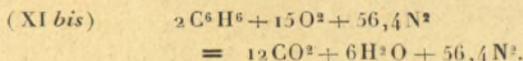
$$\frac{\rho}{T} = 1,08 - \frac{974}{T},$$

$$\alpha_1 = \frac{0,32 T}{10^3} + 8,603,$$

$$\frac{\beta_1}{T} = 0,84 + \frac{27381}{T}.$$

CALCUL DE LA TEMPÉRATURE MAXIMA ABSOLUE T DE COMBUSTION D'UN MÉLANGE GAZEUX. — Nous examinerons le cas d'un mélange d'air et de vapeur de benzène (1).

1° On néglige les phénomènes de dissociation. — A l'intérieur d'une enceinte imperméable à la chaleur, on fait brûler un mélange d'air et de vapeur de benzène, amené par compression adiabatique de la pression initiale  $\Pi_0 = 1$  (pression atmosphérique par exemple) à la pression finale  $\Pi_1 = 5$ , les proportions des divers corps étant celles qui correspondent à la réaction chimique complète :



La combustion étant terminée, nous admettrons que la quantité de chaleur qu'il faut enlever aux produits de la réaction pour les amener à 373° absolus, se compose de deux parties : la première  $Q_1$  qui est la chaleur de combustion (calculée à partir du pouvoir calorifique inférieur), la seconde  $Q_2 = \frac{C_c}{J}$  qui correspond à l'énergie (2) exprimée en calories, apportée au système lors de la compression initiale (p. 108). Dans le cas considéré actuellement, on a, en prenant

(1) TIZARD et PYE, *The automobile Engineer*, t. II, 1921.

(2) Dans le calcul de l'énergie de compression, on prend pour température initiale  $t = 100^\circ \text{C}$ .

pour le rapport des chaleurs spécifiques du mélange gazeux,  $\gamma = 1,375$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 1611,357 \text{ grandes calories.}$$

Si l'on se reporte alors au tableau de la page 106 qui fait connaître les chaleurs d'échauffement des gaz, l'équation donnant la température absolue maxima  $T$  de combustion est

$$1611,357 = \frac{T - 373}{10^3} \times 4,5(12 + 6 + 56,4) \\ + \frac{T^2 - 373^2}{10^6} [3,7 \times 12 + 2,9 \times 6 + 0,6 \times 56,4]$$

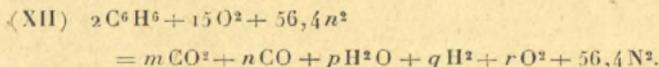
ou

$$95,64 T^2 + 334 800 T - 1 749 543 697 = 0$$

qui admet comme racine positive

$$T = 2871^\circ.$$

2° On tient compte des phénomènes de dissociation. — Les phénomènes de dissociation intervenant, nous admettons que les produits de la combustion ne peuvent être que  $\text{CO}^2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{H}^2$  et  $\text{O}^2$ , la réaction s'effectuant d'après le schéma suivant :



Dans cette formule figurent cinq inconnues  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ; les équations qui permettent de les déterminer sont : 1° les conditions obtenues en écrivant que les nombres respectifs d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont les mêmes dans les deux membres de (XII) et 2° que deux des relations (VIII), (IX) et (X) qui règlent l'équilibre à la température  $T$  de combustion entre les divers produits de la réaction sont satisfaits.

On obtient ainsi

$$m + n = 12,$$

$$2m + n + p + 2r = 30,$$

$$2p + 2q = 12,$$

$$\frac{(P_{CO})(P_{H^2O})}{(P_{CO^2})(P_{H^2})} = K_1,$$

$$\frac{(P_{CO})^2(P_{O^2})}{(P_{CO^2})^2} = K_1.$$

Transformons les deux dernières équations de façon à faire apparaître les inconnues. Si  $P$  est la pression d'explosion, il vient, en posant

$$X = m + n + p + q + r + 56,4,$$

et si l'on admet que l'ensemble se comporte comme un gaz parfait

$$(XIII) \quad P = \Pi_1 \frac{X}{2 + 15 + 56,4} \frac{T}{373} = \lambda XT = 1,826 \cdot 10^{-4} XT,$$

puisque  $\Pi_1 = 5$ .

Les pressions partielles des divers produits de la combustion sont alors :

$$P_{CO^2} = \frac{m}{X} P, \quad P_{CO} = \frac{n}{X} P, \quad P_{H^2O} = \frac{p}{X} P,$$

$$P_{H^2} = \frac{q}{X} P, \quad P_{O^2} = \frac{r}{X} P,$$

et les expressions relatives à la dissociation deviennent :

$$\frac{n^2 r}{m^2} = \frac{K_1 X}{P} = \frac{K_1}{\lambda T} = \mu,$$

$$\frac{np}{mq} = K.$$

Un calcul simple permet de mettre les équations, faisant

connaître les inconnues, sous la forme suivante :

$$(XIV) \left\{ \begin{array}{l} n = 12 - m, \\ p = \frac{6Km}{12 + (K-1)m}, \\ q = 6 - \frac{6Km}{12 + (K-1)m}, \\ r = \frac{1}{2} \left[ 18 - \frac{6Km}{12 + (K-1)m} - m \right], \\ \frac{216 + m(12K - 30) - (K-1)m^2}{12 + (K-1)m} = \frac{2\mu m^2}{(12 - m)^2}, \end{array} \right.$$

formules où  $K$  et  $\mu$  sont des fonctions de la température  $T$ ,  $T$  étant lui-même, comme dans le cas où l'on néglige la dissociation, la racine positive de l'équation du second degré qui exprime que la chaleur d'échauffement du mélange, entre  $373^\circ$  et  $T$ , est égale à l'énergie calorifique  $Q'$  fournie par la compression initiale et par la combustion.

Or, les chaleurs de combustion (état gazeux) de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  étant respectivement 94,3, 26,1 et 58,3 grandes calories, il résulte de la formule de réaction (XII) que :

$$Q' = Q - (94,3 - 26,1)n - 58,39 = Q - 68,2n - 58,39,$$

$T$  doit alors satisfaire à l'équation

$$(XV) \quad Q' = \frac{T - 373}{10^3} [m + n + p + q + r + 56,4] + \frac{T^2 - (373)^2}{10^6} [3,7m + 0,6(n + q + r + 56,4) + 2,9p].$$

Pour déterminer les valeurs de  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$  et  $T$  satisfaisant aux équations (XIV) et (XV), on peut opérer de la manière suivante : Attribuant à  $T$  une valeur arbitraire  $T_i$ , on détermine au moyen des relations (XI) les valeurs correspondantes de  $K$  et  $\mu$  qui, portées dans les équations (XIV), permettent d'obtenir  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $p_i$ ,  $q_i$ ,  $r_i$ ; ces quantités une fois connues, il est possible de calculer la racine positive  $\theta_i$  de

l'équation (XV). Si  $T_i$  était convenablement choisi, on aurait

$$T_i = \theta_i.$$

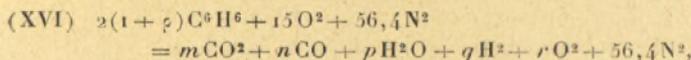
En général, il n'en est pas ainsi; on donne alors à  $T_i$  différentes valeurs, puis on trace la courbe ( $\gamma$ ) ayant pour abscisses  $T_i$  et pour ordonnées  $\theta_i$ ; l'abscisse du point d'intersection de ( $\gamma$ ) avec la bissectrice de l'angle des axes OT et O $\theta$  fait connaître la température absolue T d'explosion. On trouve ainsi

$$T = 2780^\circ$$

avec

$$\begin{aligned} m &= 9,643, & n &= 2,357; \\ p &= 5,876, & q &= 0,124, & r &= 1,240. \end{aligned}$$

INFLUENCE DE LA RICHESSE DU MÉLANGE SUR LA TEMPÉRATURE T DE COMBUSTION. — Supposons que la masse d'air restant constante, on fasse varier les proportions du carburant et soit  $\rho$  la fraction de molécule-gramme de benzène ajoutée par molécule-gramme de ce corps à la quantité nécessaire pour la réaction chimique complète. La formule de réaction (XII) se modifie et devient :



$\rho$  pouvant être positif, nul ou négatif,

La pression totale P est maintenant

$$P = \Pi_1 \frac{X}{2(1 + \rho) + 15 + 56,4} \frac{T}{373} = \lambda' X T,$$

ce qui exige que le facteur  $\mu$  qui figure dans l'une des formules relatives à la dissociation, soit remplacé par

$$\mu' = \frac{K_1}{\lambda' T}.$$

Le même mode de calcul que précédemment conduit aux

équations

$$\begin{aligned}
 n &= 12(1 + \rho) - m, \\
 p &= \frac{6K(1 + \rho)m}{12(1 + \rho) + (K - 1)m}, \\
 q &= 6(1 + \rho) - \frac{6K(1 + \rho)m}{12(1 + \rho) + (K - 1)m}, \\
 r &= \frac{1}{2} \left[ 18 - 12\rho - m - \frac{6K(1 + \rho)m}{12(1 + \rho) + (K - 1)m} \right], \\
 \frac{72(3 + \rho - 2\rho^2) + m[12K - 18\rho K - 30] - (K - 1)m^2}{12(1 + \rho) + (K - 1)m} \\
 &= \frac{2\mu'm^2}{[12(1 + \rho) - m]^2};
 \end{aligned}$$

T étant la racine positive de l'équation

$$\begin{aligned}
 Q'' &= \frac{T - 373}{10^3} [m + n + p + q + r + 56,4] 4,5 \\
 &\quad + \frac{T^2 - (373)^2}{10^6} [3,7m + 0,6(n + q + r + 56,4) + 2,9p]
 \end{aligned}$$

ou

$$Q'' = Q_1(1 + \rho) - 68,2n - 58,39 + Q'_2,$$

$Q'_2$  étant la quantité de chaleur qui correspond à la compression du mélange qui figure dans le premier nombre de (XVI).

En suivant la même méthode de calcul que dans le cas où  $\rho = 0$ , on arrive aux résultats suivants :

TABLEAU XIII.

$\rho$ .	$m$ (CO <sup>2</sup> ).	$n$ (CO).	$p$ (H <sup>2</sup> O).	$q$ (H <sup>2</sup> ).	$r$ (O <sup>2</sup> ).	T.	
—0,1...	9,485	1,315	5,333	0,067	2,191	2658	} Mélange pauvre
0....	9,643	2,357	5,876	0,124	1,240	2720	
0,1...	9,329	3,871	6,375	0,225	0,547	2746	
0,2...	8,466	5,934	6,793	0,407	0,170	2733	} Mélanges riches
0,3...	7,234	8,366	7,079	0,721	0,043	2689	
0,4...	5,976	10,824	7,203	1,197	0,010	2631	

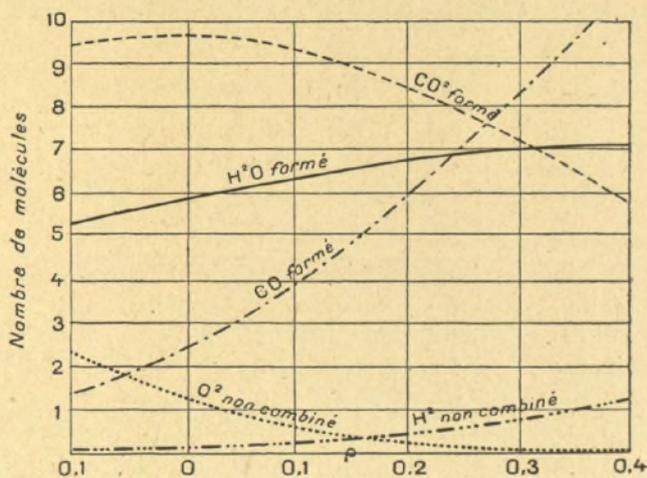
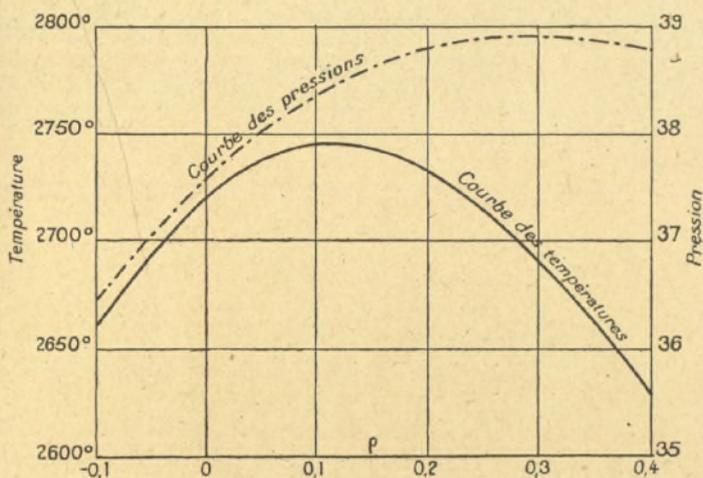


Fig. 32.

PRESSIION D'EXPLOSION. — Pour les divers mélanges d'air et de vapeur de benzène que nous venons d'étudier, nous avons trouvé :

$$P = \lambda'XT.$$

Le tableau suivant fait connaître les valeurs de P en fonction de  $\rho$ .

TABLEAU XIV.

$\rho$ .	T.	P.
—0,1.....	2658 <sup>o</sup>	36,40
0.....	2720	37,57
0,1.....	2746	38,38
0,2.....	2733	38,80
0,3.....	2689	38,89
0,4.....	2631	38,79

Les nombres des deux tableaux précédents permettent de tracer les courbes de la figure 32.

Il est à remarquer que ce sont pour des mélanges riches, de *concentrations différentes*, que la température et la pression sont maxima.

MESURE EXPÉRIMENTALE DE LA PRESSIION DÉVELOPPÉE PAR LES MÉLANGES GAZEUX EXPLOSIFS. — 1<sup>o</sup> *Méthode de Berthelot et Vieille*. — Lorsque le mélange initial est pris à la pression atmosphérique, la mesure de la pression d'explosion peut s'effectuer au moyen du dispositif indiqué par M. Vieille (1). L'appareil se compose d'un récipient de fer forgé dont la capacité varie, selon les expériences, de 300<sup>cm<sup>3</sup></sup> à 4 litres. Sur l'un des fonds du récipient est vissé un tube cylindrique de 1<sup>cm</sup>, 47 de diamètre intérieur dans lequel se meut très librement un piston exactement ajusté; le piston

---

(1) M. VIEILLE, *Sur la mesure des pressions développées en vase clos par les mélanges gazeux explosifs* (C. R. Acad. Sc., t. 95, p. 128).

déborde à l'intérieur de 4<sup>cm</sup> environ. On évite ainsi, lors de son mouvement, les pertes de charge qui pourraient résulter de la condensation ou du refroidissement des gaz dans un canal étroit. Le piston porte une plume mince en clinquant d'acier dont l'extrémité, convenablement guidée, décrit une ligne droite pendant le mouvement. Devant la plume tourne, avec une vitesse de 10<sup>m</sup> à 15<sup>m</sup> par seconde, un cylindre recouvert de papier enfumé.

L'inflammation du mélange gazeux introduit dans la bombe à la pression atmosphérique est produite par l'intermédiaire d'un petit ajutage cylindrique dans lequel on fait jaillir une étincelle électrique. Il en résulte dans la bombe une sorte de dard de chalumeau qui paraît accélérer la combustion générale. La plume du piston est placée dans le circuit électrique d'inflammation et l'on obtient sur le cylindre, à l'instant où jaillit l'étincelle, un point blanc très net qui donne, dans chaque expérience, une origine des temps bien définie, placée sur le cercle décrit par la plume dans sa position initiale.

Sous l'influence de la pression, le piston se déplace et la plume trace une courbe qui se détache du cercle d'origine. Le piston bute, après 5<sup>cm</sup> de course sur un tampon en feutre contre lequel il reste appliqué à moins que la condensation des gaz ne le rappelle à sa position initiale. Un diapason entretenu électriquement inscrit ses vibrations sur le cylindre enfumé de telle sorte que lorsqu'on développe la feuille de papier, après l'avoir coupée, suivant une génératrice du cylindre, on obtient une courbe sur laquelle on peut déterminer le déplacement  $y$  du piston à l'époque  $t$ . On étudie la courbe au moyen d'un microscope mobile suivant deux axes rectangulaires.

Avant d'appliquer cet appareil à la mesure de la loi de développement des pressions produites par les gaz tonnants, M. Vieille a pris la précaution de vérifier l'exactitude des indications en faisant fonctionner le système dans des conditions où cette loi était parfaitement connue.

Montrons par un exemple <sup>(1)</sup> comment on utilise la courbe pour calculer la pression P développée par un mélange gazeux explosif.

Mélange : H<sup>2</sup> + O.

Poids du piston : 13<sup>g</sup>, 595;  
 Période du diapason : 0<sup>s</sup>, 001864;  
 Vitesse du cylindre : 23<sup>mm</sup>, 33 par période;  
 $\theta = 14^{\circ}$ ;  
 Pression atmosphérique : 762<sup>mm</sup>, 8.

*Lecture de la courbe.*

Abscisses.	Ordonnées.	Différences	
		premières.	secondes.
mm	mm	mm	mm
73,00	6,10	0,76	1,56
68,00	6,86	2,32	1,56
63,00	9,18	3,88	1,66
58,00	13,06	5,57	1,68
53,00	18,63	7,15	1,62
48,00	25,78	8,77	1,58
43,00	34,55	10,35	1,41
38,00	44,90	11,76	
33,00	56,66		

Les lectures (abscisses) ont été faites de 5<sup>mm</sup> en 5<sup>mm</sup> et correspondent à des intervalles de temps de 0<sup>s</sup>, 0004.

L'accélération maximum est de 1<sup>mm</sup>, 68. La force F est donnée par la formule

$$F = m \frac{d^2 y}{dt^2},$$

---

<sup>(1)</sup> BERTHELOT et VIEILLE, *Recherches sur les mélanges gazeux détonants de la pression développée* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. IV, p. 14).

dans laquelle

$$m = \frac{P}{g} = \frac{0^{\text{kg}}, 013595}{9,8088},$$

$$d^2 y = 0,00168,$$

$$dt^2 = \left( \frac{5}{23,33} \times 0,001864 \right)^2,$$

d'où

$$F = 1,4^{\text{kg}}, 68.$$

Cette force F agit sur la base du piston dont la surface est de  $1^{\text{cm}^2}$ , 692. Il en résulte :

$$P = 8^{\text{kg}}, 67.$$

L'examen des tracés, obtenus au moyen de l'appareil précédemment décrit, montre que la durée qui s'écoule entre l'inflammation des mélanges tonnants et la production du maximum de pression est toujours, appréciable. Cette durée est d'ailleurs très variable avec la nature du mélange gazeux. Ainsi, dans une bombe de 4 litres, ce temps a été trouvé égal à  $0^{\text{s}}, 0267$  pour le mélange  $\text{CO} + \text{O}$  et égal à  $0^{\text{s}}, 0016$  pour le mélange  $\text{H}^2 + \text{O}$ . Ces durées s'accroissent pour les mélanges additionnés de gaz inertes ou de gaz brûlés.

La pression maxima réellement développée dans le récipient est donc altérée par l'effet du refroidissement suivant une loi complexe qu'il est utile de déterminer expérimentalement si l'on veut connaître la pression corrigée.

M. Vieille (1) a reconnu que cette pression maxima ne dépend que du rapport  $\frac{S}{V}$  de la surface de refroidissement du récipient au volume V de la masse gazeuse mesuré sous la pression atmosphérique. C'est ainsi que de très petites bombes de  $300^{\text{cm}^3}$  et de grands récipients de 4 litres dans lesquels des lames de laiton de surface convenable avaient

---

(1) M. VIEILLE, *De l'influence du refroidissement sur la valeur des pressions maxima développées en vase clos par les gaz tonnants* (C. R. Acad. Sci., t. 96, p. 116).

été introduites, ont donné très exactement les mêmes pressions pour des valeurs égales du rapport  $\frac{S}{V}$ .

Si l'on porte en abscisses les valeurs du rapport  $\frac{S}{V}$  correspondant à une même bombe munie de diverses surfaces de refroidissement et en ordonnées les pressions d'explosion, on obtiendra une courbe qui sera, d'après les considérations précédentes, indépendante de la nature des parois du récipient et de sa capacité. Le point d'intersection de cette courbe avec l'axe des ordonnées donnera la valeur de la pression que le mélange développerait dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Les courbes ainsi obtenues se divisent en deux catégories. Les unes correspondant aux mélanges dissociables présentent leur concavité du côté de l'axe des rapports  $\frac{S}{V}$  et tendent à venir couper orthogonalement l'axe des pressions. L'extrapolation donne alors lieu à une correction très faible et la pression limite est déterminée avec beaucoup de précision.

Pour les mélanges peu ou pas dissociables, les courbes sont au contraire convexes du côté de l'axe des abscisses et se relèvent sensiblement vers l'axe des ordonnées. Ici l'extrapolation donne des résultats moins précis.

Voici quelques-uns de ceux obtenus par Berthelot et Vieille :

Nature du mélange.	P.
$C^2H^2 + 5O$ .....	<sup>at</sup> 15,29
$C^2H^2 + 6O$ .....	16,13
$CH^4 + 4O$ .....	16,34

2<sup>o</sup> *Méthode piézo-électrique de mesure des pressions d'explosion.* — Ce procédé, dont le principe est dû à J.-J. Thomson, a été appliqué par Keys (1).

(1) KEYS, *Phil. Mag.*, vol. 42, 1921, p. 473-488. C. Florisson en a donné le résumé dans le *Journal de Physique* de septembre 1922, p. 282-283.

Des tourmalines constituent le diélectrique d'un condensateur (axe ternaire normal aux armatures) placé à l'endroit où l'on veut mesurer les variations de pression (le quartz n'est pas utilisable dans le cas des pressions hydrostatiques). La différence de potentiel acquise par les armatures, proportionnelle à la variation de pression est enregistrée au moyen d'un oscillographe cathodique étalonné. On en déduit la loi des pressions en fonction des temps. L'inertie de cet enregistreur est pratiquement nulle.

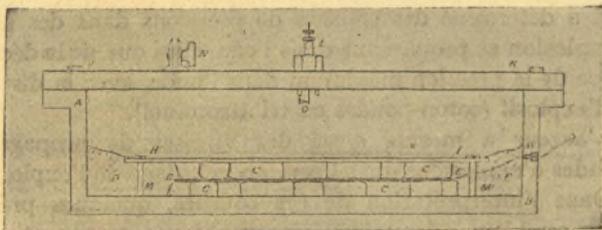


Fig. 33.

L'appareil détecteur des pressions, utilisé par l'auteur, est un récipient métallique résistant ABJK (*fig. 33*), contenant deux épaisseurs de tourmalines C à axes électriques opposés, séparées par une lame de plomb D et maintenues par la plaque métallique HI qui constitue, avec le récipient, une armature du condensateur, la seconde étant la plaque D. Cet ensemble est recouvert d'une couche de vaseline P, isolant thermique évitant les phénomènes pyro-électriques.

Dans le cas d'explosion de gaz, ceux-ci sont introduits par N et enflammés au moyen d'une bougie d'allumage L.

Dans le cas de mesures de pressions dans une onde d'explosion dans l'eau, le récipient rempli de vaseline est ouvert et suspendu horizontalement dans le liquide.

L'enregistrement photographique des variations de potentiel piézo-électriques en fonction du temps est obtenu au moyen d'un oscillographe cathodique, c'est-à-dire un tube

de Braun, contenant la plaque photographique. La mesure du temps est obtenue en donnant au pinceau cathodique un mouvement harmonique de fréquence connue, à angle droit du déplacement proportionnel aux variations de pressions (champ magnétique alternatif sinusoïdal).

L'auteur étalonne l'oscillographe, puis le détecteur de pressions en comprimant de l'air ou de l'huile dans celui-ci. Au moyen de cet appareillage, l'auteur a enregistré des courbes de temps pressions dans des explosions de mélanges de gaz tonnant et d'air à diverses concentrations.

Il a déterminé des courbes de pressions dans des ondes d'explosion se propageant dans l'eau, ainsi que de la décroissance de la pression maximum dans l'onde, avec la distance de l'explosif (coton-poudre ou trinitrotoluol).

L'auteur a mesuré aussi des vitesses de propagation d'ondes d'explosions dans l'eau, au voisinage de l'explosif.

Dans l'interprétation de ces courbes, quelques précautions semblent nécessaires, les graphiques montrant quelquefois des oscillations provenant sans doute des périodes propres de vibration du système détecteur.

Cette technique de mesures des pressions variant dans des temps très courts semble applicable à de nombreuses études, notamment à celle des moteurs à combustions internes, des chaleurs spécifiques des gaz, etc.

VITESSE DE RÉACTION. — Nous avons vu que dans le cas de la réaction représentée par la formule (I), la vitesse de réaction  $V$ , à la température  $T$ , est donnée par l'expression

$$\begin{aligned} V = v - v' &= k C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_p^{n_p} - k' C_1^{n'_1} C_2^{n'_2} \dots C_q^{n'_q} \\ &= k' [\chi C_1^{n_1} \dots C_p^{n_p} - C_1^{n'_1} \dots C_q^{n'_q}], \end{aligned}$$

la connaissance de  $\chi$  entraîne celle de  $V$  à un coefficient constant déterminable expérimentalement.

La vitesse de réaction  $V$  commence, en général, par croître en progression géométrique quand les températures

croissent en progression arithmétique. De nombreuses mesures réunies par Van't Hoff (1), il résulte que la température s'élevant de 10°, V devient habituellement de 2 à 3,5 fois plus grande, de sorte que, dans un intervalle de 100°, suivant la nature des corps réagissants, le rapport des vitesses extrêmes peut être compris entre 1000 et 200 000.

Si la réaction est presque totale, cela veut dire que  $v$  est grand par rapport à  $v'$  et il vient tout simplement

$$V = k C_1^n C_2^m \dots C_p^r.$$

*Application.* — Voyons à quelles conclusions conduisent ces considérations dans le cas d'un mélange d'air et de vapeurs de benzène.

En supposant que la réaction s'effectue à température constante suivant la formule (XI bis), la vitesse de réaction V est

$$V = k C_B^a C_O^b,$$

$C_B$  et  $C_O$  étant les concentrations respectives dans le mélange de benzène et d'oxygène.

Si l'air contient  $a$  pour 100 d'oxygène ( $a = 0,21$ ) et le mélange  $x$  pour 100 de benzène (en volume du mélange benzène air), on a :

$$V = h x^2 \left[ (100 - x) \frac{a}{100} \right]^{15} = h' x^2 (100 - x)^{15},$$

$h$  et  $h'$  étant des constantes pour une température donnée.

La pression s'établit avec la vitesse maxima lorsque V est maximum, ce qui a lieu pour

$$x = \frac{200}{17},$$

proportion de benzène qui correspond à un excès de combustible par rapport au mélange normal.

---

(1) VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique. La dynamique chimique* (traduction française par Corvisy), p. 230.

Ainsi donc pour le benzène, la vitesse de réaction, la température et la pression d'explosion atteignent leurs valeurs maxima dans le cas de mélanges riches et non dans les conditions qui correspondent à la réaction chimique complète. Le fait est général; il se produit également pour l'hexane, l'heptane, l'alcool, etc.

TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION. — La température d'inflammation  $\tau$  d'un mélange de composition donnée, est la température la moins élevée jouissant de la propriété suivante (1); le mélange porté à cette température brûle d'une manière soudaine et à peu près complète avec accompagnement de lumière et d'explosion.

La température  $\tau$  ainsi définie est-elle bien déterminée? Elle le serait si la vitesse d'évolution  $V$  du système passait brusquement à la température  $\tau$  d'une certaine valeur à une valeur considérablement plus grande, condition qui ne se trouve jamais réalisée car la courbe représentative de  $V$  en fonction de la température  $T$  est continue.

Mais, comme nous l'avons vu, la vitesse de réaction  $V$  peut devenir de 1000 à 200 000 fois plus grande lorsque  $T$  augmente de 100°; on conçoit alors qu'à l'intérieur d'une étroite zone de température ( $T_1$ ,  $T_2$ ), la vitesse  $V$  peut devenir assez grande pour qu'on soit en droit de considérer, au point de vue expérimental, la réaction comme presque instantanée. L'une quelconque des températures  $\tau$  de l'intervalle ( $T_1$ ,  $T_2$ ) peut être prise comme température d'inflammation et c'est pour cela que les mesures des divers auteurs présentent de légères divergences.

*Mesure expérimentale des températures d'inflammation.* — MM. Mallard et Le Chatelier (2) ont employé le procédé suivant :

(1) JOUGUET, *Mécanique des explosifs*, p. 134.

(2) MALLARD et LE CHATELIER, *Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs (Annales des Mines, 8<sup>e</sup> série, t. IV, 1883, p. 274).*

Dans une enceinte maintenue à une certaine température  $\theta$  on fait arriver, sous la pression atmosphérique, le mélange gazeux. Si  $\theta$  est inférieur à la température d'inflammation  $\tau$ , la réaction est nulle ou lente; si au contraire  $\theta > \tau$ , elle est explosive et très rapide. On peut ainsi par une méthode de fourchette déterminer  $\tau$ .

Dans les expériences de Dixon, la vapeur combustible et l'air ou l'oxygène sont échauffés séparément pendant leur passage à travers deux tubes concentriques disposés dans un grand four électrique dont la température varie lentement et peut se mesurer avec précision. On règle l'écoulement de la vapeur de façon qu'elle possède, à la sortie du tube intérieur, une vitesse assez grande pour l'entraîner loin de l'orifice de sortie et insuffisante pour l'amener en contact avec la paroi du tube extérieur. La température à laquelle l'explosion se produit est la température d'inflammation cherchée. Voici quelques résultats obtenus par ce procédé :

*Températures absolues d'inflammation.*

	En présence	
	d'oxygène.	d'air.
Alcool.....	783-788 <sup>o</sup>	868-873 <sup>o</sup>
Pentane.....	823	833-843
Ether.....	508-513	833-853

Il est à remarquer que le pentane s'enflamme, à très peu près, à la même température, aussi bien dans l'oxygène que dans l'air.

D'autres expérimentateurs ont eu recours, pour élever la température du mélange, à la chaleur dégagée dans la compression adiabatique de la masse gazeuse.

Soit  $v_0$  le volume initial du gaz à la température  $T_0$ , si  $v_1$  est le volume final, la température  $T_1$  en fin de compression est

$$T_1 = T_0 \left( \frac{v_0}{v_1} \right)^{\gamma-1};$$

$\gamma$  étant le rapport des chaleurs spécifiques du gaz.

Dans le dispositif de Falk <sup>(1)</sup> (fig. 34), le gaz enfermé dans un cylindre est comprimé par un poids tombant sur le piston. Le point le plus bas atteint par ce dernier se déduit de la position d'un anneau A qui glisse à frottement dur sur la tige du piston. Pendant la descente, A est entraîné vers le haut et reste en place lorsque le piston remonte.

Cette méthode suppose qu'au moment où l'explosion se

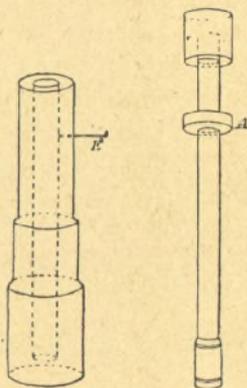


Fig. 34.

produit celle-ci est assez brutale pour arrêter instantanément le piston.

Pour obvier à cette cause d'erreur possible, Dixon s'est servi d'un appareil analogue au précédent mais dans lequel l'anneau A pouvait être, pour une position quelconque d'ailleurs arbitraire, rendu solidaire de la tige du piston. La compression et par suite la température finale du mélange était donc connue d'avance. En répétant l'expérience avec des compressions différentes, on obtenait, par une méthode de fourchette, la température  $\tau$  d'inflammation.

Les tableaux suivants, où  $\gamma$  est le rapport des chaleurs

<sup>(1)</sup> FALK, *Température d'inflammation des mélanges gazeux* (*Annalen der Physik*, t. XXIV, 1907, p. 480).

spécifiques des mélanges et  $r$  le taux de compression, font connaître la température d'inflammation  $\tau$  de ces mélanges. Ces résultats sont dus à Dixon. Tous les corps sont pris à l'état gazeux.

TABLEAU XV.

*Alcool, oxygène et azote.*

Volumes.			$\gamma$ .	$r$ .	$\tau$ (absolue).
Alcool.	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .			
1	2	"	1,200	34,6 à 333° abs.	678 <sup>o</sup>
1	3	"	1,225	21,8 à 323° abs.	648
1	5	"	1,260	14,8	653
1	10	"	1,307	11,5	683
1	15	"	1,330	11,3	718
1	3	2	1,260	20,4	708
1	3	7	1,307	18,2	788
1	3	12	1,330	17,0	823

TABLEAU XVI.

*Éther, oxygène et azote.*

Volumes.			$\gamma$ .	$r$ .	$\tau$ (absolue).
Éther.	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .			
1	6	"	1,206	18,6 à 323° abs.	588 <sup>o</sup>
1	10	"	1,250	11,3	593
1	15	"	1,283	8,7	598
1	21	"	1,308	7,4	598
1	30	"	1,330	6,5	598
1	6	4	1,250	10,9	588
1	6	9	1,283	8,24	588
1	6	15	1,308	7,14	593
1	6	24	1,330	6,37	593

TABLEAU XVII.

*Pentane, oxygène et azote.*

Volumés.			Taux de compression			
Pentane.	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	$\gamma$ .	à 323° abs.	à 373° abs.	$\tau$ (abs.).
1	8	"	1,253	23,5	13,4	718 <sup>0</sup>
1 (iso)	8	"	1,253	23,5	13,4	718
1	12	"	1,285	17,5	10,5	728
1	16	"	1,306	14,7	9,1	733
1	24	"	1,331	11,8	7,7	733
1	32	"	1,345	10,9	7,2	738
1	40	"	1,355	10,3	7,0	743
1	8	8	1,306	17,6	11,1	778
1	8	16	1,331	14,5	9,4	783
1	8	24	1,345	12,8	8,5	778
1	8	32	1,355	12,1	8,1	783

*Hexane, oxygène et azote.*

1	9,5	38	1,358	11,4	7,6	773
---	-----	----	-------	------	-----	-----

TABLEAU XVIII.

*Alcool, benzène et air.*

Volumés.			Taux de compression			
Alcool.	Benzène.	Air.	$\gamma$ .	à 323° abs.	à 373° abs.	$\tau$ (abs.).
1,0	0,0	15	1,330	17	11,0	823 <sup>0</sup>
0,8	0,2	19,5	1,340	15,5	10,1	820
0,6	0,4	24	1,345	14,8	9,75	818
0,4	0,6	28,5	1,350	13,4	8,9	803
0,2	0,8	33	1,353	12,0	8,0	777
0,0	1,0	37,5	1,355	10,2	6,8	737

TABLEAU XIX.

*Éther, alcool et air.*

Volumés.			Taux de compression			
Alcool.	Éther.	Air.	$\gamma$ .	à 323° abs.	à 373° abs.	$\tau$ (abs.).
1,0	0,0	15	1,33	17	11,0	823 <sup>0</sup>
0,9	0,1	10,5	1,33	15,6	10,1	798
0,8	0,2	18	1,33	14,2	9,1	773
0,75	0,25	18,75	1,33	10,6	6,8	703
0,7	0,3	19,5	1,33	9,3	5,9	668
0,6	0,4	21	1,33	8,2	5,3	643
0,5	0,5	22,5	1,33	7,33	4,7	623
0,0	1,0	30	1,33	6,35	4,1	603

*Influence des parois de l'enceinte sur la température d'inflammation.* — Soit, à l'intérieur d'une enceinte dont les parois sont maintenues à la température  $\theta$ , un mélange gazeux combustible en voie de réaction. La chaleur dégagée pendant le temps  $dt$  par la combustion de la masse  $dm$  de gaz est de la forme  $Q_m dm$ ; une première partie  $q_1 = cdT$  sert à élever de  $dT$  la température de la masse, la seconde partie  $q_2$  est cédée aux parois soit par rayonnement, soit par conductibilité. Si, pour simplifier, on admet que les échanges sont proportionnels à la différence des températures,

$$q_2 = M dt (T - \theta)$$

et il vient :

$$Q_m \frac{dm}{dt} = c \frac{dT}{dt} + M(T - \theta),$$

ce qui peut s'écrire;

$$c \frac{dT}{dt} = Q_m \frac{dm}{dt} - M(T - \theta).$$

Si l'on porte en abscisses les températures  $T$  et en ordonnées les valeurs de  $Q_m \frac{dm}{dt}$  et  $M(T - \theta)$ , on obtient une courbe ( $\gamma_1$ ).

et une droite ( $\gamma_2$ ), le segment  $PR$  (fig. 35) représente alors la quantité  $(c \frac{dT}{dt})$ .

Si ( $\gamma_2$ ) coïncide avec  $AB_1$ , la température du mélange s'élèvera jusqu'à  $T_E$  et la réaction s'arrêtera. Si ( $\gamma_2$ ) ne coupe pas ( $\gamma_1$ ), l'élévation de température ne sera plus limitée. On

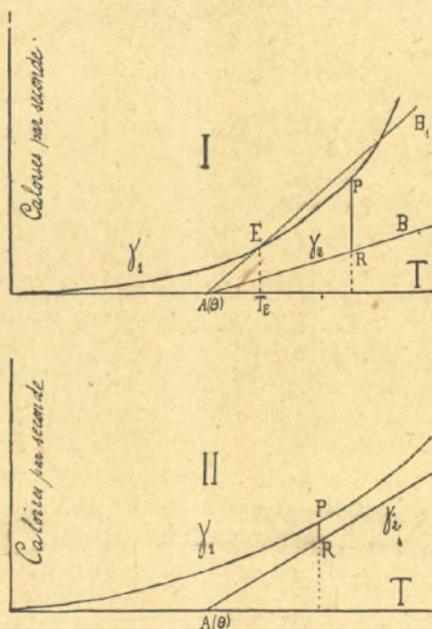


Fig. 35.

voit donc que la combustion vive ne peut se produire que si le pouvoir refroidissant de l'enceinte est tel que ( $\gamma_2$ ) soit au plus tangent à ( $\gamma_1$ ).

*Retard à l'inflammation.* — Supposons que la mesure des températures d'inflammation s'effectue par la méthode de Mallard et Le Chatelier, par exemple; l'expérience montre

que pour certaines températures  $\theta$  de l'enceinte, le mélange explose bien mais avec un certain retard et non instantanément. C'est le phénomène du retard à l'inflammation.

La durée de ce retard est fonction de  $\theta$  et de la composition du mélange, ainsi que le montre le tableau suivant dû à MM. Taffanel et Le Floch <sup>(1)</sup> et relatif à des mélanges d'air et de formène. Les retards sont portés en seconde et centièmes de seconde.

TABLEAU XX.

Teneur cen- tésimale en CH <sup>4</sup> du mélange.	Température (C.).						
	700°.	750°.	800°.	850°.	900°.	950°.	1000°.
12.....	non inflammable	4,08	1,73	1,11	0,30	0,19	0,00
10.....		1,43	1,12	0,62	0,33	0,27	0,14
8.....	0,92	0,83	0,68	0,22	0,24	0,06	0,00
6,5....	1,35	0,98	0,72	0,35	0,19	0,11	0,00

Les courbes de la figure 36 donnent les résultats obtenus par M. Taffanel dans le cas du benzène et du toluène.

Le phénomène du retard à l'inflammation est tout à fait général. D'après Dixon <sup>(2)</sup> il existe pour tous les gaz et toutes les vapeurs, combustibles en présence d'oxygène, une période de pré-flamme, combustion préliminaire qui, à la température d'inflammation, devient assez intense pour échauffer automatiquement le gaz jusqu'à l'apparition de

(<sup>1</sup>) TAFFANEL et LE FLOCH, *Sur la combustion des mélanges gazeux et les retards à l'inflammation* (C. R. Acad. Sci., t. 156, 1913, p. 1545).

(<sup>2</sup>) DIXON, *Researches on Alcohol as a Motor Fuel*, p. 6.

la flamme. Le phénomène est beaucoup plus marqué pour le pentane, l'alcool et l'éther que pour les gaz tels que l'hydrogène ou le cyanogène.

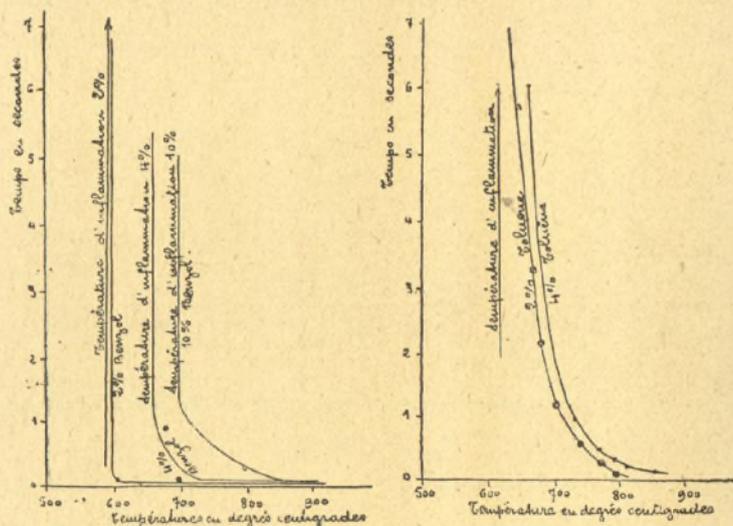


Fig. 36.

L'existence d'un retard plus ou moins long tient à la disposition relative des courbes ( $\gamma_1$ ) et ( $\gamma_2$ ). Si dans un certain intervalle de température ( $T_1$ ,  $T_2$ ) le segment PR varie peu,  $\frac{dT}{dt}$  est sensiblement constant; T est une fonction linéaire du temps,

$$T = \alpha t + \beta.$$

Si, de plus, ( $\gamma_1$ ) est voisine de AB (fig. 36, II)  $\alpha$  est petit et dans l'intervalle ( $T_1$ ,  $T_2$ ) la température du gaz ne croît que très lentement et il en est de même, par suite, de la vitesse de réaction.

## Limites d'inflammabilité.

Lorsqu'on provoque, au moyen d'une étincelle électrique, l'inflammation d'un mélange d'air et de vapeurs d'essence, comme cela a lieu dans les moteurs à explosion, la chaleur, développée par la combustion du gaz qui se trouve en contact immédiat avec les bougies, porte à sa température d'inflammation la région voisine, celle-ci s'allume à son tour, chauffe la tranche suivante et le phénomène se propage ainsi de proche en proche.

D'une façon générale, pour qu'il y ait propagation de l'inflammation dans un mélange gazeux, il est nécessaire que la température, produite par la combustion de ce mélange, soit supérieure à la température d'inflammation. Cette condition n'est réalisée qu'entre deux limites extrêmes de composition parfaitement déterminées.

Ces limites sont les suivantes pour les mélanges, avec l'air, de quelques-uns des gaz les plus usuels.

	Pour 100.	
Hydrogène.....	10	à 70
Oxyde de carbone.....	16	à 75
Gaz d'éclairage.....	8	à 25
Méthane.....	6	à 16
Acétylène.....	2,8	à 65

Ces chiffres donnent la proportion du gaz combustible pour 100 du mélange total <sup>(1)</sup>.

La limite la plus intéressante est celle qui correspond à la teneur minima en vapeurs, à partir de laquelle la propagation de l'inflammation est possible dans le mélange.

## LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DES VAPEURS COMBUSTIBLES.

— Pour déterminer les limites d'inflammabilité des mélanges

---

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Le chauffage industriel*, 2<sup>e</sup> édition, p. 115.

gazeux, MM. H. Le Chatelier et Boudouard <sup>(1)</sup> ont employé le dispositif suivant :

*α. Liquides assez volatils pour qu'à la température ordinaire, la tension maxima soit supérieure à la limite d'inflammation.* — L'appareil est constitué par un bocal de deux litres, fermé par un bouchon percé de deux ouvertures; dans l'une d'elles est fixé un tube de verre très court de 20<sup>mm</sup> de diamètre; ce tube est destiné à introduire le liquide, puis, à la fin de l'expérience, la flamme devant produire l'inflammation. Dans l'autre, beaucoup plus étroite, glisse, à frottement doux, un agitateur dont la tige porte un disque de papier à filtre qui reçoit le liquide et sert au brassage du mélange et à l'évaporation du liquide introduit.

*β. Liquides peu volatils.* — On emploie alors une fiole de 500<sup>cm<sup>3</sup></sup>; pouvant être chauffée au bain-marie, dans laquelle on met un excès du liquide devant produire la vapeur. L'agitation se fait avec un thermomètre qui donne en même temps la température.

Les résultats obtenus par ces auteurs, en ce qui concerne les combustibles liquides, sont indiqués dans le tableau suivant. Les lettres inscrites en tête des colonnes ont la signification indiquée ci-après :

*t*, température;

*f*, tension de vapeur donnée par les tables;

*p*, poids en grammes de vapeur par litre;

*V*, volume de la vapeur pour 100;

*O*, quantité pour 100 d'oxygène nécessaire à la combustion.

---

(1) H. LE CHATELIER et BOUDOUARD, *Sur les limites d'inflammabilité des mélanges gazeux* (Bull., Soc. chim., t. XIX, 1898, p. 483).

TABLEAU XXI.

Substances.	<i>t.</i>	<i>f.</i>	<i>p.</i>	V.	O.
Benzine.....	"	"	0,0443	0,0148	0,110
Toluène.....	"	"	0,0493	0,0126	0,114
Naphtaline.....	69°	3,7 <sup>mm</sup>	"	"	"
Pentane.....	"	"	0,034	0,011	0,09
Hexane.....	"	"	0,048	0,0132	0,127
Heptane.....	"	"	0,047	0,0112	0,123
Octane.....	"	"	0,049	0,0100	0,126
Nonane.....	12,0	"	0,045	0,0083	0,116
Amylène.....	"	"	0,0463	0,0158	0,119
Térébenthène.....	30,5	7	0,042	0,0073	0,102
Acétone.....	"	"	0,0733	0,0290	0,116
Éther (oxyde d'éthyle).....	"	"	0,0603	0,0193	0,117
Alcool éthylique.....	13,5	29,0	0,060	0,0307	0,092
» propylique.....	25	20,0	0,065	0,0255	0,115
» isopropylique.....	17	"	0,068	0,0265	0,120
» isobutylique.....	27,5	15	0,053	0,0168	0,101
» amylique.....	38,0	9,5	0,045	0,0119	0,090

Les nombres exprimés ont été obtenus expérimentalement.

*Influence de la température.* — Les limites d'inflammabilité sont fonctions de la température de la masse gazeuse : plus la température de celle-ci est élevée, moins la quantité de chaleur, que la réaction doit lui apporter pour l'amener à sa température d'inflammation, est considérable et moins, par suite, il faut de gaz combustible dans le mélange. Comme exemple de l'influence de la température, nous donnons ci-après les résultats obtenus par M. Roger-G. Boussu (1).

(1) ROGER-G. BOUSSU, *Limite d'inflammabilité des vapeurs du système alcool-essence et d'un système triple à base d'alcool et d'essence* (C. R. Acad. Sc., t. 175, p. 30).

pour une essence tourisme et un alcool (96 G. L.) dont les densités à 15° étaient respectivement 0,725 et 0,810.

TABLEAU XXII.

<i>t.</i>	Essence.	Alcool.
0 . . . . .	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
20 . . . . .	0,082	0,140
50 . . . . .	0,075	0,114
90 . . . . .	0,054	0,088
120 . . . . .	0,039	0,067
150 . . . . .	0,032	0,050

Les limites d'inflammabilité sont rapportées à 1000<sup>cm<sup>3</sup></sup> et exprimées en centimètres cubes.

Ces expériences, intéressantes au point de vue du Carburant national, ont été faites suivant le procédé de MM. Le Chatelier et Boudouard, indiqué plus haut; les modifications de détail apportées à l'appareil sont les suivantes : le récipient d'une capacité de 2300<sup>cm<sup>3</sup></sup> est en fonte et plonge dans un bain-marie; il comporte un thermomètre central, un agitateur et un couple thermo-électrique appliqué contre la paroi intérieure; ce couple, en relation avec un galvanomètre, a un double but : 1° déterminer la température des parois; 2° servir de contrôleur d'inflammation, sa masse calorifique étant très faible.

Le liquide à étudier est introduit dans l'appareil, au moyen d'une pipette graduée à 0<sup>cm<sup>3</sup></sup>,01, à une température inférieure de 1° à la température à laquelle on tentera l'inflammation. L'inflammation, si elle a lieu, se manifeste par un souffle au bouchon de l'appareil et par une déviation du galvanomètre.

*Influence de la pression.* — Une augmentation de pression agit dans le même sens qu'une élévation de température. Voici les résultats d'expériences faites par MM. Le Chatelier et Boudouard (1) sur des mélanges d'oxyde de carbone et

(1) H. LE CHATELIER, *Le chauffage industriel*, 2<sup>e</sup> édition, p. 119.

d'air en proportions variables avec l'indication des pressions pour lesquelles l'inflammation s'est ou ne s'est pas produite.

Oxyde de carbone (pour 100) ..	17,4	20	25	50
Non-inflammation (mm) .....	321	171	86	101
Inflammation .....	760	336	181	131

*Mélanges de plusieurs gaz combustibles.* — Si, à une masse donnée d'air, on ajoute des quantités croissantes d'un mélange déterminé de deux gaz combustibles, on arrive à obtenir, à un moment donné, un mélange inflammable. Si  $\mathfrak{C}$  est la limite d'inflammabilité donnée par l'expérience,  $n$  et  $n'$  les proportions des deux gaz dans le mélange considéré,  $N$  et  $N'$  les limites d'inflammabilité de chacun des deux gaz, on a en général :

$$(I) \quad \frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = \frac{1}{\mathfrak{C}}.$$

Cette relation se vérifie, par exemple, dans le cas des mélanges essence-alcool (1).

TABLEAU XXIII.

Composition du mélange.		$t = 50^{\circ}$ .			$t = 90^{\circ}$ .				
Essence.	Alcool.	Limite d'inflammabilité $\mathfrak{C}$ .	$\frac{n}{N}$	$+$	$\frac{n'}{N'}$	Limite d'inflammabilité $\mathfrak{C}$ .	$\frac{n}{N}$	$+$	$\frac{n'}{N'}$
100 n.	100 n'.	cm <sup>3</sup>				cm <sup>3</sup>			
100	0	0,075			1,00	0,054			1,00
80	20	0,080			0,99	0,058			0,99
60	40	0,088			1,01	0,061			0,95
40	60	0,097			1,02	0,071			1,01
20	80	0,106			1,02	0,082			1,04
0	100	0,114			1,00	0,088			1,00

Les nombres donnés Tableau XXII permettent, par l'emploi de la formule (I), de déterminer les limites d'inflammabilité de tous les mélanges essence-alcool dans l'inter-

(1) ROGER-G. BOUSSU, *loc. cit.*

valle 20°-150°. C'est ainsi que la limite d'inflammabilité  $\mathfrak{X}$  à 20° du mélange essence 90 pour 100, alcool 10 pour 100 (en volume), est donnée par l'équation

$$\frac{90}{100} \frac{\mathfrak{X}}{0,082} + \frac{10}{100} \frac{\mathfrak{X}}{0,140} = 1;$$

on en déduit :

$$\mathfrak{X} = 0^{\text{cm}^3}, 085.$$

La relation (I) paraît susceptible de généralisation. M. Roger-G. Boussu (1) a montré que dans le cas du mélange triple (essence, alcool, éther), une équation de la forme

$$(II) \quad \frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} + \frac{n''}{N''} = \frac{1}{\mathfrak{X}}$$

convient encore pour le calcul de la limite d'inflammabilité  $\mathfrak{X}$ . ( $n, n', n''$  proportions respectives en volume de l'essence, de l'alcool et de l'éther;  $N, N', N''$  limites d'inflammabilité de ces trois corps purs, à la température considérée).

Voici les nombres obtenus par l'auteur dans le cas d'un mélange où le rapport

$$\frac{\text{volume essence}}{\text{volume alcool}} = \frac{60}{40}.$$

TABLEAU XXIV.

Pourcentage d'éther.	$t = 50^\circ.$		$t = 90^\circ.$	
	Limite d'inflam- mabilité $\mathfrak{X}$ . cm <sup>3</sup>	$\left[ \frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} + \frac{n''}{N''} \right] \mathfrak{X}$ .	Limite d'inflam- mabilité $\mathfrak{X}$ . cm <sup>3</sup>	$\left[ \frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} + \frac{n''}{N''} \right] \mathfrak{X}$ .
0	0,087	1,00	0,064	1,00
20	0,070	0,95	0,054	0,97
40	0,060	0,94	0,048	0,96
60	0,055	0,97	0,044	0,96
80	0,050	0,98	0,041	0,97
100	0,046	1,00	0,039	1,00

(1) ROGER-G. BOUSSU, *loc. cit.*

Pour avoir une idée de l'erreur commise, calculons  $\mathfrak{K}$  dans un cas particulier et comparons avec l'expérience.

Si l'on prend ( $t = 50^0$ ),  $n'' = 0,4$ , on a

$$n + n' = 0,6 \quad \text{avec} \quad \frac{n}{n'} = \frac{60}{40},$$

on en déduit

$$n = 0,36, \quad n' = 0,24,$$

la relation (II) donne alors  $\mathfrak{K} = 0,064$ ; d'après l'expérience,  $\mathfrak{K} = 0,060$ .

L'erreur est donc de l'ordre de 6 pour 100 au maximum.

*Limite d'inflammabilité dans le cas des vapeurs saturantes.*

— La limite d'inflammabilité, dont nous nous sommes plus spécialement occupé jusqu'à présent, fait connaître la quantité maxima de gaz combustible qui peut exister par unité de volume dans une mine (grisou) sans qu'il y ait danger d'explosion ou d'incendie.

Dans le cas de récipients (réservoir d'avion) renfermant des liquides volatils et combustibles, il peut être intéressant de déterminer la quantité d'air  $q$  que doit renfermer l'unité de volume de l'atmosphère surmontant le liquide pour que le mélange gazeux détone au contact d'une flamme.

Au lieu de déterminer  $q$ , il revient au même de mesurer soit la pression partielle  $p$  de l'air dans le mélange, soit encore, si  $f$  est la tension maxima de la vapeur du liquide dans les conditions de l'expérience, la somme  $f + p = P$ , d'où l'on déduit  $p$  si  $f$  est connue pour l'échelle des températures envisagées.

M. Grumbach a entrepris, en 1918, la détermination de  $P$  pour toute une série d'essences (1).  $f$  intervenant dans la

---

(1) Le volume de la vapeur étant très grand par rapport à celui du liquide, il résulte des expériences de M. Jacob (p. 97) que la tension de vapeur ne dépend sensiblement que de la température.

valeur de P, il faut que la température de l'essence liquide soit connue; c'est pourquoi M. Grumbach a été amené à adopter le dispositif suivant de préférence à un eudiomètre ordinaire où l'essence se trouverait par l'intermédiaire du mercure en communication avec l'extérieur.

*Description de l'appareil.* — Un récipient de verre V,

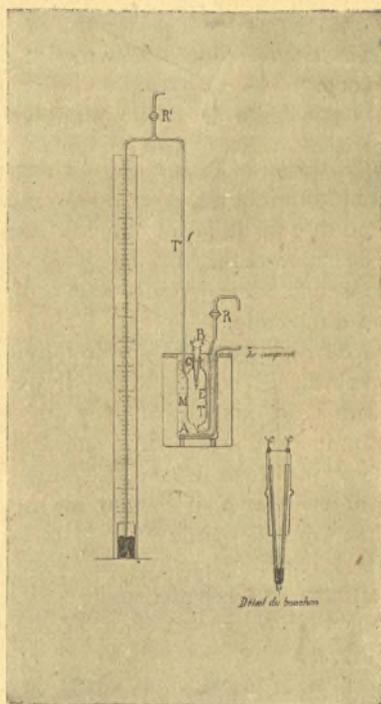


Fig. 37.

de 325<sup>cm<sup>3</sup></sup> environ est muni de deux tubes soudés; l'un d'eux T, aboutissant au centre de sa partie inférieure, est capillaire et coudé deux fois; il peut être fermé au moyen du robinet R. T servira à amener ou à évacuer l'essence (fig. 37).

Le deuxième tube T', soudé latéralement au vase V, met celui-ci en communication avec un manomètre à mercure et, par l'intermédiaire du robinet R', avec l'atmosphère extérieure ou une canalisation de vide.

Le bouchon B du col C est traversé par deux électrodes de platine qui lui sont soudées et entre lesquelles on peut faire jaillir une étincelle; de plus, elles sont soudées chacune à leur partie inférieure dans un tube de verre; les extrémités des deux tubes sont soudées l'une à l'autre, de manière à éviter la suspension de gouttes d'essence par capillarité.

La distance des pointes entre lesquelles jaillit l'étincelle est d'environ 1<sup>mm</sup>. Il est bon, pour protéger la soudure des électrodes dans le bouchon B, de recouvrir celle-ci d'un revêtement de mastic Golaz.

Enfin le vase V est placé dans un thermostat.

*Mode opératoire.* — Faire circuler un courant d'air sec dans l'appareil, pour éviter la formation de glaçons dans le tube capillaire, puis faire le vide à une pression inférieure d'une dizaine de centimètres à la pression sous laquelle on veut essayer le mélange gazeux et s'assurer que l'appareil n'a aucune fuite, à l'aide du manomètre dont il est muni.

S'il n'y a pas de fuite, verser 3<sup>cm<sup>3</sup></sup> à 4<sup>cm<sup>3</sup></sup> de l'essence expérimentée dans un petit tube de verre ou dans un verre de montre et aspirer par le tube capillaire en ouvrant le robinet inférieur R, l'extrémité du tube enfonçant peu dans le liquide, de manière à entraîner des bulles d'air qui favorisent la vaporisation et la diffusion de l'essence. Le barbotage doit être lent, afin d'éviter la projection de gouttes d'essence sur les électrodes.

Refermer ensuite le robinet inférieur R et assurer l'étanchéité en chaussant sur le tube capillaire un tube de caoutchouc de petit diamètre fermé d'un côté par un fragment de baguette de verre.

Attendre, avant de faire éclater l'étincelle, une demi-heure pour laisser à la vapeur le temps de se diffuser. Laisser

revenir de l'air par le robinet supérieur R', pour amener la pression à la valeur voulue. Exécuter cette opération 10 minutes au moins avant l'essai d'explosion; pendant ce temps, l'appareil doit se trouver à la température de l'expérience.

Lire la pression P au manomètre, lorsque celle-ci est devenue invariable. Faire passer l'étincelle pendant une seconde environ; vider ensuite l'essence, même s'il n'y a pas eu inflammation. S'il y a eu une flamme visible, retirer le bouchon et essuyer les électrodes qui ont pu être mouillées par l'explosion, puis nettoyer l'appareil au moyen d'un courant d'air sec. Cette opération est indispensable pour se débarrasser de l'eau de condensation.

On détermine ainsi P à moins de  $1\text{cm}$  près, en mesurant une pression P' inférieure et P'' supérieure à P.

La valeur  $P = \frac{P' + P''}{2}$  est admissible si  $P'' - P' < 2\text{cm}$ .

*Résultats.* — Dans le tableau suivant, sont indiquées de  $0^{\circ}$  à  $-50^{\circ}$ , pour un certain nombre d'essences, les pressions-limites totales  $P = f + p$  exprimées en millimètres de mercure pour lesquelles l'explosion a été constatée à la température de l'expérience. Il y a donc explosion à cette température pour toutes les pressions supérieures à la pression indiquée. La lettre R signifie que la pression d'inflammation est supérieure à la pression atmosphérique normale ( $760\text{mm}$ ).

Tempé- ratures.	Essence extra.	Essence moyenne française.	Stelline aviation.	Essences allemandes.
$0^{\circ}$ ...	R	R	R	R
$-10^{\circ}$ ...	R	529	R	R
$-15^{\circ}$ ...	602	528	634	420
$-20^{\circ}$ ...	543	518	482	396
$-25^{\circ}$ ...	536	515	452	389
$-30^{\circ}$ ...	633	514	449	389
$-40^{\circ}$ ...	532,5	512,5	446	388,5
$-50^{\circ}$ ...	530,5	511,5	444	388

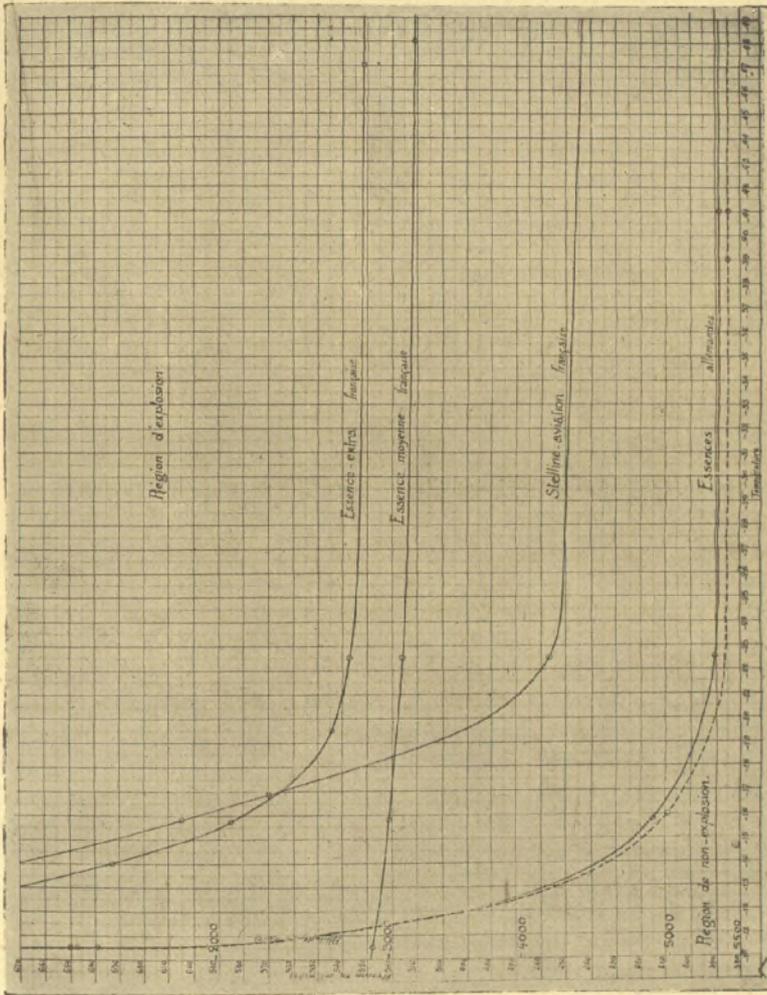


Fig. 38.

Les courbes ci-jointes (*fig. 38*) traduisent graphiquement les résultats obtenus dans l'intervalle de température  $0^{\circ}$ , —  $50^{\circ}$  pour les pressions limites d'explosion des vapeurs d'essence dans les conditions expérimentales précédentes. Elles séparent le plan en deux régions : la région inférieure est celle de non-inflammation; pour tout mélange dont le point représentatif est dans cette région, il n'y a pas inflammation, tandis que l'explosion se produit pour tout point de la région situé au-dessus de la courbe considérée.

Si l'on reporte sur le graphique les pressions atmosphériques moyennes correspondant aux différentes altitudes, il est possible de tirer de l'examen des courbes les renseignements suivants à la condition toutefois que la température de l'essence soit telle que la tension  $f$  soit négligeable devant  $p$ .

1<sup>o</sup> Les essences allemandes, très identiques entre elles, sont beaucoup plus inflammables que les essences françaises étudiées. Pour se trouver, avec ces essences, dans la région de non-explosion à toute température, la pression totale s'exerçant sur l'essence du réservoir doit être inférieure à  $380^{\text{mm}}$  de mercure; cette pression correspond à une altitude de  $5500^{\text{m}}$  environ (dans le cas où le réservoir est en communication constante avec l'atmosphère).

Par suite, pour toute altitude supérieure à  $5500^{\text{m}}$ , l'explosion du volume gazeux du réservoir ne se produira pas quelle que soit la température.

2<sup>o</sup> Pour les essences françaises, et en particulier l'essence extra, l'altitude maxima au-dessus de laquelle l'inflammation ne se produira jamais est beaucoup plus faible; les réservoirs remplis d'essence extra (1) ne feront pas explosion au-dessus de  $2800^{\text{m}}$  environ, quelle que soit la température, tout au moins dans les conditions analogues à celles des expériences. Pour l'essence moyenne (2), cette altitude est

---

(1) Voir p. 252.

(2) Voir p. 252.

de 3300<sup>m</sup>; pour la stelline aviation, elle est de 4500<sup>m</sup> environ.

## POINT D'INFLAMMABILITÉ.

Les expériences de M. Grumbach pourraient se faire avec un carburant quelconque dans l'intervalle de température où la tension de vapeur de celui-ci n'est pas négligeable. Des résultats obtenus on déduirait alors, comme pour les essences, une courbe C ayant pour abscisses les températures  $t$  et pour ordonnées les pressions totales P.

Supposons tracée cette courbe C et sur celle-ci marquons le point M dont l'ordonnée est égale à la pression atmosphérique H; l'abscisse  $T_i$  de M est par définition le point d'inflammabilité du combustible considéré ou *point éclair*.

Une telle détermination de  $T_i$  serait longue et délicate, c'est pour cette raison que l'on a recours à d'autres procédés plus rapides mais beaucoup moins précis. En principe, dans un vase en communication avec l'extérieur, on chauffe lentement le combustible et l'on amène une petite flamme, à intervalles réguliers et dans une position déterminée, au-dessus de l'appareil.

Lorsque l'explosion se produit, on note l'indication fournie par un thermomètre qui plonge dans le liquide; c'est par définition la *température d'inflammabilité du combustible pour l'appareil considéré*, car elle dépend en effet de la forme et des dimensions de cet appareil. De plus, il faut remarquer que le résultat obtenu varie quand on modifie la durée de l'expérience, les conditions de chauffage, l'agitation du liquide et enfin le mode d'inflammation. C'est dire que les indications données par les divers appareils ne sont pas concordantes.

Des nombreux appareils utilisés, nous ne décrivons que le Granier et le Luçhaire.

APPAREIL GRANIER. — Il se compose d'une boîte B (fig. 39) munie d'une pièce cylindro-conique C sur laquelle est fixé

extérieurement un tube D. Un mandrin métallique, servant de support à une mèche ronde et creuse, se loge dans C. Le couvercle de la boîte, d'une part, est percé d'un trou pour laisser passer un thermomètre et, d'autre part, il porte en son centre une cheminée sur l'orifice supérieur duquel peut se rabattre un opercule muni d'un trou. La cheminée

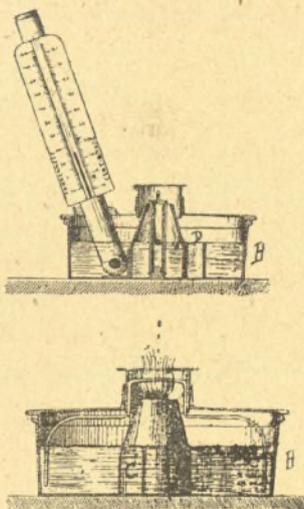


Fig. 39.

est traversée par un fil de cuivre disposé comme l'indique la figure.

*Mode opératoire : a. Précautions préliminaires.* — S'assurer que l'appareil est bien propre; sinon l'essuyer soigneusement avec un linge souple.

Si la mèche était charbonnée, par suite d'expériences antérieures, sur une hauteur de plus de 1<sup>mm</sup>, il faudrait la renouveler.

Fixer la mèche sur son mandrin métallique, l'introduire

dans le cône de cuivre disposé au centre de la boîte, avoir soin que la mèche et son mandrin s'appuient exactement sur le fond de la boîte, et s'élèvent verticalement sans s'incliner sur les parois du cône.

Prendre d'abord avec le thermomètre de l'appareil la température du liquide que l'on veut essayer. Si cette température se trouvait supérieure à 25°, il faudrait refroidir le liquide en plongeant le vase qui le contient dans l'eau froide.

A 25° et au-dessous le liquide peut être essayé sans être préalablement refroidi.

Choisir une table ou autre support, une place aussi horizontale que possible et bien à l'abri des courants d'air, pour y déposer l'appareil et faire l'expérience.

*β. Premier mode d'essai.* — La boîte étant ouverte, y verser le liquide à essayer en ayant soin de le faire couler sur la mèche.

Remplir la boîte jusqu'au niveau du petit tube déversoir placé excentriquement; le liquide doit affleurer au bord supérieur de ce tube.

Fermer la boîte; fermer aussi l'opercule placé sur l'orifice central du couvercle.

Enfoncer le thermomètre dans la gaine qui sert à le fixer dans la boîte. L'opérateur doit se placer en face du thermomètre.

Approcher du petit orifice pratiqué dans l'opercule central une allumette enflammée et l'y maintenir quelques secondes.

*Résultat.* — Si une flamme de vapeur du liquide en essai apparaît et se maintient au-dessus dudit orifice, ce liquide est inflammable à la température marquée par le thermomètre, température qu'il faut constater immédiatement.

*γ. Deuxième mode d'essai.* — Si, après avoir opéré comme il vient d'être décrit, on n'observe pas la production d'une flamme persistante de vapeur au-dessus de l'orifice pratiqué

dans le petit opercule, il faut procéder à un autre mode d'essai qui s'exécute de la manière suivante :

On rabat le petit opercule sur le couvercle de manière à découvrir la mèche placée au centre de l'appareil.

On allume cette mèche en divers points au moyen d'une allumette, de façon que la combustion se produise sur tout le pourtour du bec. Par l'intermédiaire du fil de cuivre, une partie de la chaleur de la flamme est transmise au liquide qui s'échauffe.

L'opérateur, l'œil fixé sur le thermomètre qui s'élève graduellement, doit attendre le moment où une petite explosion qui se produit dans l'ouverture annulaire du couvercle éteint le bec. Il note immédiatement la température.

*Résultat.* — La température marquée par le thermomètre au moment de l'explosion et de l'extinction consécutive du bec est celle à laquelle le liquide essayé doit être considéré comme inflammable.

Lorsque l'explosion n'est pas suivie d'extinction, ou quand le thermomètre, au moment de l'explosion, marque une des températures suivantes :  $32^{\circ}$ ,  $33^{\circ}$  ou  $34^{\circ}$ , il faut recommencer l'expérience deux autres fois laissant refroidir l'appareil et en prenant chaque fois une nouvelle quantité du même liquide.

On prendra la moyenne des trois résultats obtenus, c'est-à-dire qu'on ajoutera les trois températures trouvées et l'on divisera par trois. Le quotient sera admis, comme représentant la température à laquelle s'enflamme le liquide soumis à l'essai.

**APPAREIL LUCHAIRE.** — Il se compose essentiellement de deux coupes  $C_1$  et  $C_2$  de cuivre rouge, la première étant disposée de manière à servir de couvercle à la seconde.  $C_1$  comporte dans sa partie supérieure un rebord horizontal qui marque le niveau que doit atteindre le liquide dont on détermine le point d'inflammabilité (*fig.* 40).

L'élévation convenable de température du liquide s'obtient au moyen d'un bain de paraffine contenu dans C<sub>2</sub> et qu'on chauffe au moyen d'un bec Bunsen. Pour protéger contre les courants d'air extérieurs la flamme de ce bec, celui-ci est placé à l'intérieur d'une enveloppe cylindrique en métal, percée de trous et qui sert également de support à l'ensemble des deux coupes.

C<sub>1</sub> porte un couvercle percé de trois ouvertures, le trou

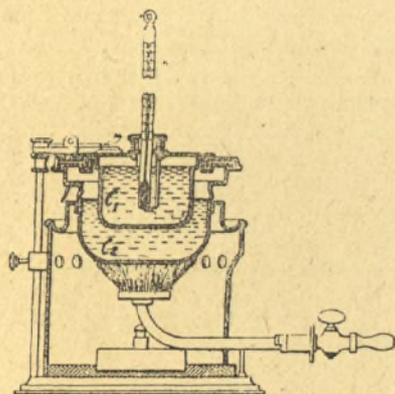


Fig. 40.

central reçoit le thermomètre qui donne la température du liquide, l'un des deux autres permet l'arrivée de l'air et c'est à l'orifice du troisième que l'on approche la petite flamme destinée à provoquer l'inflammation du mélange.

*Mode d'emploi.* — On règle le bec Bunsen de façon que pendant toute la durée de l'expérience la température du liquide s'élève assez lentement pour permettre une lecture facile du thermomètre.

Lorsqu'on est au voisinage du point d'inflammabilité, on présente la flamme de minute en minute à l'orifice de l'un des trous du couvercle et l'on repère la température à chaque essai. Au moment où une petite explosion se fait

entendre, on note la température  $t^{\circ}$  indiquée par le thermomètre. Si  $\theta^{\circ}$  est la température que marquait celui-ci la minute précédente,

$$\theta^{\circ} < T_i < t^{\circ}.$$

Pour resserrer l'intervalle, on laisse refroidir légèrement le liquide et l'on recommence l'expérience en présentant la flamme de 15 en 15 secondes à partir du moment où la température est redevenue  $\theta^{\circ}$ .

*Remarque.* — Si l'on se reporte aux courbes de la figure 38, on voit que, lorsque la pression croît, la température d'inflammabilité des essences s'élève. Aux basses températures ( $-50^{\circ}$ ,  $-20^{\circ}$ ) cette élévation correspondant à une variation de pression de 1<sup>cm</sup> de mercure n'est pas sensible. Il n'en est pas de même pour les températures plus élevées. Ce fait est général. Ainsi pour les pétroles lampants, la correction à faire sur la température d'inflammabilité est de l'ordre de  $\frac{1}{10}$  de degré pour une variation barométrique de 1<sup>cm</sup>.

*Point de combustion.* — Le point de combustion est caractérisé par la température  $T_c$  à laquelle il faut amener le liquide en présence de l'air pour que la combustion, une fois amorcée, se continue d'elle-même. Cette température s'obtient très simplement. Le point éclair une fois atteint, on enlève le couvercle qui recouvre la coupe  $C_1$  de l'appareil Luchaire en ayant soin toutefois de remettre le thermomètre dans le liquide. On continue à chauffer lentement et l'on amène, de minute en minute, une petite flamme en contact avec le liquide en ayant soin de repérer la température immédiatement avant chaque tentative. Lorsque celui-ci prend feu et que la combustion persiste, une fois la flamme enlevée, la température lue au thermomètre, au moment où l'on provoquait l'inflammation, est la température cherchée  $T_c$ .

**Propagation de la combustion.**

Lorsqu'une combustion se propage dans un mélange gazeux inflammable, il peut se présenter divers phénomènes chimiques et mécaniques dont l'ordre de succession et les diverses particularités ont été mises en évidence par Le Chatelier et par Dixon au moyen d'un procédé d'enregistrement photographique.

Le dispositif employé par Le Chatelier <sup>(1)</sup> est le suivant : Le mélange gazeux combustible, contenu à l'intérieur d'un tube horizontal, est allumé à l'une des extrémités du tube. La flamme qui se propage horizontalement se déplace avec une vitesse variable, si l'on reçoit l'image de cette flamme sur une plaque sensible animée d'un mouvement vertical uniforme, de vitesse connue, on obtient une courbe C dont l'inclinaison en chaque point permet de calculer, à chaque instant, la vitesse de propagation de la flamme.

Lorsque l'inflammation a été mise du côté de l'extrémité ouverte du tube, la photographie montre l'existence possible de trois régimes successifs.

La partie initiale de la courbe C est une droite plus ou moins inclinée; la flamme se propage donc d'abord avec une vitesse constante.

Après cette portion rectiligne vient ensuite une partie fortement ondulée qui correspond à des mouvements vibratoires de la masse gazeuse et auxquels fait suite une sorte de propagation presque instantanée de l'inflammation.

*Période initiale.* — Cette période n'est jamais très longue et ne se prolonge guère au delà d'un parcours de la flamme de 0<sup>m</sup>,25 à 1<sup>m</sup>.

La vitesse uniforme  $v$  caractéristique de cette période initiale dépend en particulier du diamètre des tubes dans

---

(1) LE CHATELIER, *Le chauffage industriel*, 2<sup>e</sup> édition, p. 120.

lesquels on l'observe, de la nature des corps réagissants, de leurs proportions relatives, du mode d'inflammation.

*Influence du diamètre du tube.* — Dans un tube de diamètre  $d = 0^{\text{mm}}, 25$ , contenant un mélange d'hydrogène et d'air (H 30 pour 100 en volume),  $v$  est nulle; mais à partir de  $d = 3^{\text{mm}}$ ,  $v$  devient à peu près constante,  $v = 3^{\text{m}}, 5$  (mètre par seconde) l'action refroidissante des parois devenant négligeable.

*Influence de la nature des corps réagissants.* — Pour les mélanges d'air et d'alcool,  $v$  est supérieure à la vitesse de propagation de la flamme dans les mélanges de vapeur d'éther, de pentane ou d'hexane avec l'air, vitesse elle-même plus grande que celle qui correspond aux mélanges de benzène et d'air.

Pendant la période d'accélération, la flamme, dans les mélanges d'air et d'alcool, ne conserve pas son avance; au bout de  $\frac{17}{1000}$  de seconde environ, l'éther, le pentane et l'hexane regagnent leur retard.

*Influence des proportions relatives.* — Le tableau suivant montre comment varie  $v$  pour divers mélanges d'air et d'hydrogène

Hydrogène (pour 100).	10	20	30	40	50	60	70
Vitesse $v$ (m : sec)....	0,60	1,95	3,30	4,87	3,45	2,30	1,10

La vitesse maxima n'est pas atteinte pour la proportion d'hydrogène correspondant à la réaction complète.

*Influence du mode d'inflammation.* — Voici sur ce point quelques-uns des résultats obtenus par Dixon. Quand la combustion est amorcée, au voisinage de l'extrémité fermée d'un tube, par une flamme ou un fil à l'incandescence, la vitesse  $v$  est considérablement plus grande que si l'inflammation a lieu près de l'extrémité ouverte. Quand le mélange est enflammé par une étincelle,  $v$  dépend à la fois de

l'intensité et de la position de cette étincelle. Lorsque celle-ci jaillit dans le voisinage immédiat de l'une des extrémités du tube, la flamme se propage lentement, mais si l'étincelle éclate à courte distance, l'onde sonore arrière, qui a voyagé à partir des électrodes jusqu'à l'extrémité la plus voisine du tube, s'y réfléchit et comme elle se déplace plus vite que la flamme, elle la rattrape et accélère son mouvement. Si le tube est assez court, l'onde sonore qui s'est propagée en avant de la flamme se réfléchit sur l'extrémité la plus éloignée, revient sur la flamme qui s'avance, l'arrête en partie et accélère la vitesse de réaction. Dans une enceinte de petites dimensions, les ondes sonores avant et arrière, plusieurs fois réfléchies, passent et repassent à travers la flamme, lui communiquant chaque fois des impulsions de sens contraires qui favorisent la combustion.

*Période d'agitation.* — Pour que des vibrations se produisent dans la masse gazeuse, il n'est pas nécessaire qu'une étincelle éclate dans le mélange. L'état vibratoire peut apparaître spontanément du fait que la flamme avance. Lorsqu'une tranche de gaz frais s'enflamme, sa température et sa pression croissent brusquement et la tranche voisine reçoit une impulsion qui donne naissance à une onde de choc élémentaire. A mesure que la flamme se déplace, un système d'ondes élémentaires apparaît et celles-ci, en se composant, produisent une onde ordinaire et le mouvement vibratoire de la masse résulte de l'interférence de cette onde avec les ondes de même espèce qui se constituent ultérieurement.

*Onde explosive.* — Dans la dernière période de propagation, apparaît l'onde explosive qui est caractérisée par la réunion de la flamme et de l'onde de choc. Sa propagation est un phénomène analogue à celui du mascaret; de part et d'autre de cette onde, le milieu éprouve un brusque changement d'état <sup>(1)</sup>.

---

(1) Quand l'onde explosive prend naissance dans le cylindre

L'onde explosive prend naissance au moment où la discontinuité est telle, sur le front de l'onde de choc, que la température atteinte est celle d'inflammation sans retard. Cette onde explosive ne peut pas être assimilée à une surface géométrique infiniment mince, parce que, transportant une quantité finie d'énergie, elle doit intéresser simultanément une quantité finie de matière. Les expériences de Le Chatelier <sup>(1)</sup> ont montré que la zone d'état variable est cependant très mince et que tout semble se passer comme si la discontinuité était absolue.

Au moment du développement spontané de l'onde explosive, une onde condensée *rétrograde* est toujours lancée en arrière dans les gaz déjà brûlés (onde de rétonation de Dixon).

*Vitesse de propagation de l'onde explosive.* — Le procédé de mesure employé par Berthelot et Vieille <sup>(2)</sup> est le suivant : Il consiste à remplir avec un mélange combustible un tube de très grande longueur (40<sup>m</sup> environ), à déterminer l'inflammation à l'une des extrémités à l'aide d'une étincelle électrique et à faire interrompre, au moyen de la flamme même, deux courants électriques placés en des points du trajet dont la distance D est exactement connue. Ces courants sont transmis par des bandes d'étain très étroites, collées sur papier et serrées entre des cuirs isolants, normalement à la direction de la flamme, un grain (0<sup>g</sup>, 010 environ) de fulminate de mercure, qui détone au contact de la flamme,

---

d'un moteur, il en résulte des efforts instantanés locaux et des chocs incompatibles avec la bonne tenue mécanique du moteur. Il semble que là résident, bien plus souvent que dans l'auto-allumage prématuré, les difficultés rencontrées dans l'emploi de coefficients de compression élevés.

(1) LE CHATELIER, *Sur la propagation des ondes condensées dans les gaz chauds* (C. R. Acad. Sc., t. 130, 1900, p. 30).

(2) BERTHELOT et VIEILLE, *Sur la vitesse de propagation des phénomènes explosifs dans les gaz* (C. R. Acad. Sc., t. 94, 1882, p. 101).

détruit la bande et interrompt le courant. Le temps  $t$  écoulé, entre les deux interruptions, est apprécié au moyen d'un chronographe Le Boulengé.

Le quotient  $\frac{D}{t}$  donne la vitesse de propagation de l'onde explosive. La vitesse de propagation  $V$  de l'onde explosive est rigoureusement uniforme; elle est la même, pour un mélange donné, que le tube soit ouvert ou fermé. Elle ne dépend pas de la matière du tube mais uniquement de la nature des corps réagissants. Dans les expériences de Berthelot,  $V$  s'est montrée indépendante de la pression, celle-ci ayant varié dans le rapport de 1 à 3.

Le Tableau XXV donne la vitesse  $V$  de propagation de l'onde explosive dans le cas de mélanges d'oxygène, d'azote, avec diverses vapeurs combustibles.

TABLEAU XXV.

*Vitesse V de propagation de l'onde explosive dans le cas des mélanges d'oxygène, d'azote avec certaines vapeurs.*

Alcool.				Benzène.			
Volumés moléculaires.			V	Volumés moléculaires.			V.
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O.	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	(m : s).	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> .	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	(m : s).
1	1,5	0	2396	1	3	0	2380
1	2	0	2433	1	4	0	2527
1	3	0	2356	1	6	0	2342
1	6	0	2068	1	7,5	0	2206
1	8	0	1942	1	12	0	2062
1	15	0	1646	1	15	0	1982
1	3	3	2108	1	30	0	1758
1	3	5	2006	1	40	0	1647
1	3	12	1690	1	7,5	4,5	2100
				1	7,5	7,5	1991
				1	7,5	22,5	1658
Pentane.				Éther.			
Volumés moléculaires.			V	Volumés moléculaires.			V
C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> .	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	(m : s).	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O.	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	(m : s).
1	4	0	2580	1	2	0	2212
1	6	0	2518	1	4	0	2542
1	8	0	2371	1	6	0	2400
1	12	0	2140	1	10	0	2140
1	16	0	2050	1	30	0	1697
1	32	0	1780	1	6	24	1698
1	40	0	1690				
1	8	4	2114				
1	8	8	1987				
1	8	24	1680				

Les nombres précédents sont dus à Dixon.

La vitesse de propagation est maxima pour les mélanges contenant une proportion d'oxygène insuffisante pour la réaction complète.

Dans le cas du benzène, en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène, les parois du tube sont, après l'explosion, recouvertes de particules très fines de charbon déposées au moment du passage de l'onde et provenant de la destruction d'une partie du benzène par un phénomène analogue au cracking.

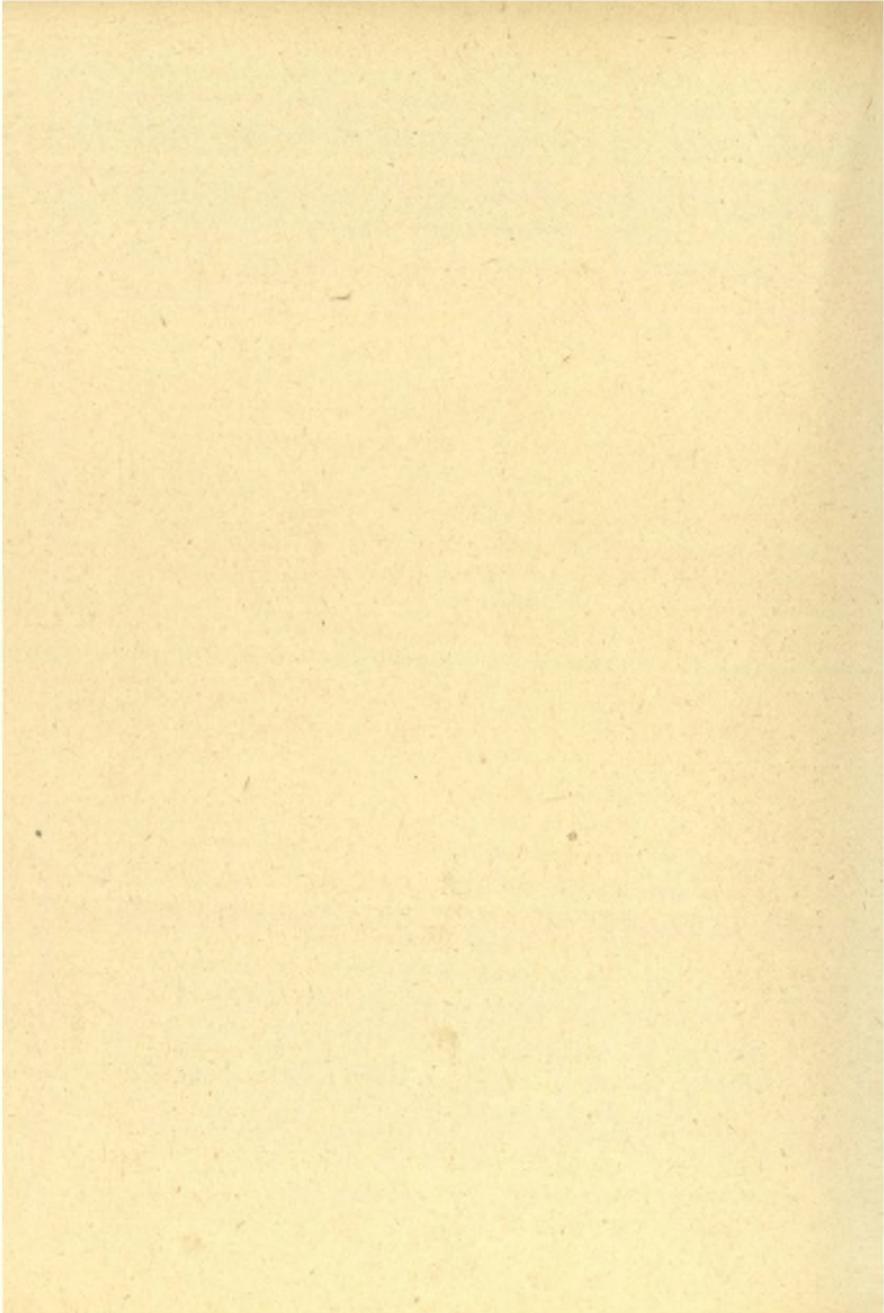
L'onde explosive se produit toujours lorsque les corps, cités dans le tableau, sont en présence d'oxygène, à la condition toutefois que le tube soit assez long. Mais lorsque ces vapeurs sont mélangées à l'air, la pression de la masse gazeuse intervient. Pour l'éther et l'alcool, l'onde explosive peut prendre naissance, le mélange étant à la pression atmosphérique; dans le cas du benzène ou du pentane, une compression préalable est nécessaire.

Dixon a constaté, dans l'inflammation des mélanges gazeux par compression adiabatique, que la flamme qui prend naissance ne provoque pas une explosion immédiate. Très souvent, les gaz brûlent lentement en refoulant le piston. Malgré la compression rapide, il semble qu'il n'apparaît pas dans la masse les ondes sonores qui sont si intenses lorsque l'inflammation est produite par l'étincelle.

*Remarque.* — La masse gazeuse peut être parcourue par d'autres ondes condensées que l'onde explosive et l'onde rétrograde. Ainsi l'arrêt complet ou partiel de l'onde explosive contre l'extrémité fermée ou dans une région étranglée du tube donne naissance à une onde condensée réfléchie.

Voici pour les vitesses de ces diverses ondes quelques chiffres obtenus par Le Chatelier avec le mélange combustible  $C^2 H^2 + O^2$ , l'inflammation ayant été provoquée par une étincelle électrique

Onde explosive.....	2990 <sup>m</sup>
Onde rétrograde.....	2300
Onde réfléchie.....	2250



## DEUXIÈME PARTIE.

### COMBUSTIBLES LIQUIDES NATURELS

---

#### CHAPITRE V.

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉTROLES.

SOMMAIRE : Les théories sur l'origine du pétrole. — Distribution des gîtes pétrolifères. — Répartition géologique des gisements pétrolifères. — Classification des produits tirés du pétrole.

---

Les pétroles appartiennent au groupe des bitumes qui comprend tous les hydrocarbures naturels, solides, liquides ou gazeux, existant à l'état libre, qui imprègnent les roches de la croûte terrestre ou même se dégagent à sa surface.

La distinction au point de vue pratique entre les hydrocarbures qu'il est possible de retirer, soit des schistes bitumineux, soit des charbons et les pétroles proprement dits, résulte du fait que ces derniers se trouvent à l'état libre dans certaines roches et dans des conditions telles qu'ils en peuvent être extraits facilement sans aucune action thermique, si même ils ne s'en séparent spontanément <sup>(1)</sup> :

*Composition chimique des pétroles.* — Les pétroles sont des mélanges en proportions variables de carbures acycliques

---

(<sup>1</sup>) LÉON BERTRAND, *Le problème géologique des pétroles* (*Science et Industrie*, 15 février 1922, p. 49).

saturés  $C^n H^{2n+2}$ , de carbures benzéniques  $C^n H^{2n-6}$  et de carbures cycliques saturés  $C^n H^{2n}$ . Ils renferment, en outre, mais en faible quantité, des carbures éthyléniques  $C^n H^{2n}$ , acétyléniques  $C^n H^{2n-2}$ , terpéniques  $C^n H^{2n-4}$ , des composés oxygénés  $C^n H^{2n-1} CO^2 H$  (acides naphthéniques) ou sulfurés  $C^n H^{2n} S$  (thiophanes) et enfin des bases azotées (hydroquinoléines).

La composition du pétrole varie d'un pays à l'autre. Les pétroles d'Amérique (pétroles forméniques) sont constitués presque exclusivement par des carbures acycliques saturés  $C^n H^{2n+2}$  depuis les premiers termes jusqu'au composé  $C^{26} H^{54}$  (1). Dans certains pétroles de Pensylvanie on a pu isoler jusqu'à  $C^{35} H^{72}$  (pétroles paraffineux).

Au point de vue de leur composition, les pétroles du Canada et de l'Ohio se rapprochent des pétroles de Pensylvanie mais ils renferment une plus grande quantité de carbures éthyléniques.

Les pétroles du Caucase (pétroles naphthéniques) sont constitués dans la proportion de 80 à 90 pour 100 d'hydrocarbures cycliques saturés. Les pétroles des gisements Carpathiques (pétroles mixtes) sont intermédiaires entre les huiles d'Amérique et celles de Russie.

Enfin les pétroles de Bornéo, de Sumatra se distinguent des précédents par leur richesse en carbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes). Aussi pendant la guerre, ces pétroles étaient-ils, avant d'être utilisés dans les moteurs, fractionnés puis traités par le mélange sulfonitrique. Les composés nitrés dérivant des carbures aromatiques étaient employés comme explosifs.

#### Les théories sur l'origine du pétrole.

Les différentes théories proposées pour expliquer la formation des pétroles se classent en deux grandes catégories :

---

(1) MABERY, *Am. Chem. Journ.*, vol. 33, p. 251.

- I. Les théories inorganiques;
- II. Les théories organiques.

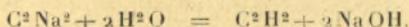
Dans la première classe, se groupent tous les essais d'explications qui font dériver le pétrole de réactions chimiques n'utilisant que des substances existant naturellement à l'intérieur de la terre.

Dans la deuxième classe, figurent toutes les théories qui admettent que le pétrole provient de la décomposition de matières animales ou végétales.

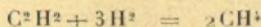
### I. — ORIGINE INORGANIQUE.

α. Une première tentative d'explication de l'origine purement chimique des pétroles fut faite par Berthelot en 1866.

Les métaux alcalins libres réagissant, à température suffisamment élevée, soit sur l'acide carbonique, soit sur des carbonates alcalino-terreux, peuvent donner naissance à des carbures alcalins,  $C^2Na^2$  par exemple, qui en présence de vapeur d'eau produisent de l'acétylène



Au contact de l'hydrogène provenant de l'action des métaux alcalins sur la vapeur d'eau, il peut se former du méthane



ou de l'éthylène



Or, Berthelot (1) a montré qu'à partir de  $C^2H^2$ ,  $CH^4$  et  $C^2H^4$ , il était possible d'obtenir toute une série d'hydrocarbures, analogues à ceux du pétrole.

Le benzène  $C^6H^6$ , le styrolène  $C^8H^8$ , le bihydrure de

---

(1) BERTHELOT, *La synthèse chimique*, p. 223. — Voir aussi BERTHELOT et JUNGFLISCH, *Chimie organique*.

naphtalène  $C^{10}H^{10}$ , etc. résultent de la polymérisation au rouge sombre de l'acétylène.

L'acétylène et l'éthylène dans les mêmes conditions de températures donnent l'éthylacétylène  $C^8H^6$ .

Les corps ainsi formés peuvent s'unir les uns aux autres avec ou sans perte d'hydrogène;  $C^{10}H^{10}$  perdant  $H^2$  donne le naphtalène  $C^{10}H^8$  qui, avec  $C^2H^2$ , produit l'acénaphène  $C^{12}H^{10}$ .

Le benzène et le styrolène engendrent l'anthracène  $C^{14}H^{10}$ ; La suite indéfinie de ces combinaisons progressives se déroule ainsi par l'action prolongée de la chaleur sur l'acétylène qui réagit lui-même sur les produits qu'il a formés d'abord.

Le processus précédent conduit principalement à des carbures contenant un ou plusieurs noyaux benzéniques; les recherches de MM. Sabatier et Senderens permettent de se rendre compte comment ont pu se former, toujours à partir de l'acétylène, des carbures forméniques et cycliques saturés.

En présence de nickel réduit et aux environs de  $200^{\circ}$ , l'acétylène et l'hydrogène donnent lieu à la production de carbures liquides à odeur de pétrole et qui sont d'autant plus volatils que la température d'obtention a été plus basse. Le liquide obtenu contient surtout des carbures forméniques avec une petite quantité de carbures cycliques saturés. L'acétylène passant seul, entre  $200^{\circ}$  et  $300^{\circ}$ , sur du nickel réduit, une réaction vive se produit avec incandescence du métal; on recueille des hydrocarbures verdâtres par réflexion et rouges par transparence. Ceux-ci, soumis à une hydrogénation directe à  $200^{\circ}$ , toujours sur nickel réduit, donnent un mélange de carbures forméniques et cycloforméniques.

Les mêmes réactions ont lieu en présence de cobalt, de fer ou de cuivre réduits.

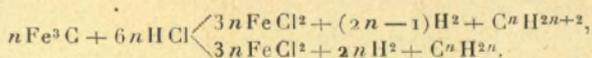
De ces expériences, MM. Sabatier et Senderens concluent que : « Si l'hydrogène est en grand excès, le mélange gazeux (hydrogène et acétylène) arrivant sur du nickel, du cobalt ou du fer disséminés dans les roches subjacentes à des tempé-

ratures qui peuvent être inférieures à 200°, engendre le pétrole américain en même temps que de très grandes quantités de gaz combustibles. Si l'acétylène arrive seul sur les métaux divisés, il fournit surtout des carbures aromatiques que l'action immédiate ou consécutive de l'hydrogène au contact des mêmes métaux transforme en pétrole du Caucase. »

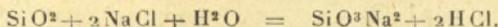
Au mode de formation que nous venons d'exposer, on a fait l'objection qu'il suppose l'existence simultanée de métaux alcalins ou alcalino-terreux pour donner l'hydrogène, de carbures de ces métaux pour produire l'acétylène et de métaux du groupe du fer pour provoquer l'hydrogénation.

Il faut toutefois remarquer que l'acétylène, l'éthylène, etc. peuvent prendre naissance dans bien d'autres circonstances. Cloez, en 1877, a montré que la fonte attaquée par les acides minéraux donne quelques carbures non saturés absorbables par le brome et des carbures saturés  $C^n H^{2n+2}$  parmi lesquels il isola des carbures de formule  $C^{10} H^{22}$  à  $C^{16} H^{34}$ , identiques à ceux du pétrole.

La réaction peut se représenter suivant les cas par le schéma



L'acide chlorhydrique nécessaire à la réaction proviendrait de l'action, à la température élevée des régions profondes, de la silice sur le chlorure de sodium



Enfin, il résulte des expériences de Bergius que l'hydrogénation est possible sans catalyseur lorsque l'on emploie, à 400°, l'hydrogène gazeuse sous une pression de 100-200<sup>atm</sup>.

β. Une autre théorie inorganique, partant du fait que le magma interne a laissé échapper et dégage encore des gaz contenant des hydrocarbures, rattache la formation des gisements de pétrole à l'activité volcanique.

Divers chimistes, Brun, Dewar, Ansdell et Armand Gautier, ont en effet montré que toutes les roches cristallines

(granite, gneiss, etc.) renferment toujours dans des cavités microscopiques des gaz tels que l'hydrogène et l'acide carbonique et aussi des hydrocarbures; ces derniers existant en partie à l'état liquide et en partie à l'état gazeux, les divers corps se dégagent des roches lorsque celles-ci sont soumises à l'action soit d'un acide, soit de la chaleur.

Ainsi Armand Gautier a pu extraire d'un certain échantillon de granite de Vire 4209<sup>cm<sup>3</sup></sup> de gaz par kilogramme de matière; ces gaz contenaient 82,8 pour 100 d'hydrogène et 1,09 pour 100 de méthane. Dans un autre échantillon, l'analyse a révélé l'existence de traces de benzène.

Le magma interne contient aussi des hydrocarbures ainsi qu'on peut le constater lors des éruptions volcaniques. Les gaz dégagés par la fumerolle de Saint-Pierre (Montagne Pelée) contenaient 5,46 pour 100 de méthane.

Se basant sur ces résultats, on peut imaginer que pendant de longues périodes, des cavités se soient trouvées, par des cassures, en communication avec le noyau central. Les hydrocarbures qui s'en dégagent se seraient rassemblés dans ces cavités, et c'est ainsi que se seraient constitués les gisements actuels du pétrole.

D'après cette théorie, les gisements pétrolifères n'ont donc pu continuer à se former qu'à la condition que le sol ait conservé son instabilité et soit secoué par des frémissements qui, même minimes, pouvaient encore suffire à rafraîchir les cassures qui laissaient passer les vapeurs. Il semble donc que le pétrole doit se trouver, au moins en partie, dans les régions à troubles sismiques relativement fréquents.

Dans les îles Philippines, à Java et à Sumatra, il y a coïncidence entre les zones sismiques et les zones pétrolifères.

Il est possible cependant d'expliquer autrement les faits précédents; la présence d'hydrocarbures dans les roches ignées peut provenir de ce que celles-ci ont rencontré sur leur parcours des restes organiques, les séismes fréquents n'ayant pour effet que de faciliter l'ascension du pétrole vers les couches supérieures.

## II. — ORIGINE ORGANIQUE.

Dès que l'on eut constaté dans les gisements soit d'asphalte, soit de pétrole, l'existence de fossiles d'origine animale (orthocératites qui contiennent près d'un quart de litre de pétrole) dans le calcaire de Trenton (Canada) ou d'origine végétale (sigillaires) (Kentucky, États-Unis), on fut tout naturellement amené à attribuer au pétrole une origine organique végétale ou animale suivant la nature des fossiles.

α. La possibilité de la formation du pétrole à partir d'une substance animale fut, dès 1863, soutenue par Laurent qui obtint des carbures acycliques saturés par la distillation d'acides gras dans un courant d'eau surchauffée.

Ces expériences furent reprises par Engler. Par distillation d'huile de poisson sous diverses pressions (4 à 10<sup>atm</sup>) et à des températures variant de 320° à 400°, Engler obtint des gaz combustibles et des liquides bruns à fluorescence verte contenant du pentane, de l'hexane normal, un heptane secondaire, un octane, un nonane, du benzène et même, dans certains cas, des carbures cycliques saturés.

La rectification entre 140° et 300° du distillat recueilli fournit des produits qui, raffinés par les procédés habituels, constituaient un mélange de densité 0,803 et dont le point éclair était de 27° C., mélange par conséquent identique au pétrole raffiné ordinaire.

Pour préciser ces conditions de formation, Engler distilla, sous une pression de 16<sup>atm</sup>, des mollusques et des poissons desséchés; le liquide résultant de l'opération se rapprochait si peu du pétrole que Engler en conclut que les restes animaux avaient dû subir une putréfaction particulière préalable avant d'être soumis à une distillation naturelle dans les couches profondes, cette putréfaction ayant pour objet de faire disparaître l'azote pour ne laisser subsister que les matières grasses.

Il est d'autant plus intéressant d'examiner comment peut s'effectuer cette putréfaction spéciale que les partisans

de l'origine purement végétale des pétroles supposent, eux aussi, que c'est d'une transformation de même nature des débris végétaux que les hydrocarbures résulteraient.

A l'abri de l'air, les bactéries anaérobies peuvent, en effet, comme l'a montré Potonié, agir sur les matières organiques de deux façons différentes :

1<sup>o</sup> Ou bien il y a un phénomène d'*incarbonisation*, de dégradation de la cellulose, l'oxygène et l'hydrogène s'éliminant, avec une faible partie du carbone, sous forme d'eau, d'acide carbonique et de méthane.

Ce processus, qui tend à donner des carbures riches en carbone, est celui suivant lequel s'effectue la transformation des végétaux en tourbes, lignites et houilles. Le tableau suivant montre l'enrichissement progressif en carbone de la matière première au cours de cette évolution.

TABLEAU XXVI.

Substances.	Composition chimique.		
	C.	H.	O + Az.
Bois.....	50	7	40
Tourbe.....	60	6	32
Lignite.....	70 à 75	5,5	15 à 25
Houille maigre à longue flamme..	80 à 84	5,5	10 à 12
» grasse à longue flamme..	84 à 88	5,5	9 à 10
» grasse à courte flamme..	86 à 90	5	5,5 à 7
» maigre à courte flamme..	90 à 93	5	4,5 à 5,5
Anthracite.....	95	2	3

2<sup>o</sup> Ou encore par un type particulier de transformation, la *bituminisation* qui s'effectuerait de préférence sur les matières grasses *animales* ou *végétales* qui renferment déjà relativement beaucoup d'hydrogène; il y aurait disparition progressive de l'oxygène et formation de carbures riches en hydrogène.

Cette incarbonisation ou cette bituminisation se serait produite sous l'action de certains microcoques dont B. Renault a retrouvé les traces dans les lignites (*M. lignitum*) ou dans les bogheads ou les cannels (*M. petrolei*).

Potonié admet que les matières végétales et animales qui se déposent sur les fonds marins, mélangées à des particules très fines de sable, d'argile, de calcaire, etc., finissent par constituer une boue organique qu'il désigne sous le nom de « sapropel ».

Pour que les bactéries anaérobies puissent agir, il convient que la matière minérale qui fait partie du sapropel soit argileuse ou calcaire, le sable étant trop perméable à l'air. Ce sapropel, en perdant l'eau, se consolide et forme une roche argileuse ou calcaire suivant la nature des débris minéraux qui l'accompagnent, roche riche en produits de transformation des matières organiques qui est dite « sapropélite » et constitue une « roche mère de pétrole ».

Il semblerait donc que le pétrole doit se trouver dans des roches argileuses ou calcaires. Or, si l'on examine les terrains qui correspondent au niveau pétrolifère, dans la région des Apalaches, par exemple, les gisements exploitables se trouvent presque toujours dans le sable ou dans les grès tendres (roche magasin).

On est amené à penser que, sous l'influence de causes diverses, les hydrocarbures ont quitté leur gisement originel. Ils sont en gisement secondaire. La pression des gaz qu'émet le pétrole, les mouvements du sol, son propre poids, les courants d'eau salée, la capillarité, ont pu l'entraîner fort loin de son lieu d'origine.

La migration de la roche mère à la roche magasin s'effectue par des fissures dans le cas des roches dures (grès, calcaire, silex) ou par diffusion dans des roches marneuses.

Dans le cas d'une diffusion, il se produirait un fractionnement du pétrole qui est peut-être la cause de la diversité du pétrole brut d'une même région.

Ainsi, d'après Mrazec, le pétrole normal ou primaire le « Protopétroleum » des auteurs allemands, est paraffineux et relativement pauvre en hydrocarbures saturés. Au contraire, les pétroles des gisements secondaires, pétroles dont la mise en place a été produite par des forces orogé-

niques, sont moins riches en paraffines tandis que la teneur en composés saturés augmente.

D'après Engler, c'est une transformation de ce dernier genre qu'auraient subi les débris animaux ayant donné naissance au pétrole. Pour donner une idée de la façon dont des organismes en nombre suffisant ont pu se trouver réunis en un seul point et former par décomposition des gisements importants de pétrole, nous rappellerons une observation faite par M. Androusoff dans le golfe de Karabougas (mer Caspienne). Ce golfe est une lagune peu profonde qui communique avec la mer par une passe très étroite et dont le seuil est à un niveau plus élevé que le fond de la lagune. L'évaporation a tellement augmenté la salure à l'intérieur du golfe que les poissons qui y pénètrent y meurent. A l'époque des chaleurs les côtes sont couvertes de poissons morts qui s'ensevelissent peu à peu dans la vase.

*Théorie de Mrazec.* — Mrazec ayant constaté que dans les gisements pétrolifères roumains on ne trouvait pas trace de restes d'animaux supérieurs ou de grande taille, mais seulement des fossiles marins tels que les nummulites, en conclut que le pétrole des Karpathes n'est pas dû à l'accumulation des cadavres d'une faune marine d'ordre supérieur mais au contraire provient de la bituminisation de microorganismes végétaux ou animaux. Ces microorganismes constituaient le plancton vivant dans des lagunes probablement sursalées, condition favorable à son développement (1). On sait d'ailleurs que la quantité de matière vivante contenue dans la masse des eaux sous la forme de plancton dépasse de beaucoup en importance celle qui est constituée par l'ensemble des grands animaux. Pour que ces accumulations de microorganismes aient pu donner naissance à de véritables gisements, il faut supposer de plus que les lagunes

---

(1) Plus riche en graisse que les plantes terrestres, le plancton, de ce fait, se rapproche des animaux.

s'affaissaient au fur et à mesure que s'effectuait la sédimentation.

β. *Formation à partir des végétaux supérieurs.* — Pour Kraemer, l'origine du pétrole serait franchement végétale, ce seraient les organismes des époques dévonienne, carbonifère, etc. pendant lesquelles la vie végétale offrait un développement qu'elle n'a jamais atteint plus tard, qui auraient fourni la matière première des gisements de houille et des réserves de pétrole qui sont exploités de nos jours.

Un gisement de pétrole, comme une couche de houille, correspondrait à un dépôt effectué dans un estuaire soit à la suite d'une crue subite du fleuve qui y débouchait, soit à la suite d'une saison pluvieuse, Les végétaux enfouis auraient alors subi ou le processus d'incarbonisation si la teneur en matières minérales était assez élevée, ou le processus de bituminisation si cette teneur était faible. D'après Craig, ces deux types d'évolution s'excluraient mutuellement.

En 1918, une nouvelle théorie de la formation du pétrole fut proposée par Pictet (1) à la suite de ses recherches sur la houille. L'étude du liquide qui imprègne la houille et qu'on en peut retirer soit en la traitant par le benzène, la pyridine ou la quinoléine ou par distillation (2) à basse température et à basse pression, l'amena à formuler les conclusions suivantes : « Ce liquide possède dans son ensemble la plupart des propriétés du pétrole et peut les remplacer dans leurs divers emplois.... Il est formé d'hydrocarbures qui font partie intégrante de certains pétroles naturels. Il n'est cependant absolument identique à aucun pris isolément, il renferme les constituants de plusieurs d'entre eux; la proportion des hydrocarbures non saturés y est plus forte que

---

(1) PICTET, *Recherches sur la houille (Annales de Chimie, 9<sup>e</sup> série, t. X, 1918, p. 249-330).*

(2) Voir page 300.

dans les pétroles analysés jusqu'ici. C'est un pétrole d'un type nouveau; ce n'en est pas moins du *pétrole*. »

Ce liquide qui imprègne la houille s'y formerait lentement et continuellement aux dépens de certains constituants solides. Cette décomposition n'est pas encore terminée chez la plupart des charbons fossiles actuels, les preuves en sont le grisou, l'acide carbonique et l'eau que ces charbons continuent à dégager.

Pour Pictet et son collaborateur Bouvier <sup>(1)</sup>, le pétrole se serait donc formé soit à partir des charbons fossiles ou, contrairement à l'opinion de Craig, concurremment avec eux comme un produit accessoire de leurs transformations successives. Il ne serait autre chose que le liquide de la houille qui aurait quitté son gisement d'origine après une distillation naturelle extrêmement lente effectuée à basse température et à basse pression.

A la théorie de Pictet, on a fait l'objection suivante : La décomposition, si elle a lieu à l'abri de l'air, devrait laisser un résidu de charbon; or, on ne trouve pas ce résidu et, de plus, les mines de charbon ne se rencontrent jamais dans les régions pétrolifères.

Cette critique ne paraît pas fondée, puisqu'en général le pétrole est en gisement secondaire et qu'en certain cas le charbon n'est pas très éloigné des gisements pétrolifères.

C'est ainsi que les lignites de Lobsann et de Péchelbronn sont accompagnés de sources de pétrole; de même aux États-Unis, la couche d'anthracite des Monts Alleghanys n'est pas fort distante des régions pétrolifères de la Pensylvanie.

*Conclusions.* — La tendance actuelle est d'adopter les théories organiques qui expliquent la présence dans le pétrole de bases pyridiques et de corps optiquement actifs. Le pouvoir rotatoire des huiles brutes serait dû à la présence de certains alcools spéciaux cholesterol et phytosterol,

---

(1) PICTET et BOUVIER, *Recherches sur la houille (Annales de Chimie, 9<sup>e</sup> série, t. X, 1918, p. 319 et suiv.)*.

substances trouvées respectivement dans les graisses animales et végétales, ce qui implique, pour le pétrole, la nécessité de dérivés de matières organiques.

Cependant les travaux de M. Mailhe <sup>(1)</sup> sur la transformation catalytique des huiles végétales (p. 290) montrent comment les deux théories organique et inorganique

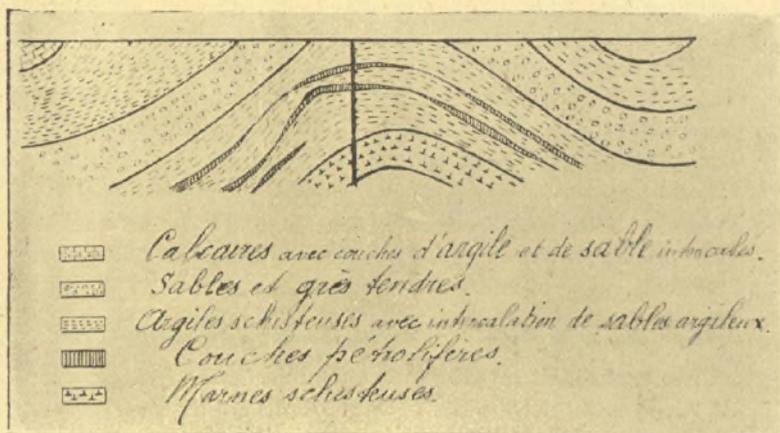


Fig. 41. — Coupe de l'anticlinal de Ponta (Presqu'île d'Apcheron)

peuvent se concilier : Les huiles d'animaux marins ou des végétaux auraient subi une décomposition sous l'action de la chaleur terrestre, au contact des oxydes, carbonates, silicates métalliques associés ou non à certains métaux. Il en serait résulté des produits gazeux : hydrogène, anhydride carbonique, méthane, carbures éthyléniques et forméniques, ainsi que des produits liquides saturés et non saturés. Ces derniers subissant l'action de l'hydrogène au contact de métaux présents dans l'écorce terrestre auraient été transformés en composés saturés. L'ensemble de ces

<sup>(1)</sup> MAILHE, *Transformation catalytique des huiles végétales et animales en pétrole* (Annales de Chimie, t. VII, 1922, p. 304).

produits liquides peut avoir une composition bien différente suivant la température à laquelle la première dislocation s'est effectuée.

#### Distribution des gîtes pétrolifères.

Dans sa migration, le pétrole doit s'arrêter finalement sous un toit imperméable aux hydrocarbures et formant cloche et, comme il tend à monter vers la surface du sol par capillarité par exemple, il vient s'accumuler sous les voûtes des couches qui l'arrêtent. Les gisements de pétrole tendent à se disposer suivant les axes des anticlinaux. Là, sous l'action de la pesanteur, les gaz, les huiles et l'eau salée se séparent par ordre de densité et, quand les gaz sont abondants, le pétrole, dont la densité est intermédiaire entre celles des gaz et de l'eau qui l'accompagnent, gagne sur les flancs de l'anticlinal (*fig. 41*).

#### Répartition géologique des gisements pétrolifères.

Aux États-Unis on trouve le pétrole dans les formations de l'époque primaire aussi bien que dans les couches plus récentes des époques secondaire et tertiaire. Ainsi, tandis que dans la région des Appalaches les gisements pétrolifères se rencontrent principalement dans les terrains carbonifère et dévonien et même, mais avec moins d'extension, dans le silurien et le cambrien, en Californie on en trouve dans le crétacé; dans le Texas et la Louisiane les formations salifères qui accompagnent le pétrole appartiennent à différentes époques depuis l'éocène jusqu'au pléistocène.

Dans les autres parties du monde, les gisements exploités sont situés presque exclusivement dans les terrains tertiaires et quelquefois dans les terrains secondaires. Nous citerons comme exemples : en France, Pechelbronn (oligocène); en Italie, Veleja (éocène); en Roumanie (oligocène, miocène et plus rarement crétacé); en Galicie (éocène et crétacé); en Russie, Bakou (éocène, oligocène, miocène); dans les Iles de la Sonde (miocène); Afrique du Nord (miocène).

**Répartition des gisements pétrolifères à la surface du globe.**

Si l'on compare les cartes qui donnent l'une (*fig. 42*) la disposition des principaux gisements connus à la surface du globe et l'autre (*fig. 43*) <sup>(1)</sup> qui fait connaître les aires océaniques ou géosynclinales des temps secondaire et tertiaire, on ne peut être que frappé de la relation qui existe entre la position des gisements de pétrole et l'emplacement des chaînes de montagnes récentes.

*Production mondiale.* — Le tableau suivant dû à M. Pierre L'Espagnol de la Tramerye <sup>(2)</sup>, fait connaître la production mondiale de 1910 à 1920 :

	Barils <sup>(3)</sup> .
1910.....	327 937 629
1911.....	344 174 355
1912.....	352 446 598
1913.....	384 667 550
1914.....	399 667 168
1915.....	426 370 894
1916.....	459 438 319
1917.....	505 362 367
1918.....	514 729 354
1919.....	551 000 000
1920.....	684 000 000

Il est à remarquer que la production qui a doublé, de 1911 à 1920, était d'environ 500 000 barils il y a un demi-siècle.

**Classification des produits tirés du pétrole.**

Les deux tableaux suivants annexés aux décrets du 30 août 1919 et 30 juin 1920 donnent, au point de vue légal, les caractéristiques des divers produits tirés du pétrole.

(1) Les figures 42 et 43 sont empruntées à l'article de M. LÉON BERTRAND, *Le problème géologique des pétroles*, paru dans le numéro *Science et Industrie* du 15 février 1922.

(2) PIERRE L'ESPAGNOL DE LA TRAMERYE, *La lutte mondiale pour le pétrole*, p. 40.

(3) Baril de 42 gallons, c'est-à-dire de 159 litres.



Fig. 42. — Distribution des principaux gisements de pétrole connus à la surface du globe.

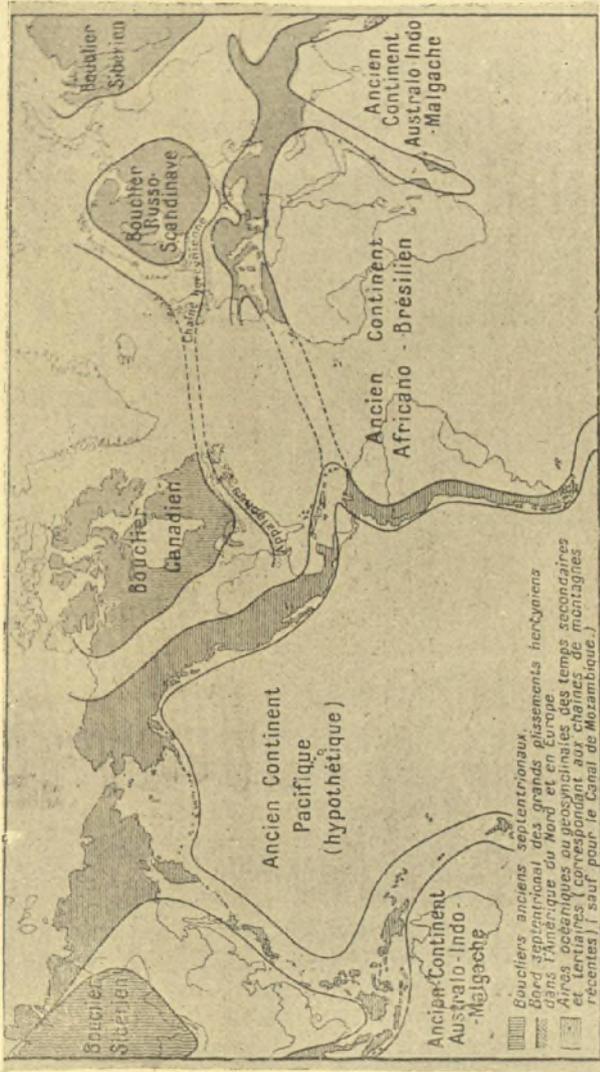


Fig. 43. — Grandes lignes de la structure géologique du globe, en rapport avec la distribution des gisements de pétrole.

TABLEAU annexé au décret du 30 juin 1920. — *Définition des huiles de pétrole, de schiste et autres huiles minérales.*

Désignation des produits.	Caractéristiques.	Observations.
Essences.....	Produits incolores ou légèrement jaunâtres distillant jusqu'à 150° à l'appareil de Luynes-Bordas avec thermomètre plongeant.	Ces produits sont ceux soumis à la taxe de 20 <sup>fr</sup> par hectolitre.
Huiles raffinées ou lampantes.....	Produits incolores légèrement jaunâtres distillant après 150° et avant 325° même appareil.	
Huiles lourdes.....	Huiles de graissage et résidus de distillation ne renfermant aucune proportion de produits distillant avant 325°.	Non passibles de la taxe de 20 <sup>fr</sup> .
Huiles combustibles.	Huiles noires liquides définies par le règlement du 30 août 1919.	
Brais et cokes.....	<i>Voir le règlement susvisé.</i>	

*Définition des produits pétroliers auquel s'applique la loi du 5 août 1919.*

Désignation des produits et sous-produits.	Définitions caractéristiques.	Emplois qu'ils doivent recevoir.
Huile lourde, dite « gas oil ». ....	Couleur brune, noirâtre. Ne distillant pas plus de 10 pour 100 en volume avant 275°, thermomètre plongeant, appareil de Luynes-Bordas. Inflammabilité Luchaire entre 50° et 110° C. Fluidité Barbey 300 divisions au minimum à la température de 20°. Matières éliminables par l'acide sulfurique à 66° : 5 pour 100 en volume au minimum.	Alimentation des moteurs ou combustion sous toutes formes.
Combustible liquide, dit « fuel oil ». ....	Couleur noirâtre. Ne distillant pas plus de 10 pour 100 en volume avant 275°, thermomètre plongeant, appareil de Luynes-Bordas.	

Désignation des produits et sous-produits.	Définitions caractéristiques.	Emplois qu'ils doivent recevoir.
	Inflammabilité Luchoire, entre 50° et 140°.	
	Matières éliminables par l'acide sulfurique à 66°: 25 pour 100 en volume au minimum.	
Résidus consistants, dits « road oil » . . . .	Couleur noire. Ne distillant pas plus de 2 pour 100 en volume avant 300°.	Construction et entretien des routes ou combustion sous toutes ses formes.
	Matières éliminables par l'acide sulfurique à 66°: 90 pour 100 en volume au minimum.	
Brais de pétrole . . . . .	Couleur noirâtre, à l'état dur, mi-dur, mi-mou ou mi-fluide, point de ramollissement égal ou inférieur à 100°.	Mêmes emplois que les résidus de la catégorie des résidus consistants.
	Mêmes caractéristiques que les résidus consistants, en ce qui concerne les matières éliminables par l'acide sulfurique.	
Cokes . . . . .	Couleur noire. Etat solide, bulbeux, très léger et dépourvu de cendres.	Sans conditions d'emplois.
Huiles raffinées ou lampantes, essences, huiles de graissage et autres huiles lourdes, paraffine et vaseline obtenues dans les usines exercées . . . . .	Caractéristiques suivies pour l'application du tarif des douanes aux produits importés de l'étranger.	Sans conditions d'emplois.

Nous donnons de plus à titre de renseignements les caractéristiques commerciales des produits issus des pétroles de Pêchebron (1).

(1) Extrait du Rapport : *La terminologie des produits pétrolières et leurs caractéristiques physiques et chimiques (Congrès international des combustibles liquides, 9-15 octobre 1922).*

TABLEAU XXVII. — *Caractéristiques commerciales*

DÉSIGNATION COMMERCIALE	DENSITÉ	COULEUR	INFLAMMABILITÉ
Gazoline (0,650/660).....	0,650/660	Incolore	
Socaline luxe (0,700/710).....	0,700/710	»	
Socaline extra (0,710/715).....	0,710/715	»	
Socaline (0,730/735).....	0,730/735	»	
White spirit.....	0,760/765	»	25/30° Granier
Pétrole lampant.....	0,805/810	Incolore très légèrement jaunâtre	40/50 »
Huile de nettoyage.....	0,830/840	Jaune très clair	env. 100° Luchaire
Huile C. O.....	0,835/845	Brun jaunâtre	»
Gas-Oil O.....	0,830/860	Brun foncé	80/ 90 Luchaire
Spindle 65.....	0,860/870	Jaune clair	130/135 »
» 75.....	0,875/880	Brun jaune	env. 130 »
» 85.....	0,880/890	Brun jaune	155/165 »
Machine 44.....	env. 0,900	Brun rouge, reflet verdâtre	185/195 »
» 55.....	0,905/910	Rouge reflet verdâtre	195/205 »
» 66.....	env. 0,910	Rouge reflet verdâtre	205/215 »
Huile noire (0,945/955).....	0,945/955	Noirâtre	155/165 »
Huile D. S.....	0,900/910	Noirâtre	70/ 90 »
Brai d'asphalte.....	0,970/980	Noire	
Brai (60/80).....		Noire	
Brai (100/120).....		Noire	
Paraffine (52/55).....		Blanche	
» (56/58).....		Blanche	
Coke de pétrole.....			

des produits issus des pétroles de Pechelbronn.

FRACTIONNEMENT EN 1/20°			FLUIDITÉ BARBEY				POINT DE FUSION — Méthode		DÉSIGNATION du groupe
début	début des		20°	35°	50°	100°	Kraemer Sarnow	gali- cienne	
	$\frac{11}{20}$	$\frac{29}{20}$							
25/30°	55/60°	100/105°							Éther de pétrole Essence tourisme Ess poids lourds
45/55	env. 100	145/150							
50/55	105/110	150/155							
70/80	120/125	175/185							
125/130	150/155	185/190							
170/175	240/250	300/310							Huile de nettoyage
215/250	300 305	355/360							
10 °/6 avant	275°								
230/235	300/305	360/370							Huile à gaz
10 à 15 °/6 avant	275°								
			env.	env.	env.	env.			Huiles à broches
			300	500	780				
			220	380	550				
			140	260	440				
				100	180	700			Huiles de machine
				75	145	620			
				55	110	540			
					20/25	env. 180			Combustible liquide
					150/200	env. 600			
							60/80°		Brai de pétrole
							100/120		
								52/55°	Paraffine
								55/58	
									Coke de pétrole
Solides à la température ordinaire									

## CHAPITRE VI.

### ESSENCES.

SOMMAIRE : Propriétés générales. — Analyse chimique sommaire des essences. — Analyse complète d'une essence de pétrole passant en dessous de 150°.

---

Nous commencerons l'étude des dérivés pétrolifères par les essences, les travaux tant physiques que chimiques consacrés à celles-ci étant plus avancés que pour les autres produits.

Conformément aux indications du tableau annexé au décret du 30 juin 1920 (p. 206), nous désignerons sous le nom d'*essences* les produits provenant de la distillation du pétrole brut et passant avant 150°.

*Aspect.* — L'essence doit être incolore, limpide, même après agitation et ne donner lieu à aucun dépôt.

*Densité.* — On donne généralement la valeur de la densité à 15°. Si la mesure est faite à une autre température voisine de 15°, on passe de  $D_t$  à  $D_{15}$  au moyen de la formule

$$D_t = D_{15} - \alpha(t - 15) + \beta(t - 15)^2,$$

Le Tableau XXXVII (p. 257) donne les valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$  en fonction de  $D$ .

On peut aussi calculer  $D_{15}$  en partant de  $D_t$  au moyen de la formule empirique suivante, adoptée par la pratique de

l'industrie pétrolifère (1)

$$D_{15} = D_t + (t - 15)(15 - 10 D_t) \times 0,0001.$$

De la densité considérée isolément, on ne peut rien déduire au sujet des qualités de l'essence. C'est ainsi que des essences d'origine asiatique (Bornéo), de densités 0,765, 0,744, 0,757 ont donné en aviation, au point de vue de la puissance et de la bonne tenue du moteur, des résultats supérieurs à ceux obtenus avec une essence américaine de densité 0,716.

*Coefficient de viscosité. Point de congélation. Points d'inflammabilité et de combustion.* — Ces essais dans le cas des essences sont sans intérêt immédiat.

*Pouvoir calorifique.* — Le pouvoir calorifique à volume constant de l'essence, dans le cas où elle ne contiendrait que des carbures forméniques, serait d'environ 11500 calories (voir p. 132). Il diminue quand la teneur en carbures cycliques saturés et en aromatiques augmente.

La formule suivante :

$$P_v = 101 \text{ Ar} + 112 \text{ C} + 113 \text{ E} + 115 \text{ Ac},$$

permet d'obtenir, à 5 ou 6 pour 100 près, la valeur du pouvoir calorifique à volume constant.

E, Ar, C, Ac sont respectivement les pourcentages de l'essence en carbures éthyléniques (exprimés en amylène) aromatiques, cycliques saturés et acycliques. Nous verrons comment on détermine ces diverses quantités.

*Essai de distillation.* — Nous indiquerons la méthode utilisée par le contrôle de l'aéronautique.

La distillation porte sur un volume  $V = 500^{\text{cm}^3}$  d'essence et est faite dans un ballon d'un litre chauffé par un Bunsen.

---

(1) CHERCHEFFSKY, *Détermination de la provenance d'un naphte ou de ses dérivés*, p. 9.

La flamme est protégée contre les courants d'air par un carton d'amiante entourant le support du ballon.

Le ballon, l'ajutage à robinet destiné à recueillir l'essence, le thermomètre et les éprouvettes graduées dans lesquelles sont recueillis les distillats, sont d'un type parfaitement déterminé (fig. 44). Les principales dimensions sont indi-

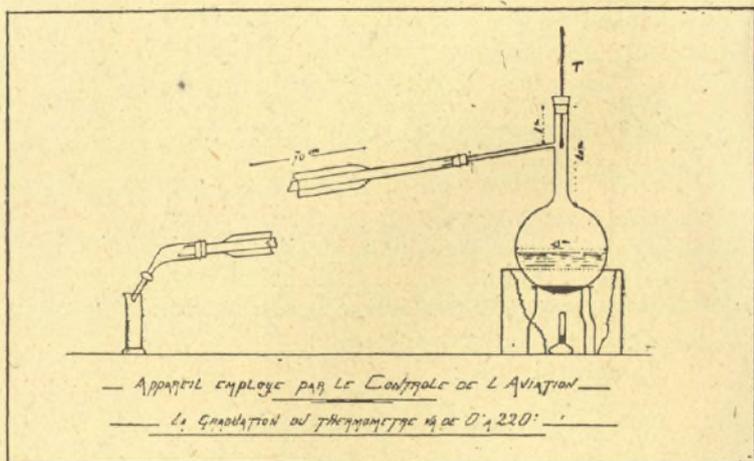


Fig. 44.

quées sur la figure. Le thermomètre (diamètre 5<sup>mm</sup>, longueur 320<sup>mm</sup>) porte une graduation d'une longueur de 232<sup>mm</sup> qui s'étend de + 10° C. à + 215° C. La division 10° se trouve à 73<sup>mm</sup> de l'extrémité voisine du réservoir qui a lui-même une hauteur de 10<sup>mm</sup>. Le thermomètre est placé de telle façon que la partie supérieure de son réservoir se trouve au niveau du tube de dégagement. Celui-ci communique avec un réfrigérant d'au moins 70<sup>cm</sup> de longueur dont l'ajutage recourbé, muni d'un robinet, pénètre de 15<sup>mm</sup> dans l'ouverture de l'éprouvette graduée de 25<sup>cm</sup> maintenue verticale. Cette éprouvette, d'un diamètre intérieur

de 20<sup>mm</sup>, est recouverte d'une lame de mica percée d'un trou pour laisser passer l'ajutage. Ce dispositif a pour but d'éviter l'évaporation. Si l'on reçoit l'essence, à sa sortie du réfrigérant, sans précaution spéciale dans l'éprou-

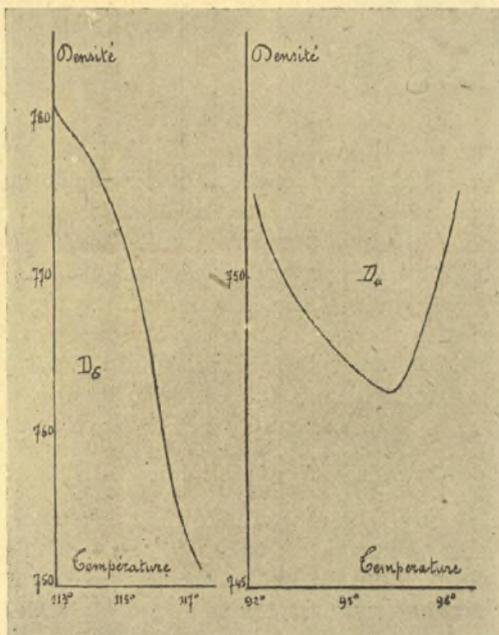


Fig. 45.

vette, on voit quelquefois, dans le cas d'essence contenant des produits très volatils, l'extrémité du réfrigérant se recouvrir de givre, ce qui indique une évaporation active.

On note la température  $t_0$  à laquelle commence la distillation, ainsi que les volumes distillés aux différentes températures, en recueillant séparément les différents vingtièmes

jusqu'au dix-neuvième inclusivement, le dernier restant dans le ballon.

La loi de distillation sera représentée par la courbe obtenue en prenant comme abscisse la température  $t$  et comme ordonnée le volume  $v$  distillé à cette température (courbe thermique).

Si l'on mesure la densité des différents vingtièmes, on pourra tracer soit la courbe d'origine, soit la courbe de composition.

*Remarque.* — Pour les essences d'origine américaine utilisées dans l'aviation, les densités des distillats vont en croissant quand la température s'élève. Il n'en est pas toujours ainsi, lorsque l'essence contient une assez forte proportion de carbures aromatiques ou cycliques saturés. La figure 45 est relative à des échantillons  $D_4$  et  $D_6$  d'essence de Bornéo livrés pendant la guerre à l'aviation par le Service des Poudres. Dans l'un des cas ( $D_6$ ), la densité décroît constamment quand la température d'ébullition s'élève. Dans l'autre cas ( $D_4$ ), la densité passe par un minimum.

*Influence de la pression atmosphérique sur les résultats de la distillation.* — L'examen des courbes de tension maxima relatives aux vapeurs d'hexane, d'heptane, d'octane, etc. montre que, pour ces différents carbures, la tension maxima dans le voisinage de leurs températures d'ébullition varie d'environ  $23^{\text{mm}}$  par degré. La température d'ébullition s'abaisse donc d'environ  $0^{\circ},44$  lorsque la pression passe de  $76^{\text{cm}}$  à  $75^{\text{cm}}$ .

Pour les essences qui sont constituées par des carbures de la même famille que les précédents, les conclusions doivent être à peu près les mêmes. Une série d'expériences faites au Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne, à la demande du STAé, ont confirmé ces prévisions. En distillant diverses essences sous différentes pressions, on a constaté un abaissement dans la température de passage des

différents vingtièmes d'environ 0°, 5 pour une baisse de pression de 1<sup>cm</sup>.

Pour une variation de pression de 36<sup>mm</sup> (variation correspondant à la différence d'altitude entre Paris et Clermont-Ferrand), l'abaissement de température serait de 1°, 8.

Nous voyons ici un exemple de l'utilité qu'il y a à mentionner la pression atmosphérique sur la feuille d'essai.

*Chaleur latente de vaporisation.* — La chaleur nécessaire à la vaporisation de l'essence dans le carburateur est empruntée à l'air. Le tableau suivant (1) donne, à côté de la température T<sub>1</sub> de l'air admis, la température T<sub>2</sub> du mélange gazeux dans la tuyauterie.

TABLEAU XXVIII.

*Moteur Lorraine-Diétrich 6809, 8 cylindres 120 × 175.*

N.	P.	T <sub>1</sub> (C).	T <sub>2</sub> (C).	Ba.	Hygro.
Essence extra (densité 0,699).					
1688	117,5	25 <sup>0</sup>	4,5 <sup>0</sup>	769	0,42
1696	118,5	23	3,5	769	0,44
1682	121	11	-1,5	767,5	0,90
Essence inter (densité 0,706).					
1686	116,5	25	8	769	0,42
1690	117,5	22	6,5	769	0,45
1678	120	11	1,5	767,5	0,88
Essence moyenne (densité 0,720).					
1673	115,5	23	11	769	0,43
1661	117,7	11,5	4	767,5	0,90

Le vide à la tuyauterie, au voisinage immédiat du thermomètre, est de 260<sup>mm</sup>-d'eau,

(1) Ces résultats expérimentaux ont été communiqués par M. Mahoux, ingénieur, chef du Service des Essais à la Société Lorraine-Diétrich.

La nature de l'essence <sup>(1)</sup> est indiquée dans la première colonne, N représente le nombre des tours à la minute, P le poids soulevé au banc, Ba la pression barométrique au moment de l'expérience et dans la dernière colonne figurent les indications de l'hygromètre.

#### Analyse chimique des essences.

Une méthode d'analyse, très élégante et très simple, a été instituée par M. L.-J. Simon, professeur au Muséum, avec la collaboration de M. Chavanne, professeur à l'Université de Bruxelles <sup>(2)</sup>.

Elle donne rapidement les pourcentages respectifs de chacune des séries de carbures ou, si l'on désire pousser plus loin les investigations, la même méthode, appliquée à des fractions d'essences judicieusement obtenues par distillation fractionnée, permet de déterminer la proportion de chacun des carbures des diverses séries.

---

<sup>(1)</sup> Pour la signification des mots *extra*, *inter*, *moyenne*, voir page 252.

<sup>(2)</sup> G. CHAVANNE et L.-J. SIMON, *Température critique de dissolution dans l'aniline des principaux carbures d'hydrogène renfermés dans les essences de pétrole* (C. R. Acad. Sc., t. 168, n° 22, 2 juin 1919, p. 1111); *Préparation de quelques hydrocarbures volatils, acycliques ou cycliques saturés renfermés dans les essences de pétrole* (Ibid., n° 26, 30 juin 1919, p. 1324); *Emploi de la température critique de dissolution dans l'aniline à l'analyse sommaire d'une essence de pétrole*, (Ibid., t. 169, n° 2, 15 juillet 1919, p. 70); *Température critique de dissolution dans l'aniline des mélanges d'hydrocarbures. Application à l'analyse des essences de pétrole* (Ibid., t. 169, n° 4, 28 juillet 1919, p. 185); *Sur la composition de quelques essences de pétroles asiatiques* (Ibid., t. 169, n° 6, 11 août 1919, p. 285); — G. CHAVANNE, L.-P. CLERC et L.-J. SIMON, *Analyse d'essence allemande d'aviation* (Ibid., n° 16, 20 octobre 1919, p. 693).

Ce procédé d'analyse est fondé sur la détermination de la température critique de dissolution.

*Température critique de dissolution.* — Pour définir ce que l'on appelle « température critique de dissolution », nous prendrons, à titre d'exemple, le type classique du phénol et de l'eau. A la température ordinaire, chacun de ces corps est soluble dans l'autre, mais ces solubilités réciproques sont faibles. L'eau phéniquée renferme environ 5 pour 100 de phénol; elle ne peut en renfermer, sans se troubler, plus de 8 pour 100 aux environs de 15°. D'autre part, le phénol est hygroscopique, la moindre trace d'eau le fluidifie; il forme avec l'eau un hydrate  $(C^6H^5)(OH)\frac{1}{2}H^2O$  fusible à 16°; mais dès qu'on ajoute un peu d'eau de façon à dépasser 25 pour 100 d'eau, on observe également un trouble. En général, on aura donc par le mélange des deux corps deux couches liquides superposées : une solution de phénol dans l'eau et une solution d'eau dans le phénol, les compositions des deux couches étant, à une température donnée, parfaitement déterminées, c'est-à-dire indépendantes des quantités des deux corps mélangés initialement. En d'autres termes, si à un tel système on ajoute du phénol, il se produit dans les deux couches une répartition telle que chacune d'elles conserve sa composition et il en sera de même si l'on ajoute de l'eau.

Si donc on trace deux axes de coordonnées rectangulaires, l'axe des  $y$  sur lequel on portera les températures et l'autre sur lequel on portera les concentrations, c'est-à-dire la quantité de phénol pour 100 du mélange eau et phénol, le système en équilibre à  $t^0$  pourra être représenté par deux points ayant tous deux la même ordonnée  $t^0$  : l'un qui correspondra à la couche riche en phénol et l'autre à la couche riche en eau qui surnage la première.

Si, au lieu d'opérer à  $t^0$ , on opère à une température  $t_1$  un peu supérieure, les compositions des deux couches se modifient; dans le cas assez général du type eau-phénol, les couples de points représentatifs se rapprochent l'un de

l'autre, et au fur et à mesure que la température s'élève, l'abscisse de l'un des points diminue pendant que l'autre augmente. Ceci signifie que la composition de l'une des couches se rapproche de celle de l'autre à mesure que la température s'élève. A une température  $T$  suffisamment élevée, la composition des deux liquides étant la même, il n'y a plus qu'une couche et, en chauffant davantage encore, le mélange reste homogène. Au delà de cette température  $T$ , les deux substances sont parfaitement miscibles; *T est pour ce couple de substances ce que l'on appelle la température critique de dissolution.*

Simultanément, dans le diagramme représentatif, les points ayant même ordonnée se sont rapprochés jusqu'à se confondre; on n'a plus qu'une courbe continue tangente à la parallèle à l'axe des  $x$  qui correspond à la température critique.

On a rapproché ce phénomène de celui, plus anciennement connu, du mélange d'un liquide et de sa vapeur qui est homogène à partir d'une température déterminée dite *critique.*

On peut tracer cette courbe d'une autre manière, non plus analytique, mais synthétique. Mélangeons des quantités *connues* des deux substances et chauffons ce mélange jusqu'à faire disparaître toute hétérogénéité; la température notée à ce moment est l'ordonnée du point de la courbe dont l'abscisse a été fixée *a priori* par la composition du mélange synthétique. En somme, ceci revient à tracer la courbe d'une autre manière, en déterminant le point de cette courbe qui se trouve sur une parallèle à l'axe des  $y$  au lieu de déterminer les deux points de la courbe qui se trouvent sur une parallèle à l'axe des  $x$ .

Il va de soi que cette manière d'opérer revient à la première. Pour s'en convaincre, imaginons qu'à une température donnée nous ayons en équilibre deux couches superposées des deux solutions non miscibles; séparons-les par la pensée et occupons-nous de l'une d'elles. Il suffira du moindre abais-

sement de température pour qu'apparaisse une couche qui disparaîtra si, par une chauffe légère, nous rétablissons la température initiale. La composition de cette couche, associée à la température, fournit donc le même point représentatif dans les deux manières de procéder. Pratiquement, la deuxième façon de procéder, la synthétique, a l'avantage de la plus grande simplicité. C'est d'ailleurs celle qui est utilisée pour l'analyse sommaire des essences.

*Mode opératoire pour l'analyse sommaire des essences par la méthode des températures critiques de dissolution dans l'aniline (T.C.D.).*

— Les indications qui suivent sont valables pour une essence complète passant à la distillation avant 130°-140° contenant moins de 15 à 20 pour 100 d'aromatiques et une faible proportion d'éthyléniques (moins de 3 pour 100) :

E, désignant le pourcentage des *éthyléniques* exprimés en amylène;

Ar, le pourcentage des *aromatiques* (benzène, toluène, xylènes);

C, le pourcentage des carbures *cycliques saturés* (cyclohexane, méthyl et diméthylcyclohexanes, cyclopentane, méthyl et diméthylcyclopentanes);

Ac, le pourcentage des carbures *acycliques*;

T, la T.C.D. de l'essence initiale avec l'aniline;

T', la T.C.D. de l'essence supposée privée des éthyléniques;

T'', celle de l'essence après enlèvement des aromatiques et des éthyléniques par traitement sulfonitrique.

Si l'on pose  $T' = T + 0,4 E$  (0,4 coefficient déterminé par expérience), les formules donnant Ar et C sont :

$$Ar = 1,18(T'' + 0,2 - T'),$$

$$C = \frac{72 - (T'' + 0,2)}{72 - 39,5} (100 - Ar - E)$$

(dans l'expression de C, 72 désigne la T.C.D. globale des

acycliques saturés de l'essence et 39,5 la T.C.D. globale des cycliques saturés).

On a de plus :

$$Ac = 100 - Ar - C - E.$$

1<sup>o</sup> *Détermination de E.* — E est déterminé par une mesure d'indice de brome.

Dans un flacon de 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> bouché à l'émeri, on met 10<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 20 pour 100 d'acide sulfurique à 66° et 5<sup>cm</sup><sup>3</sup> de l'essence étudiée. On ajoute ensuite, avec une burette graduée, une solution de bromure et de bromate de potassium ayant la composition suivante :

Bromure de potassium.....	9 <sup>g</sup> ,917
Bromate de potassium.....	2 <sup>g</sup> ,783
Eau.....	1000 <sup>cm</sup> <sup>3</sup>

jusqu'à ce qu'une légère coloration persiste après agitation énergique de cinq minutes. Si  $n$  est le nombre de centimètres cubes de la solution de bromure et de bromate ajoutés :

$$E = \frac{n}{10}.$$

(Dans le calcul, on a pris pour densité de l'essence  $D = 0,700$ .)

Ayant E, on en déduit T' si l'on connaît T. L'analyse se ramène, en somme, à la mesure de T et T'.

2<sup>o</sup> *Détermination de T.* — On se sert d'un tube à essai fermé par un bon bouchon bien étanche, muni d'un thermomètre (0°-80°) à réservoir fin permettant d'évaluer une élévation de température de 0°,1 à 0°,2.

On place dans ce tube 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'aniline pure et l'on ajoute peu à peu l'essence à examiner au moyen d'une pipette de 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> graduée en dixièmes. Après addition de quelques dixièmes de centimètre cube d'essence, on chauffe le tube en le plongeant dans un bain-marie constitué par exemple

par un vase de Bohême rempli d'eau et l'on agite le tube à essai et son contenu jusqu'à obtenir une solution homogène.

On éloigne alors le feu et on laisse refroidir le bain à une température  $t_1$ , indiquée par le thermomètre; un trouble

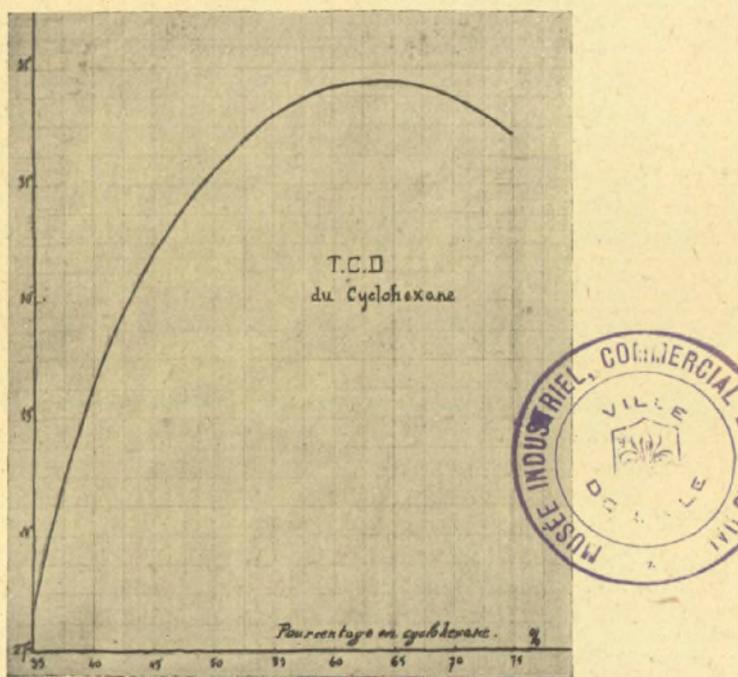


Fig. 46.

très net se produit brusquement dans le tube :  $t_1$  est la température de saturation <sup>(1)</sup> correspondant à la concentration  $C_1$  d'essence (quantité d'essence contenue dans 100 parties du

(1) Certains auteurs appellent  $t_1$  la température de trouble relative à la concentration  $C_1$ .

mélange aniline-essence). On ajoute alors de l'essence par fractions de  $\frac{1}{10}$  de centimètre cube et l'on détermine comme ci-dessus les températures  $t_2, t_3, \dots$  correspondant aux concentrations  $C_2, C_3, \dots, C_n$ .

A condition que le pourcentage initial d'essence  $C_1$  soit assez faible, les températures  $t_1, t_2, \dots$  vont d'abord en croissant, passent par un maximum, puis décroissent. On construit une courbe en portant les concentrations en abscisses et les températures en ordonnées (*fig. 46*) (1). Cette courbe présente un maximum; la température correspondant à ce maximum est la température critique de dissolution (T.C.D.), par rapport à l'aniline, de l'essence étudiée. Cette température critique se présente généralement avec 1<sup>cm³</sup> d'aniline pour 1<sup>cm³</sup>,2 à 1<sup>cm³</sup>,3 d'essence.

Plus la teneur en carbures aromatiques est grande, plus la proportion d'essence qui correspond à la température critique diminue.

*Remarque.* — Si l'essence est riche en produits volatils passant avant 60°, il faut opérer en tube scellé pour éviter des erreurs provenant de la vaporisation des parties les plus volatiles dans le grand espace libre du tube à essai.

Ces tubes scellés seront faits au moyen de tubes à courber ordinaires de 6<sup>mm</sup> à 8<sup>mm</sup> de diamètre intérieur. On en coupe une longueur d'une quinzaine de centimètres, on ferme à la lampe à une extrémité, on étire vers le milieu de la longueur et l'on introduit au moyen d'un entonnoir effilé l'aniline et l'essence, puis on ferme l'étriture. On suspend ces tubes scellés dans le bain-marie comme le représente la figure 47.

A et B sont deux bagues de caoutchouc dans lesquelles passent deux ficelles. L'une est fixée à la baguette T maintenue par un support, l'autre passe librement sur cette baguette. Pour agiter le contenu du tube, on le relève et on

---

(1) A titre d'exemple, nous reproduisons la courbe qui a servi à déterminer la température critique avec l'aniline d'un échantillon de cyclohexane impur.

l'abaisse alternativement par traction de la ficelle libre. Si la masse d'eau du bain est assez grande, si le chauffage est bien conduit et si elle est convenablement agitée, sa tempé-

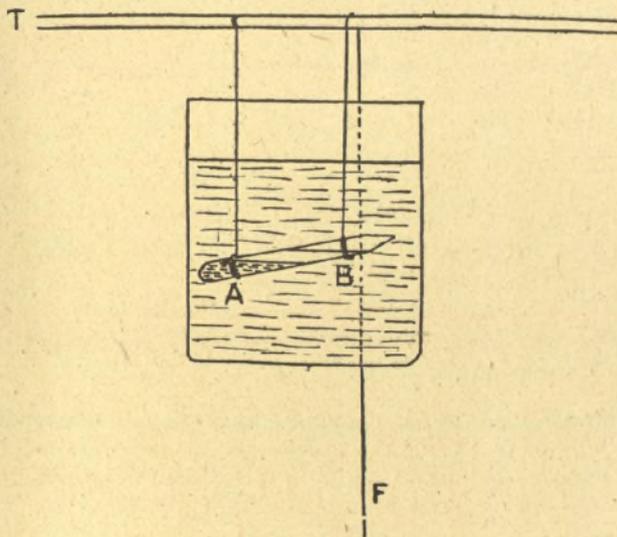


Fig. 47.

rature donnée par un thermomètre est celle de l'intérieur du tube à  $0^{\circ},1$  ou  $0^{\circ},2$  près.

*Les tubes à essais ou les tubes scellés devront être parfaitement secs.*

3<sup>o</sup> *Détermination de T''.* — Elle se fait comme celle de T, après enlèvement par nitration des carbures éthyléniques et aromatiques.

*Élimination par nitration des carbures aromatiques.* — Dans un flacon bouché à l'émeri de 150 à 200<sup>cm</sup><sup>3</sup>, on introduit environ 50<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'essence; on ajoute peu à peu un mélange sulfonitrique froid constitué par dix parties (en poids)

d'acide sulfurique concentré (à 90 pour 100) et trois parties (en poids) d'acide nitrique fumant (à 89 pour 100). Après chaque addition du mélange acide, on agite le flacon en le maintenant dans un courant d'eau froide et l'on soulève fréquemment le bouchon pour éviter une surpression.

L'essence est décantée, puis on réitère, en évitant tout réchauffement notable, le traitement avec du mélange sulfonitrique frais jusqu'à ce que l'acide décanté ne trouble plus l'eau glacée. Après nitration, l'essence est soumise au traitement suivant : agitation avec son volume d'acide sulfurique qui dissout les produits nitreux et la petite quantité de dinitrocarbures restés en solution; cette opération sera répétée deux ou trois fois.

Les décantations et agitations devront se faire à froid et dans des entonnoirs d'une capacité aussi faible que possible pour éviter les pertes de produits volatils de l'essence.

*Note sur l'aniline.* — L'aniline destinée à ces essais doit être pure et sèche. L'aniline commerciale de bonne qualité sera séchée sur du carbonate de potasse sec, puis distillée dans un appareil tout en verre (on ne recueillera qu'après élimination complète de l'eau). On la conservera à l'obscurité dans un flacon entouré de papier noir fermé par un bon bouchon bien étanche muni d'une pipette de 1 à 2<sup>cm<sup>3</sup></sup> divisée en dixièmes de centimètre cube. L'extrémité libre de cette pipette sera maintenue bouchée. Avec ces précautions, l'aniline ne s'altère que très lentement et sa T.C.D. avec un liquide fixe étalon ne varie que de quelques dixièmes de degré en quelques semaines. Il faudra en tout cas faire des étalonnages fréquents, soit avec du *cyclohexane* chimiquement pur dont la T.C.D. avec l'aniline pure est 31°, soit avec un étalon secondaire constitué par une fraction d'essence peu volatile dont la T.C.D. aura été une fois pour toutes comparée avec celle du cyclohexane pur au moyen d'une aniline déterminée. Soit  $\theta$  la T.C.D. de cet étalon secondaire avec l'aniline pure.

Si à un moment donné l'aniline donne, avec le cyclohexane, une T.C.D. de  $31^{\circ} + a$ , ou avec l'étalon secondaire une T.C.D. de  $\theta + a$ , les températures T et T" indiquées dans les expressions précédentes seront les températures lues diminuées de a.

Inutile de dire que les thermomètres employés devront être vérifiés au préalable et que la correction du 0° devra être faite si elle dépasse 0°,1.

*Origine du coefficient de correction relatif aux carbures éthyléniques.* — Pour déterminer la teneur en carbures aromatiques d'une essence, on prend avant et après nitration les températures critiques de dissolution de cette essence, soit T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> (T<sub>2</sub> > T<sub>1</sub>). La teneur en carbures aromatiques est proportionnelle à la différence T<sub>2</sub> — T<sub>1</sub>. On obtient le pourcentage en multipliant l'élévation de T.C.D. par 1,18.

Cette façon de procéder n'est applicable que dans le cas où l'essence ne contient pas de carbures éthyléniques, car ceux-ci seraient éliminés au moment de la nitration et, par suite, les résultats obtenus seraient trop forts. Il y a donc lieu d'apporter une correction : l'expérience a prouvé qu'on pouvait déterminer la teneur d'une essence en carbures éthyléniques, calculée en amyène, en multipliant par 2,5 la différence de température critique  $t_2 - T_1$ .

T<sub>1</sub> étant la T.C.D. de l'essence contenant les carbures éthyléniques;

$t_2$  étant la T.C.D. de l'essence privée des carbures éthyléniques.

Si l'on désigne par E le pourcentage des carbures éthyléniques, on a

$$E = 2,5 (t_2 - T_1),$$

d'où

$$t_2 - T_1 = 0,4 E;$$

telle est la variation de T.C.D. due aux carbures éthyléniques. Si donc on a pu déterminer, au préalable, la teneur E

en carbures éthyléniques d'une essence, il sera possible, en diminuant de 0,4 E la variation de T.C.D. avant et après nitration, de déterminer exactement la teneur en carbures aromatiques.

Il en résulte que la teneur en aromatiques, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, sera

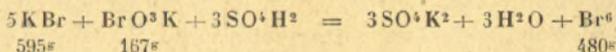
$$Ar = (T_2 - T'_1) 1,18,$$

$T_2$  étant la T.C.D. après nitration et  $T'_1 = T_1 + 0,4 E$  étant la T.C.D. corrigée des éthyléniques.

*Détermination de la teneur en carbures éthyléniques calculée en amylène.* — La teneur en carbures éthyléniques peut se déterminer, comme nous l'avons indiqué, en prenant l'indice de brome de l'essence (1).

Le principe de la méthode est le suivant : on prépare une solution contenant 8<sup>ms</sup> de brome par centimètre cube.

Or, d'après la réaction



on voit que cette condition sera réalisée en prenant par litre 9<sup>g</sup>, 917 de KBr et 2<sup>g</sup>, 783 de Br O<sup>3</sup> K.

On met dans un flacon bouché à l'émeri 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'une solution à 20 pour 100 d'acide sulfurique et 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'essence (la densité de l'essence pourra être prise égale à 0,7, ce qui est sensiblement vrai surtout quand on opère sur une essence extra); avec une burette graduée on verse la solution de bromure et de bromate jusqu'à ce qu'on obtienne après agitation énergique de *cinq minutes* une coloration persistante.

Soit  $n$  le nombre de centimètres cubes de la solution de

---

(1) Voir FRANCK, *C. Blatt*, t. I, 1901, p. 1252. — ROTALA, *Ibid.*, t. II, 1912, p. 638.

bromure-bromate employée pour qu'une légère coloration persiste; on a

$$E = \frac{n}{10}.$$

En effet, 160<sup>g</sup> de brome sont absorbés par 70<sup>g</sup> d'amylène et, par suite,  $n$  centimètres cubes de la solution sont absorbés par

$$\frac{70 \times 0,008 n}{160} = \frac{0,007 n}{2}.$$

Or, cette quantité d'amylène est contenue dans 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> ou 3<sup>g</sup>, 5 d'essence (1); d'où, pour la teneur E correspondant à 100<sup>g</sup> d'essence,

$$\frac{0,007 n \times 100}{2 \times 3,5} = \frac{n}{10}.$$

*Précision des résultats obtenus par la méthode des températures critiques de dissolution.* — En tenant compte des détails opératoires indiqués ci-dessus, on peut estimer les aromatiques d'une essence avec une erreur relative inférieure à 3 ou 4 pour 100 et les cycliques saturés avec une erreur relative de 5 pour 100 environ.

En terminant nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, la composition chimique, déterminée par la T.C.D., de trois essences d'origines différentes

	Pour 100.			
	E.	Ar.	C.	Ac.
Essence d'Amérique.....	1,80	2,71	30,26	65,23
» d'Algérie.....	0,25	7,08	9,52	83,15
» allemande.....	0	8,7	41,3	50

*Remarque.* — La méthode qui vient d'être exposée donne

(1) Il est important de remarquer qu'il n'est pas nécessaire que E soit déterminé avec une grande précision puisqu'il n'intervient qu'à titre de correction.

Si la densité est  $0,7 \pm \delta$ , la formule devient  $\frac{0,7n}{7 \pm 10\delta}$ .

les pourcentages en carbures d'hydrogène groupés sous les noms génériques des différentes séries, mais on peut, si on le désire, pousser plus loin l'analyse et séparer les carbures d'une même série. Le mécanisme de la méthode complète de MM. Simon et Chavanne nous apparaîtra dans toute sa clarté lorsque nous aurons indiqué comment ces auteurs sont parvenus aux formules

$$(1) \quad Ar = (T'' + 0,2 - T') \times 1,18,$$

$$(2) \quad C = \frac{72 - (T'' + 0,2)}{72 - 39,5} (100 - Ar - E),$$

et comment ils les ont généralisées.

Si l'on suppose, ce qui est d'ailleurs très sensiblement vérifié par l'expérience, que pour une essence débarrassée des éthyléniques la différence ( $T'' - T'$ ) des températures critiques de dissolution avant et après nitration est proportionnelle à la teneur en aromatiques, on est conduit à poser

$$(3) \quad Ar (T'' - T') \times 1,18 \quad (1),$$

où 1,18 est un coefficient moyen, les nombres déterminés expérimentalement et qui correspondent au benzène, au toluène et aux xylènes étant respectivement 1,13, 1,19 et 1,24.

D'autre part, comme il reste toujours après nitration une petite quantité de carbures nitrés en solution dans l'essence et dont il faut tenir compte, il convient de remplacer  $T''$  par  $T'' + 0,2$ .

Du fait de cette correction, les relations (3) et (1) deviennent identiques. Pour montrer l'origine de la formule (2), examinons d'abord le cas d'une essence ne contenant pas de carbures aromatiques.

Soient alors :

---

(1) Cette formule n'est applicable qu'au cas où la teneur en aromatiques ne dépasse pas 15 à 20 pour 100.

$(\theta_A)_m$  la T.C.D. moyenne de l'ensemble des acycliques saturés;

$(\theta_C)_m$  la T.C.D. moyenne de l'ensemble des cycliques saturés;

$T''$  la T.C.D. de l'essence considérée.

Si la chute de T.C.D. est encore, dans ce cas, *proportionnelle* à la teneur centésimale  $C_1$  en carbures cycliques saturés, on a

$$(4) \quad C_1 = 100 \frac{(\theta_A)_m - T''}{(\theta_A)_m - (\theta_C)_m}.$$

Revenons maintenant au cas d'une essence contenant E pour 100 de carbures éthyléniques, Ar pour 100 de carbures aromatiques, dire que sa T.C.D. est  $T''$  après nitration, cela signifie que le poids de cycliques saturés contenu dans  $(100 - Ar - E)$  grammes de l'essence nitrée ou dans 100<sup>g</sup> de l'essence initiale est

$$C = \frac{C_1}{100} (100 - Ar - E),$$

ce qui peut s'écrire, en vertu de (4),

$$(5) \quad C = \frac{(\theta_A)_m - T''}{(\theta_A)_m - (\theta_C)_m} (100 - Ar - E).$$

TABLEAU XXIX.

Carbures.		T. C. D. avec l'aniline.
Carbures acycliques saturés :		$\theta_A$ .
Isopentane	$CH^3 - CH^2 - CH (CH^3)^2 \dots$	77 <sup>0</sup>
Pentane	$CH^3 - (CH^2)^2 - CH^2 - CH^3 \dots$	72
Isobexane	$CH^3 - (CH^2)^2 - CH (CH^3)^2 \dots$	73,8
Hexane	$CH^3 - (CH^2)^3 - CH^2 - CH^3 \dots$	69,
Isoheptane	$CH^3 - (CH^2)^2 - CH (CH^3)^2 \dots$	72,8
Heptane	$CH^3 - (CH^2)^3 - CH^2 - CH^3 \dots$	70
Isooctane	$CH^3 - (CH^2)^2 - CH (CH^3)^2 \dots$	74
Octane	$CH^3 - (CH^2)^4 - CH^2 - CH^3 \dots$	72

TABLEAU XXIX (suite).

Carbures.		T. C. D. avec l'aniline.
Carbures cycliques saturés :		$\theta_c$ .
Cyclopentane	$C^5H^{10}$ .....	18
Méthylcyclopentane	$C^5H^9 - CH^3$ ....	35
Cyclohexane	$C^6H^{12}$ .....	31
Diméthylcyclopentane <sub>1,3</sub>	$C^5H^8(CH^3)^2$ ....	45
Méthylcyclohexane	$C^6H^{11}(CH^3)$ ....	41
Diméthylcyclohexane <sub>1,3</sub>	$C^6H^{10}(CH^3)^2$ ...	49
Carbures aromatiques :		
Benzène	$C^6H^6$ .....	} Ces carbures sont entièrement miscibles à l'aniline.
Toluène	$C^6H^5 - CH^3$ ....	
Xylènes	$C^6H^4 - (CH^3)^2$ ..	

L'examen du Tableau XXIX montre que les valeurs qu'il convient d'adopter pour  $(\theta_A)_m$  et  $(\theta_C)_m$  sont respectivement 72 et 40.

(5) devient, avec ce choix des constantes,

$$(6) \quad C = \frac{72 - T''}{72 - 40} (100 - Ar - E).$$

Du fait que la règle d'additivité <sup>(1)</sup> ne s'applique pas exactement, MM. Simon et Chavanne ont été amenés à substituer, au nombre 40, le facteur 39,5 et comme, d'autre part, pour la raison déjà donnée plus haut,  $T''$  doit être remplacée par  $T'' + 0,2$ .

(6) devient, en tenant compte de ces corrections,

$$C = \frac{72 - (T'' + 0,2)}{72 - 39,5} (100 - Ar - E),$$

on retrouve ainsi la formule (2).

---

(1) On constate en effet un léger écart entre la T.C.D. observée expérimentalement sur un mélange synthétique et la T.C.D. calculée par la règle des mélanges.

**Analyse complète d'une essence de pétrole passant en dessous de 150°.**

1° *Détermination des carbures aromatiques.* — L'essence est fractionnée, les diverses fractions sont réparties d'après l'intervalle de températures dans lequel elles ont distillé en trois groupes, chacun d'eux ne renfermant qu'un seul carbure aromatique (benzène, toluène ou xylènes).

Pour le premier groupe, on détermine la T.C.D. ( $T'$ ) avec l'aniline de chaque fraction; on élimine par nitration le carbure aromatique et l'on réitère la mesure de T.C.D. ( $T''$ ). La variation de T.C.D. permet, d'après la formule

$$(7) \quad Ar = k(T'' + 0,2 - T')$$

de calculer la proportion de benzène contenue dans la fraction considérée. On fait ensuite la somme des résultats obtenus pour le premier groupe, on a ainsi la teneur globale de l'essence en benzène.

Pour avoir le toluène et les xylènes, on recommence la même opération sur les deuxième et troisième groupes. Dans la formule (7), il convient de prendre le coefficient  $k$  qui correspond au carbure aromatique envisagé, c'est-à-dire 1,13 pour le benzène, 1,19 pour le toluène et 1,24 pour les xylènes.

2° *Détermination des carbures cycliques saturés.* — Les fractions débarrassées par nitration des carbures aromatiques sont soumises à un second tour de fractionnement conduit méthodiquement, de manière que chaque fraction ne renferme qu'un seul carbure cyclique saturé, ce carbure pouvant, bien entendu, se trouver disséminé dans plusieurs fractions consécutives.

Chacune des fractions est donc constituée par le mélange d'un carbure cyclique avec un ou deux carbures acycliques, mélange auquel s'applique l'additivité des T.C.D.

Si les frontières de fractionnement sont judicieusement choisies (et cela une fois pour toutes), la valeur  $\theta'_A$ , relative aux carbures acycliques supposés seuls dans une fraction déterminée peut se déduire des données du Tableau XXIX.

Il suffit pour cela de tenir compte de l'intervalle de distillation <sup>(1)</sup>. D'autre part cette fraction ne contenant qu'un seul carbure cyclique saturé,  $\theta_C$  est connue (Tableau XXIX); on peut donc, si l'on détermine la T.C.D.  $T''$  du mélange, calculer par application de la formule

$$C = 100 \frac{\theta'_A - T''}{\theta'_A - \theta_C},$$

la teneur centésimale du carbure cyclique dans chacune des fractions où il peut se trouver. Un calcul simple détermine la teneur globale. La précision du résultat dépend de la perfection avec laquelle est réalisée la séparation par distillation fractionnée des divers carbures cycliques saturés.

Voici d'après MM. Simon et Chavanne les intervalles de distillation que l'on peut adopter (Tableau XXX).

---

<sup>(1)</sup> Voir page 233 le calcul de  $\theta'_A$ .

TABLEAU XXX.

Intervalles de distillation.	Carbures dont le point d'ébullition se trouve dans l'intervalle considéré.		T. C. D.
	Carbures acycliques.	Carbures cycliques.	$\theta'_A$ .
28° - 43°	Pentane (36°)	Cyclopentane (49°, 5)	72,2
43 - 52			72,8
52 - 57			73,3
57 - 61			73,6
61 - 64	Isohexane (62°)		73,4
64 - 67,5	Hexane (69°)	Méthylcyclopentane (72°)	71,1
67,5- 70,5			69,0
70,5- 73,5			69,6
73,5- 75			70,0
75 - 79,3			70,4
79,3- 82,3		Cyclohexane (80°, 8)	71,1
82,3- 85,3			71,6
85,3- 88,3			72,1
88,3- 94	Isoheptane (90°-91°)	Diméthylcyclopentane <sub>1,3</sub> (91°, 5)	72,6
94 - 96,5			71,1
96,5- 97,5			70,5
97,5- 99	Heptane (98°-99°)	Méthylcyclohexane (100°, 4)	70
99 - 102,5			70,6
102,0-109,5			71,8
109,5-115			73,2
115 - 119	Isooctane (116°)		73,8
119 - 130	Octane (125°, 8)	Diméthylcyclohexane <sub>1,3</sub> (121°, 5)	72,2

*Calcul de  $\theta'_A$ .* — Étant donnés deux axes de coordonnées rectangulaires, marquons les points ayant pour abscisses les températures d'ébullition des carbures acycliques du tableau XXIX et pour ordonnées les T.C.D. dans l'ani-

l'aniline de ces mêmes carbures et joignons chacun des points ainsi obtenus au suivant (fig. 48).

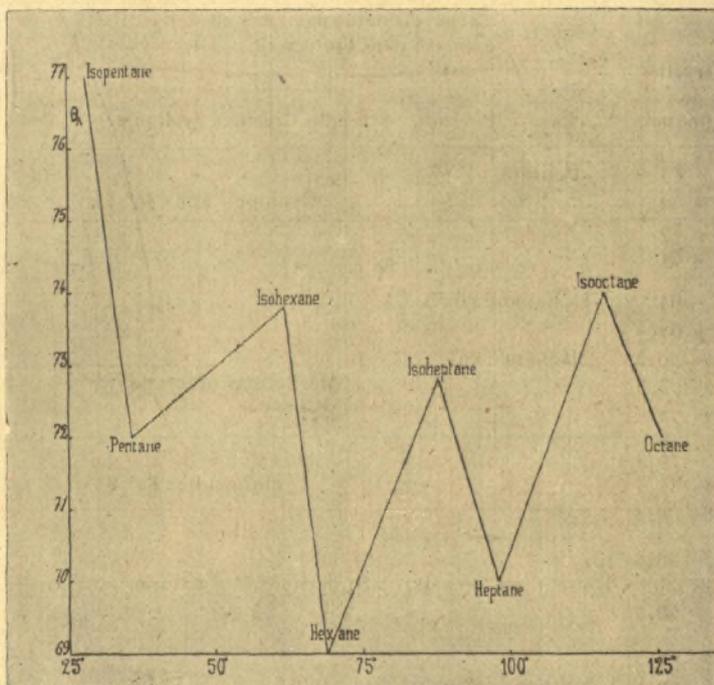


Fig. 48.

Soient alors  $t$  et  $t'$  les températures limites relatives à un certain intervalle de distillation,  $\theta_A$  est l'ordonnée du point de la ligne brisée dont l'abscisse a pour valeur  $\frac{t+t'}{2}$ .

*Application de la méthode précédente à une essence.* — Nous donnons ci-après à titre d'exemple les tableaux empruntés au travail de MM. Simon et Chavanne, relatif à une essence de Perse épurée.

# 1° Détermination des carbures benzéniques.

TABLEAU XXXI.

NUMÉRO des fractions.	LIMITES du fractionnement.	POIDS (gr.)	T. C. D. (DEGRÉS C.). — Nitration		DIF- FÉRENCE de T. C. D.	POIDS des aromatiques. (gr.)	POIDS (%)
			—				
			avant.	après.			
1	[[ Avant 28°	5	75				
2	28 - 43	33,5	72,2				
3	43 - 52	7,5	72,7				
4	52 - 57	11,5	69,2	70,8	1,6		
5	57 - 64	28,0	65,5	68,9	3,4		
6	64 - 69	66,5	59,2	65,1	5,9	Benzène (1, 13)	
7	69 - 75	16,5	52,7	60,4	7,7	<b>10,32</b>	
8	75 - 79,8	22,5	52,4	58,2	5,8		
9	79,8 - 84	17,5	54,5	59,2	4,7		
10	84 - 89	46,5	56,7	59,6	<b>2,9</b>		
11	89 - 94	18,5	56,7	61,3	4,6		
12	94 - 99	80,5	53,6	61,9	8,3	Toluène (1, 19)	
13	99 - 104	85,5	47,2	61,3	14,1	<b>41,1</b>	4,1
14	104 - 109	35,5	44,1	62	17,9		
15	109 - 114	38	50,6	64,2	13,6		
16	114 - 120	65,5	58,1	66,4	<b>8,3</b>		
17	120 - 128	91,5	57,2	67,2	10,0		
18	128 - 135	57,5	45,7	67,5	21,8	Xylènes (1, 24)	
19	135 - 140	46	45,3	68,1	22,8	<b>58,2</b>	5,8
20	140 - 143	31	50,6	68,8	18,2		
21	143 - 149	39	57	69,2	12,2		
22	149 - 155	31	58,6	69,3	<b>10,7</b>		
23	155 - 160	28	54,4	70,3	15,9		
24	160 - 166	33,5	53,4	71,4	17,7	Carbures supérieurs (1, 3)	
25	166 - 176	10,5	57,7	71,9	14,2	<b>27,5</b>	2,75
26	176 - 180	21	58,5	72,4	13,9		
27	180 - 190	17	59,5	73,1	13,6		
28	au delà de 190°	19	64,6	77	12,4		
	P (1).....	1003			P <sub>Ar</sub> (2)...	<b>137,12</b>	13,65

(1) Poids total des différentes fractions.

(2) Poids total des aromatiques.

Voici le calcul détaillé de la détermination du poids du benzène dans le tableau précédent.

Numéro des fractions.	Poids des aromatiques. (Benzène.)
4.....	$1,13 \times 1,6 \times \frac{11,5}{100} = 0,208$
5.....	$1,13 \times 3,4 \times \frac{28}{100} = 1,076$
6.....	$1,13 \times 5,9 \times \frac{66,5}{100} = 4,433$
7.....	$1,13 \times 7,7 \times \frac{16,5}{100} = 1,435$
8.....	$1,13 \times 5,8 \times \frac{22,5}{100} = 1,474$
9.....	$1,13 \times 4,7 \times \frac{17,5}{100} = 0,929$
10.....	$1,13 \times 2,9 \times \frac{46,5}{2 \times 100} = 0,762$
	10,32

La fraction 10 intermédiaire est divisée en deux portions égales, l'une étant considérée comme ne contenant que du benzène, la seconde que du toluène.

## 2° Détermination des carbures cycliques saturés.

TABLEAU XXXII.

NUMÉRO des fractions.	LIMITES du fractionnement.	POIDS (gr.)	T. C. D.			POIDS DES CYCLIQUES		POIDS (%)	
			observée.	6 <sub>A</sub> .	6 <sub>C</sub> .	partiels.	totaux.		
1	avant 28°	5	75	»					
2	28 - 43	33,5	72,2	72,2					
3	43 - 52	7,5	72,7	72,8					
4	52 - 57	18,0	70,8	73,3	18° (1)	0,8			
5 <sub>a</sub>	57 - 61	11,7	69,2	73,6		0,9	1,7	0,2	
5 <sub>b</sub>	61 - 64	8,8	69,2	73,4		1,0			
6	64 - 67,5	35,0	67,0	71,1		3,9			
7	67,5- 70,5	24,0	64,4	69,0	35° (2)	3,2			
8	70,5- 73,5	22,0	58,1	69,6		7,3			
9 <sub>a</sub>	73,5- 75	3,7	51,9	70		1,9	17,3	2,1	
9 <sub>b</sub>	75 - 79,3	11,1	51,9	70,4		5,2			
10	79,3- 82,3	9,0	54,1	71,1	31° (3)	3,8			
11 <sub>a</sub>	82,3- 85,3	6,5	53,3	71,6		2,6	11,6	1,4	
11 <sub>b</sub>	85,3- 88,3	6,5	55,3	72,1		4,0			
12	88,3- 94	44,5	62,2	72,6	35° (4)	16,7			
13 <sub>a</sub>	94 - 96,5	39,3	63,0	71,1		11,9	32,6	4,0	
13 <sub>b</sub>	96,5- 97,5	15,7	63,0	70,5		4,1			
14	97,5- 99	29,0	60,5	70	41° (5)	9,5			
15	99 - 102,5	23,0	58,0	70,6		9,7			
16 <sub>a</sub>	102,5-109,5	24,0	61,5	71,8		8,0	31,3	3,8	
16 <sub>b</sub>	109,5-115	23,0	65,2	73,2		7,5			
17	115 - 119	44,0	67,5	73,8	49° (6)	11,2			
18	119 - 130	87,0	66,5	72,2		21,3	40,0	4,9	
19	130 - 140	42,0	67,3						
20	140 - 152	64,5	69,2						
21	152 - 167	46,5	70,2						
22	Au delà de 167°	23,5	73,6						
<i>p</i> , poids total des distillats.		708,2	<i>P</i> <sub>c</sub> , poids total des cycliques.			134,4	16,4		

(1) Cyclopentane. (2) Méthylcyclopentane. (3) Cyclohexane. (4) Diméthylcyclopentane. (5) Méthylcyclohexane. (6) Diméthylcyclohexane.

Les nombres de la dernière colonne (pour 100) s'obtiennent en multipliant les nombres de l'avant-dernière colonne par le rapport  $\frac{(1003 - 137,1) \times 100}{708,2 \times 1003}$ .

*Composition chimique de quelques essences.* — Les résultats suivants sont relatifs à des essences de Perse, de Sumatra et de Bornéo. L'essence de Bornéo était distillée à Port-Saint-Louis du Rhône qui en retirait les carbures aromatiques. Les diverses fractions sont désignées par les lettres D<sub>1</sub> à D<sub>6</sub> et E<sub>1</sub> à E<sub>3</sub>; les résultats relatifs aux essences de Perse sont renfermés dans les colonnes désignées par les lettres P<sub>1</sub> (essence extra) et P<sub>2</sub> (essence épurée). La composition de l'essence de Sumatra est indiquée dans la colonne S.

TABLEAU XXXIII.

Carbures.	D <sub>1</sub> .	D <sub>2</sub> .	D <sub>3</sub> .	D <sub>4</sub> .	D <sub>5</sub> .	D <sub>6</sub> .	D <sub>7</sub> .	D <sub>8</sub> .	E <sub>1</sub> .	E <sub>2</sub> .	E <sub>3</sub> .	S.	P <sub>1</sub> .	P <sub>2</sub> .
<i>Aromatiques.</i> .....	13	7,5	2,5	11	3	27,9	6,75	14,7	13	6,5	5,5	13,7		
Benzène.....	13	7,5	2,5	4,6	"	"	"	"	"	0,65	2,35	1		
Toluène.....	"	"	"	6,4	3	27,6	4,80	"	6,5	2,70	2,55	4		
Xylène.....	"	"	"	"	"	0,3	1,95	14,7	6,5	3,15	0,65	6		
Supérieur.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2,7
<i>Cycliques saturés.</i> .....	18,4	83,9	64,3	54,6	62,5	29,2	50	53	47	22,2	19,6	17,3		
Cyclopentane.....	2,1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0,6	"		
Méthylcyclopentane.....	11,3	11,8	"	"	"	"	"	"	"	"	3,4	6,2	2	
Cyclohexane.....	2	72,1	45,8	5,4	"	"	"	"	"	"	4,3	1,7	1,5	
Diméthylcyclopentane.....	"	"	18,5	19,3	"	"	"	"	"	"	5,5	6,4	4	
Méthylcyclohexane.....	"	"	"	20,9	56,7	"	"	"	"	"	9	3,3	4	
Diméthylcyclohexane.....	"	"	"	"	5,9	29,2	50	53	47	"	1,4	5		
Supérieur.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1
<i>Acycliques</i> .....	68,6	8,6	33,2	34,4	34,4	42,9	43	32,3	40	71,3	74,8	69	39	

*Recherche des impuretés : a. Eau.* — On recherche l'eau à l'aide du sulfate de cuivre anhydre.

*b. Huiles.* — On immerge en partie dans l'essence un carré de papier encollé à la gélatine, on l'en retire et on le laisse sécher. Si lorsque l'essence est évaporée le papier ne présente aucune tache, on conclut à l'absence d'huile de schiste ou de toute autre huile.

*Acidité.* — On prépare une liqueur alcaline en dissolvant 0g, 2 de phénol-phtaléine dans 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'alcool à 90° neutralisé. On ajoute ensuite 500<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau distillée et l'on fait virer la liqueur au rouge par addition de  $\frac{6}{10}$  de centimètre cube de liqueur de soude normale. Pour vérifier l'absence de composés acides dans l'essence, on introduit 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> de celle-ci dans un tube à essai et l'on ajoute 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> de la solution précédente, on agite un instant, la liqueur alcaline doit rester rouge.

*Dosage du soufre.* — Une méthode rapide et précise a été indiquée par Berthelot (1). Elle consiste à brûler la matière organique sulfurée dans l'oxygène comprimé à 25<sup>atm</sup> au sein de la bombe calorimétrique et en présence de 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau. Après la combustion, on ouvre la bombe, on recueille l'eau qu'elle renferme et on lave l'intérieur de la capacité à plusieurs reprises : la liqueur ne renferme, en général, pas autre chose que de l'acide sulfurique et quelques traces d'acide azotique. On la précipite par le chlorure de baryum; le sulfate de baryte est récolté et pesé avec les précautions ordinaires.

Si la combustion est incomplète, on en est averti aussitôt par l'odeur d'acide sulfureux, dans les gaz qui se dégagent au moment où l'on desserre le robinet de la bombe; ou mieux, par l'action de la liqueur intérieure sur une solution d'iode. On recommence alors la combustion, en ajoutant

---

(1) BERTHELOT, ANDRÉ et MATIGNON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 111, 1890, p. 6.

à la matière son poids, ou la moitié de son poids de camphre suivant les cas.

Le pouvoir calorifique à volume constant et la teneur en soufre se déterminent donc en une seule opération. Si l'on se reporte à la formule qui fait connaître le pouvoir calorifique (p. 126), on voit qu'il est nécessaire pour le calculer de connaître la masse d'acide sulfurique formée pendant la combustion. *Cette méthode est générale et s'applique à tous les combustibles.*

Lorsqu'on ne dispose pas d'une bombe ou si l'on veut ne mesurer que la teneur en soufre, on peut employer la méthode indiquée dans le cahier des charges, relatif à la fourniture de l'essence minérale à l'aéronautique.

La méthode se ramène en principe à la combustion, en présence d'air, d'une certaine quantité de combustible dont on détermine le poids, par pesée, avant et après combustion, de la lampe qui contient le produit que l'on examine.

Les gaz produits par la combustion et aspirés par une trompe, traversent une solution d'hypobromite de potassium ou de sodium où ils abandonnent leur soufre sous forme de sulfate de potassium ou de sodium.

La lampe qui sert aux expériences est une lampe commerciale dite « Pigeon » à réservoir petit modèle (forme basse); sur ce réservoir est adapté un bec complet de lampe Pigeon grand modèle; cette substitution est faite parce que ce bec est beaucoup plus haut, la flamme étant ainsi plus éloignée du réservoir, celui-ci s'échauffe moins. Le réservoir est complètement vidé des matières absorbantes qu'il contient. On peut donc facilement le nettoyer pour un nouvel essai. La mèche est celle qui est livrée avec la lampe. Elle est cylindrique, tressée; il est facile de la sortir, de la sécher d'abord au papier buvard, ensuite à une douce chaleur. A titre indicatif, la tare de la lampe complète, vide d'essence, est de 110<sup>g</sup> environ.

En service, la flamme doit être assez haute : 20<sup>mm</sup> à 25<sup>mm</sup>. On arrive ainsi à brûler 10<sup>g</sup> d'essence en 3 heures.

Le tube qui sert de verre de lampe est pris sur un tube à combustion de bonne qualité; son diamètre est d'environ 13<sup>mm</sup>. Il est recourbé deux fois et effilé un peu à l'extrémité opposée à la lampe, de manière à pouvoir être introduit dans un bouchon de liège. L'autre extrémité du tube est légèrement

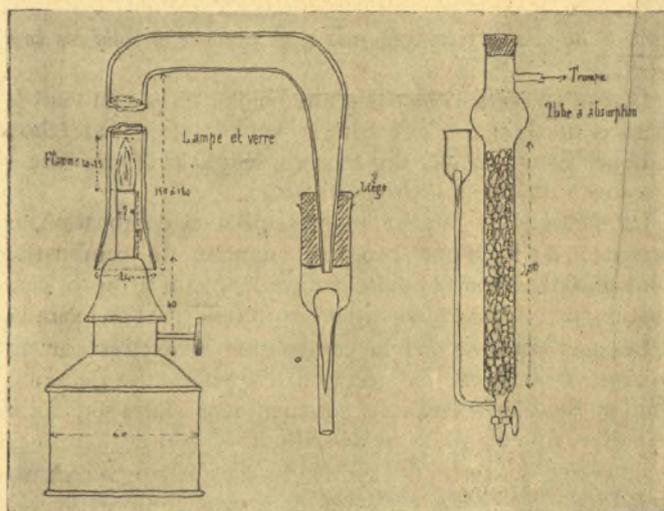


Fig. 49.

évasée de manière à embrasser la partie supérieure du bec comme il est indiqué sur la figure. L'air a donc accès à la flamme par une couronne annulaire de 2<sup>mm</sup> à 3<sup>mm</sup> entourant le bec (fig. 49).

La longueur développée du tube est de 25<sup>cm</sup> à 30<sup>cm</sup>.

La flamme une fois réglée, après 10 minutes environ de combustion reste à une hauteur fixe et ne demande plus de surveillance si la trompe d'aspiration marche régulièrement.

La solution absorbante est faite en dissolvant 50<sup>g</sup> de soude ou de potasse dans un litre d'eau. A 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> de cette solution

on ajoute quelques gouttes de brome et l'on agite jusqu'à dissolution et faible coloration. Ces 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> de lessive absorbante sont versés sur les perles de verre dans le tube à absorption. Celui-ci peut avoir la forme indiquée. Pour éviter les entraînements par projection et mousse, il est bon que la partie supérieure du tube à absorption soit renflée.

On évite de façon parfaite les vacillements de la flamme causés par les soubresauts de la colonne liquide en étranlant l'espace par lequel arrivent les gaz brûlés. On y arrive, par exemple, comme il est représenté, en introduisant dans le tube un morceau de baguette de verre que l'on a effilé à une extrémité et dont on a travaillé l'autre en une tête plate.

Les pesées de la lampe doivent être faites immédiatement avant et après la combustion. Il est illusoire de dépasser l'approximation du centigramme.

L'opération terminée, on fait couler la lessive; on verse dans le tube 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau distillée, on lave le tube d'amenée des gaz et les perles en faisant barboter de l'air; on vide et l'on recommence trois fois ce lavage.

Les eaux de lavage sont réunies à la lessive et l'on dose par transformation en sulfate de baryum suivant la méthode ordinaire, le sulfate alcalin obtenu.

Les résultats trouvés sont trop faibles d'environ 4 pour 100 du poids de soufre réel.

*Qualités d'une bonne essence.* — Les essences employées par l'aviation, jusqu'en 1917, ayant provoqué un certain nombre d'accidents (échauffement anormal des soupapes, fusion partielle des pistons d'aluminium), des essais au banc et en vol furent entrepris, à la demande des constructeurs de moteurs, par le Service technique de l'Aéronautique (1), en vue de déterminer les conditions auxquelles devaient satisfaire une bonne essence pour assurer :

1<sup>o</sup> Une carburation uniforme dans les moteurs multicylindriques;

---

(1) Ces essais, effectués en collaboration avec la Société Lorraine-Diétrich, durèrent de juin à décembre 1917.

## 2° Une bonne tenue du moteur.

Les essais portèrent sur douze essences différant soit par leur origine (Amérique, Bornéo, Sumatra), soit par leurs propriétés physico-chimiques (densité, courbe de distillation, etc.).

Les trois caractéristiques sur lesquelles se fixèrent l'attention furent :

Le pouvoir calorifique;

La volatilité, définie par les températures initiale  $t_1$  et finale  $t_2$  de distillation;

L'homogénéité, celle-ci étant considérée comme d'autant plus grande que l'intervalle  $t_2 - t_1$  est plus petit.

Il résulte de l'ensemble des expériences que si la chaleur de combustion d'une essence, conformément à ce que fait prévoir le calcul du pouvoir calorifique de la cylindrée (p. 133) n'est qu'un facteur d'ordre secondaire au point de vue de son utilisation, le rôle important revient aux deux autres caractéristiques et il est assez facile de s'en expliquer les raisons.

Plus l'essence est volatile, moins le mélange gazeux renferme de gouttelettes, la combustion est de ce fait plus complète et il ne se forme pas de dépôt charbonneux résultant du cracking d'une partie du liquide non vaporisé.

Cette meilleure utilisation du combustible liquide se traduit par une légère augmentation de puissance, ainsi qu'il apparaît sur le tableau suivant relatif aux essais effectués sur les essences de Bornéo  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  pareillement homogènes.

TABLEAU XXXIV.

Numéro du moteur : 5214. — Date : 15 novembre 1917. — Compression : 4,7.

ESSENCE.	INTERVALLE des températures de distillation.	DENSITÉ moyenne.	TEMPS.	N. P.	HP. corrigé 15° 760 <sup>mm</sup> .	CONSUMATION		POSITION du volet avec radiateur réchauffé.	TEMPÉ- RATURE air.	HYGRO- MÉTRE.	BARO- MÈTRE.	JET.
						temps pour 4 litres.	consom- mation horaire, spécifique.					
D <sub>1</sub>	60°-70°	0,698	10,45	1665 123	286	2,33"	100,7	Ouvert	8,5	85	773	235
"	"	"	10,55	1670 123	287	2,27	98	"	9	80	773	230
"	"	"	11,10	1670 123	287	2,31	97,3	"	9	80	773	225
"	"	"	11,35	1670 123	287	2,18	104	"	9	78	773	240
D <sub>2</sub>	70°-81°	0,765	14,10	1665 122,5	286	2,35	93	Ouvert	9,5	68	773	230
"	"	"	14,20	1668 123	287	2,38	99,7	"	9,4	68	773	225
"	"	"	14,30	1668 122,5	286	2,41	89,4	"	9,3	68	773	220
D <sub>3</sub>	80°-90°	0,774	3,20	1662 122	284	2,34	93,5	Ouvert	9	68	773	230
"	"	"	3,40	1662 122	284	2,36	92,3	"	8,9	68	773	225
"	"	"	3,30	1665 122	285	2,38	91	"	8,8	68	773	220
"	"	"	4	1665 122	285	2,44	87,8	"	8,8	68	773	215
D <sub>4</sub>	90°-100°	0,757	5,10	1650 121,5	281	2,20	96,65	Ouvert	7	70	773	225
"	"	"	5,20	1650 122	282	2,24	93,50	"	6,9	70	773	230
"	"	"	5,40	1650 122	282	2,40	90	"	6,9	72	773	220

La chaleur latente de vaporisation des carbures acycliques saturés diminue quand on s'élève dans la série (Tableau XI) et la température du mélange combustible, à la sortie du carburateur, est d'autant plus basse que l'essence est plus volatile (Tableau XXVIII). A un volume donné du mélange correspond une masse plus grande, le remplissage des

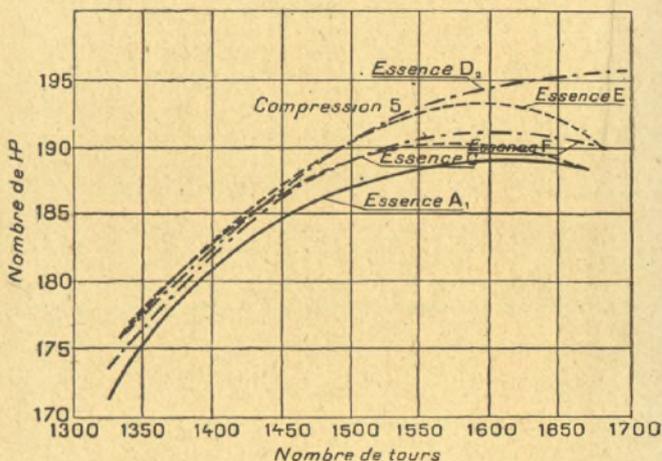


Fig. 50.

cylindres est facilité, le maximum de puissance croît et se déplace vers les vitesses élevées (fig. 50).

Le dépôt inévitable de gouttelettes dans les tuyauteries produit un fractionnement d'autant moins important que l'essence est plus homogène. Si les tuyauteries sont un peu longues, il est à craindre, lorsque la courbe de distillation de l'essence s'étend sur un grand intervalle de température, que les cylindres ne soient inégalement alimentés, d'où possibilités de coups de feu sur les pistons. M. Barbarou a nettement établi devant une commission du Comité des

pétroles que la fusion des pistons peut être provoquée à volonté par l'emploi d'une essence non homogène.

Sur la figure 50 se trouvent tracées les courbes de puissance relatives à cinq essences <sup>(1)</sup> et, sur lesquelles il est possible de vérifier le rôle de la volatilité et de l'homogénéité. Ces essences répondent aux caractéristiques suivantes :

TABLEAU XXXV.

Désignation du combustible.	Densité à 15°.	Fractionnement en vingtièmes.			Densité à 15° du dernier vingtième.
		Température de passage du			
		1 <sup>er</sup> .	10 <sup>e</sup> .	19 <sup>e</sup> .	
Essence A <sub>1</sub> (Amérique)...	0,716	66,3	82,2	140,0	0,771
» C (Sumatra)....	0,721	64,5	79	132	0,781
» D <sub>2</sub> (Bornéo),....	0,765	76,1	76,7	81,5	0,773
» E (Amérique)...	0,694	55,1	65,4	110	0,745
» F (Amérique)...	0,708	70,2	79	117	0,745

C'est en se basant sur les propriétés physico-chimiques des essences ayant donné les meilleurs résultats, non seulement au point de vue de la puissance mais aussi de la régularité et de la bonne tenue du moteur, qu'ont été fixées les caractéristiques des essences « extra d'aviation » (p. 252).

En plus de la volatilité et de l'homogénéité, la tendance à détoner d'un combustible constitue également un facteur primordial au point de vue de sa valeur pratique; il faut que, dans les conditions courantes d'emploi du carburant,

(<sup>1</sup>) La chaleur latente de vaporisation de l'essence D<sub>2</sub> qui ne contient que très peu de carbures acycliques saturés (tableau XXXIII) est supérieure à celle des autres essences. Le maximum de puissance n'est pas encore atteint à 1700 tours; pour les autres essences, les maxima inférieurs au précédent sont compris entre 1550 et 1600 tours.

TABLEAU XXXVI.

COMBUSTIBLE.	DENSITÉ à 15°.	VOLUME PASSÉ A LA DISTILLATION A LA TEMPÉRATURE DE							TEMPÉRATURE FINALE de distillation.	COMPRESSION à laquelle se produit la dé- tonation dans le moteur à compression variable avec le mélange et l'av- ance à l'allumage le plus économique.	PRESSION effective en fin de compression (kg par cm <sup>2</sup> ).
		RAPPORT de compression.									
		60°	80°	100°	120°	140°	160°	180°			
Essence standard.....	0,718	% 1	% 16	% 49	% 72	% 85	% 93	% 100	7,4	10,4	
A.....	0,782	»	»	15	54	83	96	»	6,00	10,4	
B.....	0,723	4	37,5	79	99	»	»	»	5,7	9,3	
C.....	0,727	»	11,5	47	79	92	98,5	»	5,25	8,3	
D.....	0,760	»	»	13	66	89	97,5	»	5,35	8,5	
E.....	0,719	2	14,5	43	71	86	96	»	4,7	7	
F.....	0,704	1	27	65	86,5	94,5	»	»	5,05	7,8	
G.....	0,750	»	7	24	47	67	81,5	91	4,55	6,7	
H.....	0,707	»	»	7	55	83	94	»	5,9	9,8	

	160° %	180° %	200° %	220° %	240° %	260° %	280° %		
Pétrole lampant.....	0,813	22	36	50	63	76	86	300	
LIMITES D'ÉBULLITION.									
<i>Série aliphatique :</i>									
Hexane (80 %)	0,685	De 40° à 88°							5,1
Heptane (97 %)	0,691	De 98° à 98°							3,75
<i>Série aromatique :</i>									
Benzène (98 %)	0,884	De 80° à 80°							6,9*
Toluène (99 %)	0,870	De 110° à 110°							>7,0
Xylène (91 %)	0,862	De 84° à 143°							>7,0
<i>Série cycliques saturés :</i>									
Cyclohexane (93 %)	0,786	De 80°, 8 à 81°							5,9*
Méthylcyclohexane (80 %)	0,780	De 95°, 5 à 101°, 2							5,8
Diméthylcyclohexane (60 %)	0,744	De 103° à 123°							4,9
Alcool éthylique.....	0,798	78°							>7,5
« méthylque.....	0,829	35°							5,2
Éther.....	0,735	56°							2,95
Acétone.....	0,798								>7,0

Un \* indique que la valeur donnée pour la compression n'a pas pu être dépassée, l'auto-allumage se produisant avant qu'il ait été possible de décaler la détonation.

l'onde explosive ne se produise pas, que le moteur ne cogne pas.

Ricardo (1) a étudié les conditions assez complexes d'apparition du régime explosif dans les cylindres. Elles dépendent, d'une part, pour un combustible déterminé, de la vitesse de rotation du moteur, de la température que peuvent atteindre les gaz et du taux de compression et, d'autre part, pour un moteur donné, de la nature du combustible.

Lorsque la vitesse de rotation est réduite, le mouvement des gaz à l'intérieur des cylindres est relativement lent, les tourbillons peu nombreux, l'inflammation se propage par tranches, comme dans les gaz au repos et, par suite de l'élévation de température, les couches gazeuses non encore allumées sont exposées à détoner.

La discontinuité qui accompagne l'onde explosive doit amener le gaz non brûlé à la température d'inflammation sans retard, l'onde explosive prendra naissance d'autant plus facilement que la température à l'intérieur des cylindres sera plus élevée.

C'est pour cette raison qu'il peut y avoir intérêt à utiliser un mélange riche qui, tout en élevant la pression moyenne, diminue la température de combustion (*voir* les courbes de la figure 32).

La pression, au moment de l'allumage, intervient aussi; on a vu que dans un mélange d'air et de vapeur de benzène, à la pression atmosphérique, l'onde explosive ne peut pas prendre naissance, tandis qu'elle se produit très bien, dans les mêmes conditions, avec l'éther ou l'alcool. Ici apparaît en même temps le rôle du combustible.

En utilisant un moteur à compression variable, Ricardo a déterminé, pour divers combustibles liquides, le taux de

---

(1) RICARDO, *L'influence de l'emploi de combustibles différents sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne* (Traduction française dans la *Technique automobile et aérienne*, 1912, nos 113, 114 et 115).

compression à partir desquels le régime détonant apparaît. Ses résultats sont résumés dans le Tableau XXXVI.

On voit que les hydrocarbures aromatiques sont ceux pour lesquels le régime explosif s'établit le plus difficilement. Dans le cas d'une essence, la compression à partir de laquelle le moteur commence à cogner (point de détonation) peut se calculer par la règle des mélanges, les proportions des différents constituants étant estimées en poids. Ainsi l'addition à l'hexane de 40 pour 100 en poids de toluène élève le point de détonation exactement quatre fois plus que l'addition de 10 pour 100.

Pour les carburants du groupe de la naphthaline, on ne possède que des données qualitatives; la tétraline détonerait avec plus de facilité que le benzol et la décaline compterait parmi les hydrocarbures les plus détonants.

CONDITIONS DE RECETTE DES ESSENCES EMPLOYÉES  
PAR L'AÉRONAUTIQUE FRANÇAISE.

A. DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS. — *Aspect.* — L'essence pour moteurs d'aviation doit être incolore, limpide, même après agitation, et ne donner lieu à aucun dépôt.

*Pureté.* — Elle proviendra exclusivement de la distillation du pétrole brut; elle sera exempte d'huile de benzol, d'huile de schiste, de composés sulfurés ou autres produits étrangers.

Elle doit être neutre : ne posséder ni réaction acide, ni réaction alcaline.

Les récipients dans lesquels elle sera livrée ne devront pas contenir d'eau et seront parfaitement étanches.

*Poids spécifique.* — Le poids spécifique mesuré à la température  $t^{\circ}$  sera ramené à la température de  $15^{\circ}$ . On admettra comme coefficient spécifique moyen de dilatation : 0,0009.

B. ESSAIS PHYSICO-CHIMIQUES. — L'essence sera analysée. L'examen portera :

- 1<sup>o</sup> Sur l'aspect ;
- 2<sup>o</sup> Sur la pureté (absence d'huile, d'acide, d'eau et de composés sulfurés) ;
- 3<sup>o</sup> Sur la loi de distillation ;
- 4<sup>o</sup> Sur le poids spécifique de l'essence et les différentes fractions obtenues à la distillation ;
- 5<sup>o</sup> Sur la constitution chimique sommaire de l'essence (à titre d'indication).

#### ESSENCES AMÉRICAINES.

Les essences américaines sont d'odeur douce. Elles se répartissent en trois catégories qui, au point de vue de la distillation, de l'homogénéité et des densités, doivent satisfaire aux conditions suivantes :

A. *Essence moyenne d'aviation.* — 1/40 au moins (du 1<sup>er</sup> mai au 1<sup>er</sup> novembre) et 3/40 au plus doivent passer avant 60° ; 1/20 au moins (du 1<sup>er</sup> novembre au 1<sup>er</sup> mai) et 3/40 au plus doivent passer avant 60°.

11/20 au moins doivent passer avant 105°.

19/20 au moins doivent passer avant 147°.

Densité moyenne inférieure à 0,728 à 15° C.

Densité du dernier 1/20 inférieure à 0,772 à 15° C.

B. *Essence inter d'aviation.* — 1/40 au moins (du 1<sup>er</sup> mai au 1<sup>er</sup> novembre) et 1/20 au moins (du 1<sup>er</sup> novembre au 1<sup>er</sup> mai) doivent passer avant 60°.

11/20 au moins doivent passer avant 100°.

19/20 au moins doivent passer avant 125°.

Densité du dernier 1/20 inférieure à 0,755 à 15° C.

C. *Essence extra d'aviation.* — 1/40 au moins (du 1<sup>er</sup> mai au 1<sup>er</sup> novembre) et 1/20 au moins (du 1<sup>er</sup> novembre au 1<sup>er</sup> mai) doivent passer avant 60°.

11/20 au moins doivent passer avant 95°.

19/20 au moins doivent passer avant 120°.

Densité du dernier 1/20 inférieure à 0,750 à 15° C.

*Remarque générale* (applicable à toutes les catégories d'essences). — Les conditions ci-dessus énoncées sont *limitatives*. Il en résulte que toute essence présentée pour l'une des classes, et qui ne satisfait pas à *tous les caractères* de cette classe, est rejetée dans celle des catégories où la rangera sa caractéristique *la plus défavorable*.

*Remarque.* — A titre de comparaison, voici les caractéristiques d'une essence d'aviation employée par les Allemands pendant la guerre :

Densité à 15° : 0,701.

Température de distillation : du 1/20, 53°, 5; du 10/20, 71°, 7; du 19/20, 106°.

Densité à 15° du dernier 1/20, 0,756.

L'intervalle de distillation est inférieur à celui des essences extra d'aviation.

Les essences employées à bord des Zeppelins correspondaient à la catégorie inter d'aviation.

---

## CHAPITRE VII.

### PÉTROLES.

SOMMAIRE : Propriétés générales. — Étude de la solubilité des pétroles dans divers liquides purs et dans certains mélanges. — Détermination de l'origine d'un pétrole. — Distinction entre un pétrole brut et le mélange de produits raffinés et de résidus. — Analyse d'un pétrole brut.

---

Dans ce Chapitre, nous nous occuperons du pétrole brut et de ses dérivés; résidus de distillation, mélanges de distillats et de mazout, ou encore distillats passant au-dessus de 150°.

*Densité.* — Si la fluidité du produit le permet, on utilise les procédés généraux (p. 7).

Dans le cas de pétrole brut ou de résidus de distillation très visqueux à la température ordinaire, les conditions d'application des méthodes courantes doivent être plus ou moins modifiées.

$\alpha$ . A une masse  $m$  du produit dont on veut mesurer la densité  $x$ , on ajoute une masse  $m'$  de benzène pur. Si l'on admet que le volume du mélange est égal à la somme des volumes des composants, il vient

$$(I) \quad \frac{m}{x} + \frac{m'}{\delta'} = \frac{m + m'}{\Delta},$$

$\delta'$  et  $\Delta$  étant respectivement les masses spécifiques du benzène et du mélange. De l'égalité (I), on tire

$$x = \Delta \frac{m \delta'}{m \delta' + m'(\delta' - \Delta)}.$$

En choisissant convenablement  $m'$ , la viscosité du mélange peut être rendue aussi faible que l'on veut et la mesure de  $\Delta$  s'effectue sans difficulté.

$\beta$ . Le procédé le plus commode et le plus expéditif est de généraliser, ainsi que l'a indiqué M. Predescu, la méthode du flacon pour les solides.

Soient  $p_1$  le poids d'un picnomètre vide,  $p_2$  le poids du même picnomètre rempli d'eau distillée à 15°. On vide le picnomètre, on le sèche, puis on dépose intérieurement contre la paroi une certaine quantité du produit.

On pèse de nouveau et soit  $p_3$  le poids. On remplit le picnomètre jusqu'au repère, avec de l'eau distillée à 15°, soit  $p_4$  le poids de l'ensemble.

La densité  $d$  du produit est donnée par la formule

$$d = \frac{p_3 - p_2}{p_2 + p_3 - (p_1 + p_4)}.$$

La densité des huiles brutes est assez variable; c'est ainsi que certains pétroles de Pensylvanie n'atteignent pas 0,770, tandis que par exemple ceux de Sunset (Californie) s'élèvent jusqu'à 1,05.

*Coefficient de dilatation.* — MM. Bearce et Peffer (1) ont mesuré, pour un très grand nombre de produits pétroliers américains, les densités à diverses températures 0°, 10°, 20°, 25°, 30°, 40° et 50°. Partant de leurs résultats, il est possible de calculer pour chacun des produits les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  de la formule

$$D_t = D_{15} - \alpha(t - 15) + \beta(t - 15)^2$$

qui permet de passer de la densité  $D_t$  mesurée à  $t^\circ$  à la densité  $D_{15}$ , à 15°  $\alpha$  et  $\beta$  étant connus, on peut alors, portant  $D_{15}$  en abscisses,  $\alpha$  et  $\beta$  en ordonnées, obtenir deux séries de points

(1) BEARCE and PEFFER, *Technologic Papers of the Bureau of Standards*, n° 77 : *Density and thermal expansion of American petroleum oils.*

qui permettent de tracer deux courbes moyennes (fig. 51), d'où l'on peut déduire les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant à

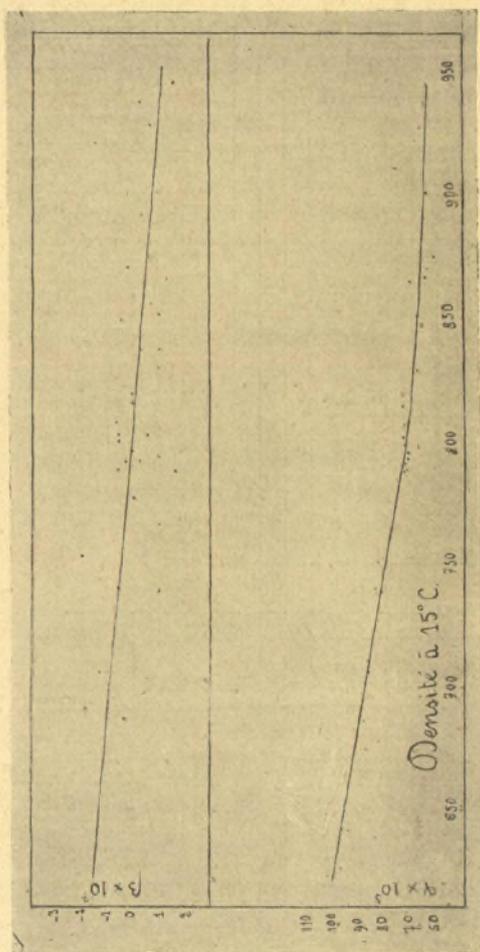


Fig. 51.

une valeur donnée de  $D_{15}$ . Les valeurs moyennes de  $\alpha$  et  $\beta$  sont indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU XXXVII.

*Valeurs moyennes de  $\alpha$  et  $\beta$ .*

Densité 15° C.	$\alpha \times 10^3$ .	$\beta \times 10^3$ .	Densité 15° C.	$\alpha \times 10^3$ .	$\beta \times 10^3$ .
0,62...	102	-1,6	0,79...	74	-0,1
0,63...	100	-1,5	0,80...	72	0
0,64...	98	-1,4	0,81...	71	0
0,65...	97	-1,3	0,82...	70	+0,1
0,66...	95	-1,2	0,83...	70	+0,2
0,67...	94	-1,2	0,84...	69	+0,3
0,68...	92	-1,1	0,85...	68	+0,4
0,69...	90	-1	0,86...	67	+0,5
0,70...	89	-0,9	0,87...	66	+0,6
0,71...	87	-0,8	0,88...	66	+0,6
0,72...	86	-0,7	0,89...	65	+0,7
0,73...	84	-0,6	0,90...	65	+0,8
0,74...	83	-0,5	0,91...	65	+0,9
0,75...	81	-0,4	0,92...	65	+1
0,76...	80	-0,4	0,93...	64	+1
0,77...	78	-0,3	0,94...	64	+1,1
0,78...	76	-0,2			

*Viscosité.* — Les courbes <sup>(1)</sup> et la figure 52 font connaître la fluidité Barbey en fonction de la température pour un certain nombre de pétroles américains.

Une bonne pulvérisation est obtenue dans les brûleurs lorsque la fluidité est de 82 Barbey correspondant à une viscosité de 6 Engler 25 Saybold (USA) et 25 Redwood Amiraute. Cette condition est obtenue vers 40° C. pour le Fuel Oil « A » utilisé dans la marine française pour le chauffage des chaudières.

<sup>(1)</sup> Courbes dues à M. Denier, mécanicien principal de la marine.



*Pouvoir calorifique.* — Le pouvoir calorifique, à volume constant, des diverses fractions diminue au fur et à mesure que la température d'ébullition s'élève. A titre d'exemple, nous donnons le tableau des chaleurs de combustion <sup>(1)</sup> de diverses fractions d'un pétrole de Campina (Roumanie) de densité :  $D_{15} = 0,8671$ .

TABLEAU XXXVIII.

Intervalle de distillation.	Densité (15°).	Pouvoir calorifique à volume constant.
60-70.....	0,6832	11 823
110-120.....	0,7268	11 509
180-190.....	0,7948	11 188
230-240.....	0,8402	10 954
270-280.....	0,8769	10 905
340-350.....	0,9051	10 790
Résidu.....	0,9847	10 409

*Chaleur spécifique.* — Voici quelques nombres relatifs à des pétroles bruts <sup>(1)</sup> :

TABLEAU XXXIX.

Origine.	Densité.	Chaleur spécifique.
Japon.....	0,862	0,453
Pensylvanie.....	0,810	0,500
Russie.....	0,908	0,435
Californie.....	0,960	0,398
Bustenari.....	0,842	0,462
Campina (8 p. 100 paraffine).....	0,869	0,467
Campina (3,2 p. 100 paraffine)...	0,854	0,467

(1) PREDESCU, *Énergie totale du pétrole roumain et sa répartition dans les fractions de pétrole* (Bulletin de la Section scientifique de l'Académie roumaine, 1920).

(1) WADSWORTH, *Efficiency in the use of oil fuel*, p. 42.

M. Rey (1) a vérifié que pour le pétrole ordinaire de densité 0,800 à 0,820 la chaleur spécifique est de la forme  $C = a + bt$ ,  $t$  étant la température centigrade. Les mesures effectuées par cet auteur sur divers pétroles de même densité ont donné comme moyenne :

$$C = 0,50 + 0,0007t.$$

Il en résulte que l'entropie de l'unité de masse du liquide est donnée par l'expression

$$\begin{aligned} \text{(II)} \quad S_{\text{liq.}} &= \int_{273}^T \frac{dq}{T} = \int_{273}^T \left[ 0,50 \frac{dT}{T} + 0,0007(T - 273) \frac{dT}{T} \right] \\ &= 0,3089 \log_n \left( \frac{T}{273} \right) + 0,0007(T - 273). \end{aligned}$$

*Chaleur latente de vaporisation.* — M. Rey (2) ayant déterminé la courbe des tensions de vapeur du pétrole ordinaire (densité 0,800 à 0,820), en a déduit la chaleur de vaporisation  $r$ . Pour le pétrole ordinaire :

$$r = 82,4 - 0,0675T.$$

Si à l'expression (II) on ajoute  $\frac{r}{T}$ , on obtient ainsi l'entropie de la vapeur saturée :

$$S_{\text{vap}} = 0,3089 \log \frac{T}{273} + 0,0007T + \frac{82,4}{T} - 0,2586,$$

formule qui permet de tracer le diagramme entropique du pétrole (fig. 53).

On constate ainsi directement :

1° Que la vapeur saturée du pétrole ordinaire se surchauffe par la détente ;

(1) JEAN REY, *Diagramme entropique du pétrole* (C. R. Acad. Sci., t. 166, 1918, p. 387).

(2) JEAN REY, *loc. cit.*

Organisme entomique du pétrole ordinaire

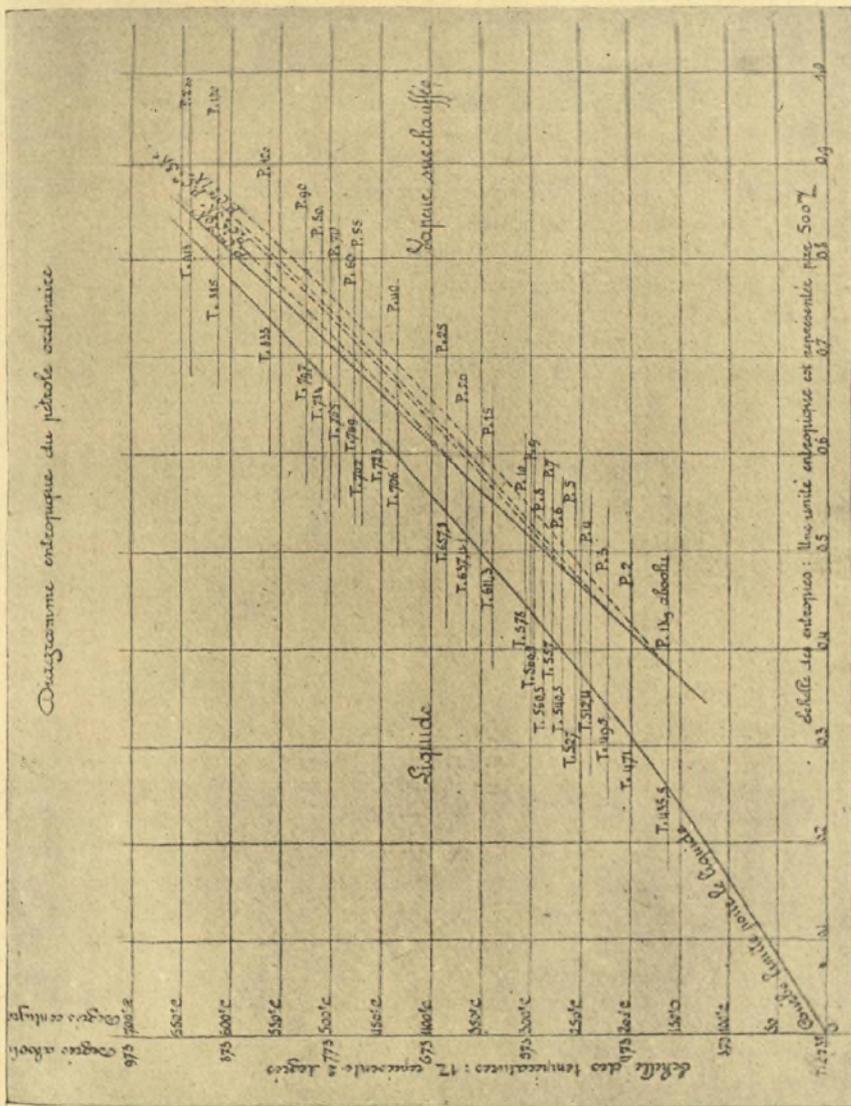


Fig. N°1

2° Que la chaleur du liquide est toujours plus élevée que la chaleur de vaporisation.

Ces propriétés sont d'ailleurs les mêmes pour l'éther.

*Propriétés de la vapeur surchauffée du pétrole ordinaire.* — Entre 3<sup>kg</sup> et 25<sup>kg</sup> de pression absolue, la fonction  $f(v, p, T) = 0$  liant le volume spécifique à la pression et à la température absolue, est, dans le cas de la vapeur de pétrole (1) surchauffée, sensiblement de la forme (2)

$$p(v + \alpha) = RT,$$

dans laquelle les deux constantes ont pour valeur

$$\alpha = 0,024, \quad R = 5,09.$$

Les chaleurs spécifiques, sous pression constante  $C_p$  et sous volume constant  $C_v$  sont données par les relations

$$C_p = 0,2508 + 0,000616T + 0,1077 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p - C_v = 0,012.$$

Au moyen des résultats précédents et en utilisant une méthode particulière de calcul, M. Rey a pu établir que la vitesse  $V_c$  de la vapeur surchauffée sortant d'une tuyère conique convergente est représentée par la formule

$$(III) \quad V_c = 4,43 \sqrt{2,5677 T_s - 0,0024(p_0 - p_c)}.$$

Dans l'expression (III),  $T_s$  est la température de la vapeur surchauffée en amont,  $p_0$  sa pression,  $p_c$  la pression à la section de sortie.  $V_c$  est exprimée en mètres à la seconde,  $p_0$  et  $p_c$  étant mesurés en kilogrammes.

Des expériences ont montré qu'en moyenne le débit calculé est de 2,4 pour 100 plus élevé que le débit observé.

(1) Pétrole de densité, 0,800 à 0,820.

(2) JEAN REY, *Propriétés physiques de la vapeur de pétrole* (C. R. Acad. Sci., t. 168, 1919, p. 599).

*Point d'inflammabilité.* — Voici les points d'inflammabilité sous la pression normale de quelques fractions d'un pétrole brut de Campina de densité 0,8671 (1). Ces nombres permettent de constater l'influence du vieillissement.

TABLEAU XL.

Intervalle de distillation.	Point d'inflammabilité	
	quelques jours après la distillation.	16 mois après la distillation.
160-170 <sup>o</sup> .....	16,5	18,5
180-190.....	26,0	30,0
220-230.....	58,0	63,0
250-260.....	75,0	78,0
260-270.....	80	84,0

*Indice de réfraction.* — M. Chercheffsky (2) a déterminé, pour un grand nombre de produits pétrolifères d'origines diverses, l'indice  $n$ , la densité  $d$  à la même température. Si, partant des nombres fournis par cet auteur, on calcule le quotient  $R_G = \frac{n-1}{d}$  (3), on constate qu'il est sensiblement constant et approximativement égal à 0,557 pour les pétroles américains, roumains, galiciens. La constance approximative du quotient  $\frac{n-1}{d}$  était d'ailleurs à prévoir d'après les résultats du Tableau V. La valeur de  $R_G$  tend toujours à croître lorsque la température de distillation s'élève.  $R_G$  est en général plus faible pour les pétroles russes où sa valeur moyenne est 0,552, ce qui tient probablement à la présence dans ces derniers de carbures cycliques saturés.

(1) PREDESCU, *loc. cit.*, p. 17.

(2) N. CHERCHEFFSKY, *Détermination de la provenance d'un naphte ou de ses dérivés*, p. 7 (Dunod et Pinat, éditeurs).

(3) Voir page 62.

Pour les divers distillats d'un même pétrole, la réfraction spécifique est encore sensiblement une constante. Il existe donc une relation approximativement linéaire entre l'indice et la densité.

Il en résulte que les courbes obtenues en prenant pour abscisses la température moyenne de passage d'une fraction et pour ordonnées son indice de réfraction, dérivera de la courbe d'origine par un simple changement d'échelle de l'ordonnée. Les deux courbes auront même allure et présenteront les mêmes particularités. Il est intéressant de les tracer toutes deux, l'une contrôlant l'autre.

*Constante capillaire.* — La connaissance de la constante capillaire A est surtout utile dans le cas du pétrole ordinaire. Stepanoff a montré en effet que la quantité de lampant qui monte dans une mèche par unité de temps est en raison directe du carré de A et en raison inverse de la viscosité du liquide.

Pour les diverses fractions d'un pétrole brut, la constante capillaire croît avec le point d'ébullition, ainsi que le montre le tableau suivant relatif à un pétrole de Campina <sup>(1)</sup> ( $D_{15} = 0,8671$ ) :

TABLEAU XLI.

Intervalle de distillation.	Densité (15°).	Constante capillaire (dynes : cm).
50- 60.....	0,6830	18,8
60- 70.....	0,6832	19,1
70- 80.....	0,6836	19,2
80- 90.....	0,7005	19,8
90-100.....	0,7024	20,5
100-110.....	0,7164	21,1
110-120.....	0,7268	21,2
120-130.....	0,7396	22,2

(<sup>1</sup>) PREDESCU, *Constantes capillaires des pétroles roumains* (Bulletin de la Section scientifique de l'Académie roumaine, 1920, p. 189).

TABLEAU XLI (suite).

Intervalle de distillation.	Densité (15°).	Constante capillaire (dynes : cm).
130-140.....	0,7518	23,2
140-150.....	0,7616	23,7
150-160.....	0,7690	24,3
160-170.....	0,7780	24,8
170-180.....	0,7866	25,3
180-190.....	0,7948	25,6
190-200.....	0,8028	25,8
200-210.....	0,8092	26,1
210-220.....	0,8201	26,8
220-230.....	0,8300	27,6
230-240.....	0,8402	28,1
240-250.....	0,8520	28,9
250-260.....	0,8613	29,2
260-270.....	0,8726	29,7
270-280.....	0,8769	30,2
280-290.....	0,8826	30,5
290-300.....	0,8903	30,6
330-340.....	0,8995	31,1
340-350.....	0,9051	31,2
Pétrole brut.....	0,8671	27,3

*Pouvoir rotatoire des pétroles.* — Par suite de l'opacité des huiles naturelles, il est impossible de déterminer directement leur pouvoir rotatoire. On ne peut, en général, étudier que les fractions obtenues par distillation sous faible pression (12 à 15<sup>mm</sup> de mercure environ) et de là conclure pour l'ensemble.

Le plus souvent, les distillats obtenus en dessous de 200° présentent une activité optique nulle ou sensiblement nulle et le maximum de la rotation est obtenu pour les fractions passant entre 250° et 300°.

Voici quelques résultats donnés par Engler et relatifs au pétrole de Pechelbronn (1) :

(1) ENGLER, *Das Erdöl*, vol. I, p. 204.

TABLEAU XLII.

Numéro de la fraction.	Intervalle de distillation.	Pression en mm de Hg.	Densité (20°).	Degré saccharimétrique (tube de 20 <sup>cm</sup> ).
1.	34 <sup>0</sup> - 45,5 <sup>0</sup>	23-23,5	0,7922	+0,40
2.	45,5-69	18,0	0,8045	+0,45
3.	69 - 76,5	17,0	0,8153	+0,50
4.	76,5- 84,5	16,0	0,8231	+0,25
5.	84,5- 91,5	14,5	0,8290	+0,15
6.	91,5- 99,5	12,5	0,8337	+0,05
7.	99,5-107	12,5	0,8445	0
8.	107 -113	12,5	0,8497	0
9.	113 -119,5	12,0	0,8554	0
10.	119,5-125,5	12,5	0,8620	0
11.	125,5-128	12,0	0,8655	0
12.	128 -143,5	12,0	0,8744	0
13.	143,5-154,5	11,5	0,8863	0
14.	154,5-160,5	11,5	0,8870	0
15.	160,5-181	11,5	0,8876	0
16.	181 -215,5	12,0	0,8880	0
17.	215,5-235	12,0	0,8737	+1,32
18.	235 -249	12,5	0,8835	+2,32
19.	249 -265	13,0	0,8918	+4,40
20.	265 -281	13,0	0,9023	+6,40
21.	281 -291	13,0	0,9084	+6,60

Dans certains cas, le pouvoir rotatoire peut changer de signes suivant la fraction envisagée, mais, jusqu'à présent, on n'a trouvé aucun pétrole, qui dans son ensemble, soit gauche.

La raison pour laquelle les huiles minérales sont optiquement actives n'est pas exactement connue. D'après Rakussin ceci proviendrait de particules colloïdales, tenues en suspension dans le liquide. Cet auteur émit l'idée que ces particules étaient probablement du charbon très finement divisé, mais Marcuson indiqua qu'il s'agissait plutôt de matières asphaltiques formées aux dépens des constituants du pétrole par

oxydation et polymérisation. Pour Albrecht, le pouvoir rotatoire du pétrole serait dû en grande partie à un carbure  $C^{19}H^{18}$  provenant de la décomposition, par la chaleur, de la cholestérine que l'on trouve dans les organismes animaux et végétaux.

**Étude de la solubilité des pétroles dans divers liquides purs  
et dans certains mélanges.**

Nous avons vu dans l'analyse chimique des essences le rôle fondamental joué par la température critique de dissolution  $T$  du couple de liquides aniline-essence. Même en dehors de la recherche des constituants d'une essence, la connaissance de  $T$  est toujours utile en soi <sup>(1)</sup>.

Dans la courbe ( $\gamma$ ) de solubilité réciproque de l'essence et de l'aniline,  $T$  est l'ordonnée du point  $M$  de ( $\gamma$ ) où la tangente est parallèle à l'axe des concentrations;  $T$  ne s'obtient donc que si l'on connaît une portion suffisante de la courbe ( $\gamma$ ). Il est donc nécessaire de déterminer plusieurs points de celle-ci. Il est cependant possible de rattacher à toute essence deux caractéristiques intéressantes, chacune d'elles ne faisant intervenir qu'un seul point de ( $\gamma$ ). A chacune des manières de concevoir la construction de la courbe de solubilité réciproque, correspond une caractéristique.

Nous pouvons tout d'abord adopter comme facteur de classement l'ordonnée  $t$  du point  $P$  de ( $\gamma$ ) dont l'abscisse est  $C_0$ ,  $C_0$  étant la concentration en volume de l'essence dans le mélange essence-aniline, concentration fixée une fois pour toutes.  $t$  est alors ce qu'on appelle la *température de trouble* relative à la concentration  $C_0$ .

Si au lieu de nous donner, *a priori*, l'abscisse d'un point

---

(1) Pendant la guerre, les essences d'aviation allemandes avaient des T.C.D. inférieures en général à la T.C.D. moyenne des essences d'origine américaine utilisées par l'aéronautique française.

de ( $\gamma$ ), nous nous imposons son ordonnée  $t_0$ , la caractéristique attribuée à l'essence est l'abscisse C du point Q de la courbe dont l'ordonnée est  $t_0$  (1), certains auteurs considèrent souvent, dans ce dernier cas, au lieu de la concentration C, l'indice de solubilité  $s$  qui est lié à C par la relation

$$s = \frac{100(1 - C)}{C}.$$

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivé pour l'essence sont également valables pour le pétrole, le dissolvant pouvant d'ailleurs ne pas être l'aniline.

Il est donc possible, un liquide convenable étant choisi, d'affecter à tout pétrole les trois caractéristiques suivantes :

- 1° La température critique;
- 2° La température de trouble relative à une concentration  $C_0$  fixée a priori;
- 3° L'indice de solubilité pour une température donnée  $t_0$ .

*Température critique de dissolution (T.C.D.).* — La température critique de dissolution s'obtient comme dans le cas des essences.

Au lieu de se borner, dans l'essai d'un pétrole, à la connaissance de sa T.C.D. globale (pour un dissolvant donné), on peut déterminer les T.C.D. des différentes fractions obtenues à la distillation.

De telles mesures ont été faites par M. Chercheffsky (2) en utilisant comme liquide auxiliaire l'alcool éthylique titrant 96°,5 d'une densité de 0,81037 à 15°. Les T.C.D. (avec l'alcool éthylique) du distillat de densité 0,770 (15°),

(1) D'après la forme de la courbe ( $\gamma$ ), on voit qu'à une même ordonnée,  $t_0$  correspond, en général, deux points Q' et Q". Il sera donc nécessaire de spécifier si, dans l'essence, on a choisi le point de plus faible ou de plus forte abscisse.

(2) N. CHERCHEFFSKY, *loc. cit.*, p. 51, tableau et planche 42.

par exemple, sont respectivement, pour les pétroles américain, russe et galicien, 40°, 5, 28° et 20°.

*Température de trouble.* — De même que pour les T.C.D., la mesure peut porter sur le pétrole ou sur les différentes fractions résultant de la distillation.

M. Chercheffsky (1) s'est servi comme dissolvant, soit de l'alcool éthylique, soit de l'anhydride acétique. Cet auteur opérait avec 3<sup>cm</sup> du distillat à essayer et 3<sup>cm</sup> d'anhydride acétique; la quantité que nous avons désignée par C<sub>0</sub> est donc ici égale à  $\frac{1}{2}$ .

#### Détermination de l'origine d'un pétrole.

*Indice de solubilité.* — Afin d'obtenir des indications permettant de fixer l'origine américaine ou russe d'un pétrole, des recherches furent entreprises en 1891 par Riche et Halphen (2) sur la différence de solubilité que présentent, à une température donnée, les distillats de ces pétroles dans un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool à 93°.

La méthode employée par ces auteurs est la suivante : Dans une petite fiole d'Erlenmeyer, on pèse 4<sup>g</sup> du produit à examiner et, à l'aide d'une burette graduée, on ajoute petit à petit le dissolvant chloroforme-alcoolique. Après chaque addition on imprime à la fiole un mouvement de rotation afin de favoriser le mélange des liquides. Il se produit d'abord un trouble qui va en augmentant, passe par un maximum, décroît et disparaît d'un coup. On lit à ce moment le nombre de centimètres cubes employés. Dans l'essai de certains produits lourds, on constate que, malgré l'éclaircissement brusque du mélange, certains flocons

---

(1) N. CERCHEFFSKY, *loc. cit.*, p. 53.

(2) RICHE et HALPHEN, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5<sup>e</sup> série, t. XXX, 1894, p. 289.

subsistent. Dans ce cas, on ajoute  $0^{\text{cm}^3}$ , 5 de liqueur et si le trouble persiste, on note le nombre précédent.

Les résultats obtenus par Riche et Halphen sont résumés ci-après :

TABLEAU XLIII.

Densité du fraction- nement.	Pétroles américains.			Pétroles russes		
	Nombre de centimètres cubes employés.			Nombre de centimètres cubes employés.		
	max.	min.	moy.	max.	min.	moy.
0,750....	4,9	3,5	4,2			4,3
760....	5,0	3,7	4,3			4,0
770....	5,3	3,9	4,6	3,9	3,75	4,8
780....	6,0	4,4	5,2	4,8	3,4	4,1
790....	6,9	5,0	5,9	4,9	3,5	4,2
800....	7,8	5,5	6,6	4,3	3,8	4,0
810....	8,8	6,6	7,7	4,5	3,9	4,2
820....	11,0	8,0	9,5	4,8	4,3	4,5
830....	18,0	9,6	11,3	5,6	4,4	5,0
840....				6,1	5,0	5,5
850....				7,0	5,8	6,4
860....				10,1	6,3	8,2
870....				12,7	6,8	9,7
880....				15,4	8,5	11,9

Le tableau précédent se traduit graphiquement par les deux courbes ci-contre (*fig. 54*) obtenues en portant en abscisses les densités des distillats et en ordonnées le nombre de centimètres cubes de la solution chloroformo-alcoolique nécessaires pour dissoudre 4<sup>g</sup> de chacun d'eux.

La comparaison des nombres qui figurent dans les colonnes « moyenne » montre que la distinction entre les pétroles américains et russes n'apparaît nettement que sur les fractions de densité supérieure à 0,800. C'est donc pour un pétrole brut sur les fractions dont la masse spécifique est comprise entre 0,800 et 0,830 que l'on procédera à l'essai de solubilité.

Au lieu d'opérer sur 4<sup>g</sup>, M. Chercheffsky (1) part de 25<sup>cm<sup>3</sup></sup> de distillat et ramène uniformément les résultats à 100<sup>cm<sup>3</sup></sup>. Cet auteur propose de donner au nombre *s* de centimètres cubes de liqueur chloroformo-alcoolique, nécessaires pour dissoudre 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> du produit examiné, le nom de *Indice de solubilité de Riche-Halphen*.

L'indice de solubilité de Riche-Halphen présente l'avan-

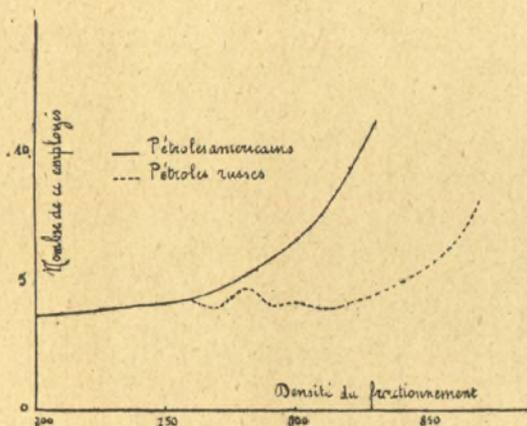


Fig. 54.

tage d'être lié d'une façon très simple à la concentration, *c* qu'on prend ordinairement comme abscisse dans le tracé des courbes de solubilité réciproque. On a en effet

$$C = \frac{100}{s + 100};$$

on en déduit

$$s = \frac{100(1 - C)}{C}.$$

C'est la relation indiquée page 268.

(1) N. CHERCHEFFSKY, *loc. cit.*, p. 37.

**Distinction entre un pétrole brut  
et le mélange de produits raffinés et de résidus.**

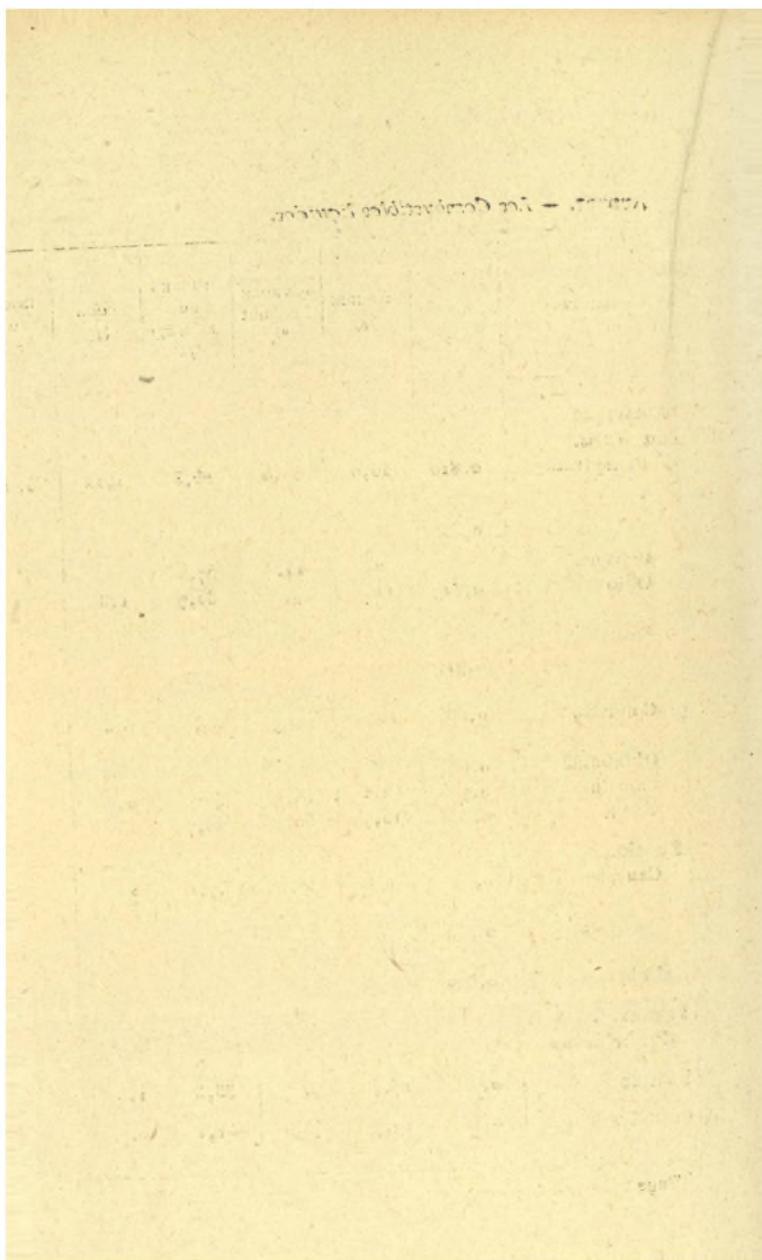
Les pétroles bruts exigent pour se dissoudre une quantité de liqueur chloroformo-alcoolique plus grande que les fractions de même densité qu'on peut en extraire par distillation, comme le montre le tableau suivant, emprunté au travail déjà cité de Riche et Halphen.

TABLEAU XLIV.

Nature du pétrole.	Densité.	Nombre de centimètres cubes de liqueur chloroformo-alcoolique employés pour dissoudre 4 <sup>g</sup>	
		du produit à essayer.	de la fraction extraite par distillation de l'échantillon et ayant le même poids spécifique que celui-ci.
<i>Pétroles russes. — a. Pétroles bruts.</i>			
De M. Boulfroy, sans indication.	851	>15	6,8
De Balahkany .....	871	>15	9,1
De Batoum .....	877	>15	10,2
<i>b. Pétroles raffinés et mélanges de raffinés et de résidus.</i>			
Raffiné russe de M. Boulfroy....	820	4,6	4,3
Raffiné de Balahkany .....	829	4,6	4,3
Distillatum de pétrole de Batoum.	830	4,2	5
» de pétrole russe			
+ 10 pour 100 de résidus. ....	822	4,2	4,3
<i>Pétroles américains. — a. Pétroles bruts.</i>			
Huile brute moyenne de Pensyl- vanie. ....	790,4	>15	5,7
Huile brute de Washington.....	791,6	>15	6,4
Huile brute de la Standard Oil Cy usine Whiting.....	822,6	>15	7,0
<i>b. Pétroles raffinés et mélanges de raffinés et de résidus.</i>			
Luciline.....	770	5,4	5,6
Standard White.....	801	5,6	5,6
Mélange de :			
1/10 d'huile lourde à.....	878	} 786	6,0
1/10 d'essence à.....	710		
8/10 de pétrole lampant à.....	800		
			5,6

TABEAU XLV.

ORIGINE	POIDS spécifique	ESSENCE %	PÉTROLE lampant %	HUILE de raissage %	COKE %	INDICE de brome	POURCENTAGE DU VOLUME TOTAL PASSÉ A LA DISTILLATION dans l'intervalle										RÉSIDU	ASPHALTE % de l'huile brute	ASPHALTE % du résidu	PARAFINE % du résidu	ANALYSE élémentaire	NOM de l'auteur
							50°-150°		150°-200°		200°-250°		250°-300°		Au-dessus de 300°							
<b>Amérique du Nord.</b>																						
Pensylvanie...	0,810	20,0	50,0	25,3	1,12	5,91														Bradfort		
Id.....	0,862						21	11	11	13	42								C = 85,51 H = 14,78	Mabery		
Californie....		2,8	14,4	57,2																Prutzman		
Ohio.....	0,829	11	49	35,7	1,8										21,4					Redwood		
Texas.....							avant 150° 2,5	150°-300° 40	300°-350° 20	350°-400° 25									C=85,3 H=12,3 S= 1,75 O+N= 0,92	Richardson		
Colorado.....	0,806	18	39,7	36,8	0,6															Redwood		
Oklahoma....	0,8547						avant 150° 7,5	150°-300° 39		Au-dessus de 300° 53,1							2,26	0,85		Day		
Canada.....	0,795	22,1	34,3	42	0,8															Redwood		
Id.....	0,808	12,7	55,2	28,7	1															Id.		
<b>Russie.</b>																						
Caucase.....	0,873	6,3	32,5	57,1	3															Id.		
Turkestan....	0,885						avant 115° 5,7	115°-150° 5,1	150°-200° 7,6	200°-270° 15,1										Charitschkoff		
<b>Galicie.....</b>	0,820						avant 90° 0,31	90°-120° 7,52	120°-150° 14,1	150°-170° 8,42	170°-190° 8,52	190°-210° 9,34	210°-230° 7,86	230°-250° 6,12	250°-270° 5,24	270°-290° 6,21	290°-310° 8,84			Engler		
<b>France.</b>																						
Pechelbronn..							avant 100° 1,23	100°-130° 1,73	130°-160° 3,92	160°-200° 6,4	200°-250° 9,17	250°-300° 7,7	300°-320° 6,68							Kissling		
<b>Bornéo.....</b>	0,859	17,4	46	33,3	1,3															Redwood		
<b>Sumatra.....</b>	0,833	19,7	46,9	31,1	0,8															Redwood		



*Remarque.* — Au lieu de s'astreindre à chercher un fractionnement ayant juste la même densité que le produit brut, on détermine le nombre de centimètres cubes de liqueur chloroformo-alcoolique que nécessitent les deux fractionnements consécutifs dont les densités sont telles que l'une soit plus faible et l'autre plus forte que la densité du produit brut à examiner et l'on calcule le nombre de centimètres cubes qu'aurait exigé le fractionnement dont la densité aurait été la même que celle du produit.

Une huile brute pèse, par exemple, 788; le dixième fractionnement de cette huile pèse 784 et exige 5<sup>cm³</sup>,1 de liqueur chloroformo-alcoolique. Le onzième fractionnement pèse 794 et exige 6<sup>cm³</sup>,2 de liqueur; on en conclut qu'une différence de densité de 794-784 = 10 correspond à une différence de 6,2-5,1 = 1<sup>cm³</sup>,1, d'où une différence de 788-784 = 4 correspond à une différence de  $\frac{1,1 \times 4}{10} = 0,44$ . Le fractionnement pesant 788 aurait donc exigé 5<sup>cm³</sup>,1 + 0<sup>cm³</sup>,44 = 5<sup>cm³</sup>,54 de liqueur chloroformo-alcoolique.

*Teneur en huile de graissage des huiles brutes.* — D'après Charitschkoff (1), on peut dire que dans un pétrole brut, après séparation de l'essence et du pétrole lampant et élimination des produits résineux et attaquables par l'acide sulfurique, la teneur en huile de graissage est proportionnelle à la quantité des hydrocarbures insolubles dans le mélange à volumes égaux des alcools amylique et éthylique.

#### Analyse d'un pétrole brut.

1° *Détermination des teneurs en essence et en pétrole lampant.* — Les teneurs en essence et en pétrole lampant s'obtiennent par distillation au moyen de l'appareil de Luynes-Bordas par exemple. Ces teneurs sont fort variables suivant l'origine, comme le montre le Tableau XLV.

(1) CHARITSCHKOFF, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXXV, p. 1887-1888.

2<sup>o</sup> *Dosage de la paraffine.* — Nous indiquerons ici la méthode Engler-Holde (1).

Nous supposons tout d'abord que le dosage porte sur un produit distillé ne contenant pas d'asphalte. Selon que l'huile se congèle au-dessous de  $-5^{\circ}$  ou à  $0^{\circ}$ , on prend 15 ou 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> de l'huile à essayer et on les dissout dans la quantité

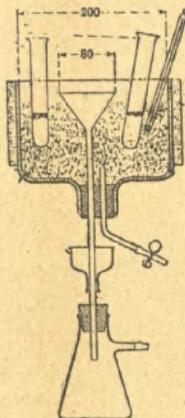


Fig. 55.

*Appareil Engler-Holde*

nécessaire d'un mélange contenant volumes égaux d'éther sulfurique (2) et d'alcool absolu. La solution constamment agitée avec le thermomètre est portée à  $-20^{\circ}$  et l'on ajoute peu à peu du mélange éthéro-alcoolique jusqu'au moment où toutes les gouttelettes d'huile ont disparu et qu'il ne reste plus que des flocons de paraffine. On sépare la paraffine, précipitée par filtration à la trompe sur un entonnoir refroidi, le filtre ayant été préalablement imbibé de dissolvant.

(1) Voir le *Traité complet d'analyse chimique* de Post et Neumann, 2<sup>e</sup> édition française par Chenet, Gauthier et Pellet, t. I, p. 334 (Hermann, éditeur).

(2)  $C^2 H^5 - O - C^2 H^5$ .

Pendant toute la durée de la filtration et du lavage qui s'effectue avec le mélange éthéro-alcoolique refroidi à  $-20^{\circ}$ , la température ne doit pas s'élever au-dessus de  $-15^{\circ}$ . Lorsque les dernières portions du liquide de lavage ne laissent plus de résidu huileux par évaporation, on dissout la paraffine dans l'éther de pétrole, on recueille la dissolution dans une capsule tarée, on évapore l'éther de pétrole, puis on sèche peu de temps à  $105^{\circ}$ .

S'il s'agit d'un produit brut, on élimine par distillation tout ce qui passe jusqu'à  $300^{\circ}$ , on change le récipient et l'on distille *rapidement* les huiles de graissage jusqu'à l'obtention d'un résidu de coke. On dose alors la paraffine dans la dernière fraction recueillie.

La figure 55 représente l'appareil d'Engler-Holde pour le dosage de la paraffine.

Voici pour quelques pétroles la teneur centésimale en paraffine dure du résidu de distillation dans le vide :

Pensylvanie.....	11,0	Californie.....	0,0
Ohio.....	11,4	Texas (Corcicana)....	4,8
Canada.....	19,0	Texas (Beaumont)....	1,2
Colorado.....	10,4	Kansas.....	7,8

3° *Dosage de l'asphalte.* — Ce dosage ne s'effectue pas dans les huiles brutes claires et *a fortiori* dans les produits distillés transparents.

On distingue les trois variétés suivantes d'asphalte :

α. Asphalte dur (encore dur à  $100^{\circ}$ ) insoluble dans l'éther de pétrole. Cette définition de l'asphalte n'a de sens que par rapport à un réactif de caractéristiques bien définies (1).

β. Asphalte plus mou (se ramollit à  $100^{\circ}$ ) soluble dans l'éther de pétrole mais insoluble dans un mélange de 1 volume d'alcool et 2 volumes d'éther sulfurique.

---

(1) L'éther de pétrole, utilisé dans le dosage α, a pour densité à  $15^{\circ}$ ,  $D_{15}^{15} = 0,7016$ .

γ. Asphalte mou à la température ordinaire, soluble dans les deux réactifs précédents mais insoluble dans l'alcool amylique.

Pour doser ces différentes sortes d'asphalte, on procède, sur l'huile à examiner, aux essais suivants :

I. On agite vivement un mélange de 200<sup>g</sup> d'éther de pétrole et de 5<sup>g</sup> du produit à essayer. On décante sur un filtre, puis on fait passer l'asphalte insoluble sur le même filtre. On lave à l'éther de pétrole jusqu'à ce que le liquide qui passe à la filtration ne laisse pas de résidu huileux par évaporation. On dissout ensuite l'asphalte dans du benzène, on recueille la solution dans une capsule tarée, on évapore le liquide, on sèche à 105°, et l'on pèse. On ramène le résultat à 100<sup>g</sup> d'huile, soit  $p_1$  le nombre alors trouvé.

II. [Méthode de Holde (1)]. On dissout 5<sup>g</sup> d'huile dans un volume  $v$  d'éther sulfurique égal à 25 fois le volume du liquide soumis à l'essai, on ajoute ensuite, goutte à goutte, un volume  $\frac{v}{2}$  d'alcool à 96 pour 100 en poids. On maintient le mélange à 15° pendant 5 heures, on filtre ensuite et on lave en se servant d'un mélange contenant 2 volumes d'éther pour 1 volume d'alcool jusqu'au moment où le liquide recueilli ne contient plus de substances huileuses.

L'asphalte ainsi obtenu peut renfermer de la paraffine, on le dissout dans du benzène, on recueille la solution, on évapore le liquide, puis on fait bouillir avec de l'alcool pendant le temps nécessaire pour dissoudre la paraffine. On décante, on sèche à 105° pendant un quart d'heure et l'on pèse. On ramène le résultat à 100<sup>g</sup> d'huile, soit  $p_2$  le nombre ainsi obtenu.

III. On agite dans un petit ballon 10<sup>g</sup> d'huile avec 100<sup>g</sup> d'alcool amylique jusqu'à ce que l'asphalte insoluble soit

---

(1) POST et NEUMANN, *loc. cit.*, t. I, p. 336.

fixé aux parois du ballon. On laisse reposer quelques instants, on décante le liquide et l'on répète l'agitation avec de nouvelles quantités d'alcool jusqu'au moment où celui-ci ne se colore plus sensiblement; on a soin de chauffer légèrement pendant les derniers lavages. On débarrasse l'asphalte de l'alcool amylique qu'il retient, par agitation avec de l'alcool absolu. On dissout ensuite l'asphalte dans l'éther, on recueille la solution dans une capsule tarée, on évapore le liquide, on sèche à 105° et l'on pèse. On ramène à 100<sup>g</sup> d'huile, soit  $p_3$  le résultat.

$p_1$ ,  $p_2 - p_1$ ,  $p_3 - p_2$  représentent respectivement les poids des asphaltes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  contenus dans 100<sup>g</sup> du produit examiné.

Voici la teneur en asphalte dur de quelques huiles brutes<sup>(1)</sup>:

Origine.	Teneur en asphalte dur pour 100.
Mexique.....	6,16
Pechelbronn.....	2,20
Roumanie.....	0,22
Mendoza.....	0,05

*Dosage du soufre.* — La méthode de Berthelot donnée au sujet des essences s'applique ici.

*Teneur en soufre de quelques huiles brutes.*

Origine.	Teneur en soufre pour 100.
Pensylvanie.....	0,0445
Californie.....	0,062
Ohio.....	0,60
Texas.....	2,6
Canada.....	0,99
Bakou.....	0,064
Pechelbronn.....	0,136

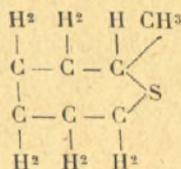
(1) ENGLER, *Das Erdöl*, t. I, p. 462.

Parmi les composés sulfurés retirés des pétroles nous citerons les suivants :

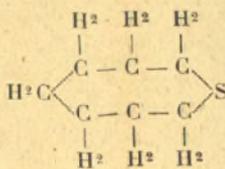
Sulfure de carbone.	Sulfure d'isobutyle.
» de méthyle.	» de pentyle.
» d'éthyle.	» d'éthylpentyle.
» de propyle.	» de butylpentyle.
» de butyle.	» d'hexyle.

	Formule.	Point d'ébullition.
Thiophène.....	$C^5H^4S$	»
Hexylthiophane.....	$C^6H^{12}S$	158°-159°
Heptylthiophane.....	$C^7H^{14}S$	168°
Octylthiophane.....	$C^8H^{16}S$	184°
Nonylthiophane.....	$C^9H^{18}S$	194°
Décylthiophane.....	$C^{10}H^{20}S$	»
Undécylthiophane.....	$C^{11}H^{22}S$	129°
Tétradécylthiophane.....	$C^{14}H^{28}S$	165°
Octodécylthiophane.....	$C^{18}H^{36}S$	»

Les formules de ces corps peuvent être du type (I) ou (II).



(I).



(II).

*Dosage des matières éliminables par l'acide sulfurique.* — Dans une éprouvette graduée de 250<sup>cm³</sup> et bouchée à l'émeri, on agite pendant quelques minutes 100<sup>cm³</sup> du produit, 100<sup>cm³</sup> d'essence légère et 20<sup>cm³</sup> d'acide sulfurique à 66° B. On laisse ensuite reposer pendant 24 heures. Le volume de la couche liquide noirâtre déposée au fond de l'éprouvette, diminué de 20<sup>cm³</sup>, donne la teneur centésimale (volume) en matières éliminables par l'acide sulfurique.

*Dosage de l'eau.* — Dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant, on chauffe 100<sup>cm³</sup> du produit à examiner, dilué

dans un volume égal de xylène. On recueille dans un tube gradué les cent premiers centimètres cubes distillés, on lit le volume de l'eau après quelques heures de repos.

*Mesure de l'acidité.* — Dans le pétrole brut ou les mélanges de distillat et de résidus de distillation, les acides libres sont les acides organiques qui existent naturellement dans les huiles minérales. Dans le cas de dérivés ayant subi un raffinage, il peut se trouver de l'acide sulfurique et des composés sulfonés.

L'acidité totale s'exprime par le nombre de grammes d'anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ ) capables de saturer la même quantité d'alcali que les acides libres contenus dans 1000<sup>g</sup> du produit.

Pour estimer l'acidité totale 20<sup>g</sup> du produit sont traités par 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'un mélange neutralisé de 4 parties d'éther et une partie d'alcool absolu. On titre l'acidité au moyen d'une liqueur alcoolique alcaline décijnormale ( $\frac{\text{N}}{10}$ ) en présence de phénolphtaléine comme indicateur. On ramène le résultat obtenu à 1000<sup>g</sup> du produit.

Le virage de la phénolphtaléine n'est pas très facile à observer dans le cas de produits très foncés, on emploie comme indicateur le bleu alcalin 6 B de Meister, Lucius et Brüning. Cet indicateur est bleu en solution acide et rouge en solution alcaline.

*Teneur en impuretés diverses* (substances solides). — On passe sur un filtre de papier préalablement taré une dissolution de 100<sup>g</sup> de produit dilué dans deux fois son volume d'éther de pétrole, on lave le filtre, toujours à l'éther de pétrole, puis on pèse le filtre après séchage à 60°. La différence des deux pesées donne la teneur centésimale en impuretés solides.

*Teneur en cendres.* — Pour doser les cendres, on chauffe d'abord très doucement puis on calcine ensuite 10<sup>g</sup> de produit dans une capsule de porcelaine ou de platine préalablement tarée, Le poids du résidu multiplié par 10 fait connaître la teneur centésimale en cendres.

PRODUITS.	DENSITÉ à 15° C.	DISTILLATION.	ACIDITÉ.
Essence spéciale pour aviation	Inférieure à 0,720	Début entre 50° et 60° : 1/20 ou 5 % avant 65° 10/20 ou 50 % avant 95° 19/20 ou 95 % avant 120° Densité du dernier 1/20° distillé inférieure à 0,750. Le résidu ne doit pas être acide.	Aucune trace d'acidité.
Essence ordinaire de pétrole (moteurs à explosion)	Inférieure à 0,742	Début entre 55° et 65° : 4/20 ou 20 % avant 110° 9/20 ou 45 % avant 135° 19/20 ou 95 % avant 205° Densité du résidu inférieure à 0,810. Le résidu ne doit pas être acide.	»
Pétrole lampant (moteurs à explosion et éclairage)	0,800 à 0,820	Moins de 5 % en volume de produits distillant avant 150° et 5 % au plus de résidus à 275°. Le résidu ne doit pas être acide.	»
Gas oil (moteurs à combustion)	0,840 à 0,895	100cm <sup>3</sup> portés à 350° devront distiller au moins 90cm <sup>3</sup> .	»
Fuel oil « A » (chauffage des chaudières) (1)	0,890 à 0,960	»	»
Résidus de naphte (chauffage des chaudières) (2)	0,898 à 0,960	»	»

(1) Les fuels-oils « A » sont des résidus américains utilisés seulement depuis 1922.

(2) Ces résidus étaient employés autrefois par la marine française; ils ont dû être abandonnés à Ils provenaient antérieurement de Roumanie et du Caucase qui pouvaient nous les livrer dans utilisons donc actuellement uniquement du fuel-oil « A ».

XLVI.

CON- GÉLATION.	INFLAMMA- BILITÉ.	FLUIDITÉ Barbey à 15°C.	EAU et sédiments.	RÉSIDUS de carbone.	SOUFRE.	POUVOIR calorifique.
	Supérieure à 40° C.					Supérieure à 10 500 cal.
Inférieure à -10°	Supérieure à 60° C.	Supérieure à 220 div.	Inférieure à 0,1 %	Inférieure à 0,5 %	Inférieure à 0,75 %	Supérieure à 10 500 cal.
Inférieure à -5°	Supérieure à 79° C.	Supérieure à 14 div.	Inférieure à 1 %	"	Inférieure à 2,5 %	Supérieure à 10 300 cal.
Inférieure à -5°	Supérieure à 79° C.	Supérieure à 7 div.	Inférieure à 1 %	"	Inférieure à 0,75 %	Supérieure à 10 500 cal.

cause de leur prix très élevé, l'Amérique ne pouvant livrer ces produits qu'après raffinage spécial. des conditions avantageuses; ces pays n'ont pas encore repris l'exportation des résidus. Nous

Le Tableau XLVI fait connaître les conditions de recette imposées par la Marine française à divers produits pétroliers.

---

## TROISIÈME PARTIE.

### COMBUSTIBLES LIQUIDES ARTIFICIELS

---

#### CHAPITRE VIII.

#### COMBUSTIBLES ARTIFICIELS.

SOMMAIRE : Méthodes d'obtention : Cracking-Catalyse.

---

Par suite du développement continu de l'automobilisme et de l'aviation, l'industrie pétrolière est appelée à fournir des quantités constamment croissantes d'essences de pétrole. Or, si l'on se reporte au Tableau XLV on voit que le rendement en essence d'une huile minérale est au maximum de l'ordre de 15 à 20 pour 100, il en résulte que les carbures à point d'ébullition élevés forment la portion la plus abondante et la moins demandée, bien qu'en partie ils soient utilisés comme combustibles (moteurs Diesel, chauffage des chaudières) ou comme huiles de graissage.

Ces produits lourds, qui constituent la majeure partie du pétrole ont de plus une valeur marchande inférieure à celle de l'essence; aussi a-t-on cherché des procédés permettant d'obtenir des essences légères à partir des huiles lourdes.

Cette transformation, que facilite la présence de certains catalyseurs, peut s'effectuer sous l'influence de la chaleur, les produits de la décomposition dépendant de la température et de la pression auxquelles sont soumis les hydrocarbures.

**Cracking.**

Lorsqu'on soumet l'huile brute à la distillation, la température d'ébullition des produits qui se dégagent s'élève au fur et à mesure que la distillation progresse. Cependant, si au cours de l'opération il se produit une surchauffe locale, on constate l'apparition de produits plus volatils que ceux qui correspondent à ce stade de fractionnement. Certains constituants du pétrole ont été décomposés, il y a eu « cracking ». Cette dislocation de carbures, à molécules complexes, qui était primitivement un incident de fabrication, est devenue la base de nombreux procédés.

Le cracking <sup>(1)</sup> fut observé en 1855 par Sillemann à Newark (New-Jersey), et c'est en 1865 que le premier brevet sur ce sujet fut pris par Young; mais, dès 1863, une usine de Chlumetz utilisait déjà l'action de la chaleur pour obtenir des huiles peu denses à partir des huiles lourdes de tourbe <sup>(2)</sup>.

Parmi les diverses méthodes utilisant le cracking, nous citerons les procédés Burton et Hall.

*Procédé Burton.* — Le cracking est réalisé sous pression dans des récipients de grandes dimensions. L'opération s'effectue dans des cornues d'une contenance de 900 litres, les vapeurs d'huiles lourdes bouillant vers 260° C. dans des conditions normales sont portées à 350°-425° C. sous une

---

(1) Ouvrages à consulter : P. SABATIER, *La catalyse*. — MAILHE, *Transformation des hydrocarbures solides ou à point d'ébullition élevé en hydrocarbures volatils* (*Chimie et Industrie*, mai 1923). — DESMARETS, *La pyrogénéation des hydrocarbures* (cracking) (*Revue générale des Sciences*, février 1917).

(2) BREITENLOHNER, *Nouveau mode de traitement de l'huile de goudron de tourbe* (*Chemical Centralblatt*, octobre 1863, n° 98, p. 579. Voir aussi *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouvelle série, t. I, 1864, p. 71).

pression de 4 à 5<sup>atm</sup>. Un tube incliné vers la cornue relie celle-ci au réfrigérant, de manière que les produits les moins volatils retombent dans cette cornue et y subissent à nouveau l'action de la chaleur. Le rendement en essence légère est de l'ordre de 30 pour 100.

En 1915, la quantité d'essence de cracking produite dans les usines de la Standard Oil Company a été d'environ trois millions de barils. Des nettoyages fréquents sont nécessaires par suite de la grande quantité de matières charbonneuses qui se déposent sur les parois des appareils. Les essences ainsi obtenues ne sont pas toujours comparables à elles-mêmes par suite de la difficulté d'uniformiser la température au sein de la masse. C'est pour essayer de remédier à cet inconvénient que, dans le procédé Hall, les huiles lourdes subissent le cracking dans des récipients de faibles dimensions.

*Procédé Hall.* — Les huiles arrivent sous pression à raison de 315 litres à l'heure dans un tube réchauffeur où elles se vaporisent. Les vapeurs parcourent ensuite un serpentin métallique d'environ 100<sup>m</sup> de long où elles ne séjournent que 3 secondes environ. Dans ce serpentin maintenu à 550°, les huiles subissent une première décomposition, mais, par suite de la grande vitesse des vapeurs, le dépôt de carbone est très faible. A la sortie du serpentin, elles pénètrent dans une chambre de détente où elles sont ramenées à la pression atmosphérique. C'est dans cette chambre de 30<sup>cm</sup> de diamètre et de 3<sup>m</sup>, 50 de hauteur que se dépose le carbone que l'on peut enlever ensuite par insufflation d'air. Les vapeurs sont refroidies à 100° et passent dans un compresseur qui les comprime à 6<sup>kg</sup>.

*Mécanisme de la décomposition dans le cracking.* — La dislocation qui se produit dans le cracking provient de ce que les carbures aliphatiques d'ordre supérieur, à la pression ordinaire, ne peuvent bouillir sans se décomposer partiellement. Il y a émiettement de la molécule : des groupe-

ments  $\text{CH}^3$ ,  $\text{CH}^2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}$  sont libérés et, se combinant à l'état naissant, fournissent de nouveaux carbures saturés ou éthyléniques. A côté de gaz combustibles et de carbures plus simples que ceux mis en œuvre, apparaissent encore des produits de même nature que le coke de pétrole.

L'essence obtenue par cracking est légèrement jaunâtre et possède une odeur particulière due aux hydrocarbures non saturés qu'elle renferme.

*Synthèses pyrogénées.* — Lorsqu'on soumet des huiles lourdes à des températures supérieures à  $600^\circ$ , ce sont des carbures aromatiques qui tendent à apparaître; on se trouve en présence des réactions pyrogénées étudiées par Berthelot et dont nous nous sommes occupés page 191. Dans le cas du pétrole de Pensylvanie à  $650^\circ$ , la teneur de benzène est inférieure à celle du toluène mais supérieure à celle du xylène; de  $700$  à  $850^\circ$ , le benzène est plus abondant que le toluène et surtout que le xylène. La formation du naphthalène commence à  $750^\circ$  et celle de l'anthracène à  $800^\circ$  et elles croissent rapidement avec la température.

Les teneurs en carbures aromatiques obtenues dans ces réactions pyrogénées sont assez importantes pour que, pendant la guerre, l'Aetna Explosives Co ait monté un atelier de fabrication de benzène et de toluène à partir du pétrole.

#### Méthodes par catalyse.

Le premier des catalyseurs, dont nous examinerons l'action sur les carbures d'hydrogène, est le chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium anhydre, chauffé avec des carbures aromatiques, tend à les transformer en homologues inférieurs par perte de leurs chaînes latérales, réaction de dédoublement accompagnée d'ailleurs de la formation d'hydrocarbures plus élevés dans la série. Nous allons en donner quelques exemples (1).

---

(1) SABATIER, *loc. cit.*, p. 373.

L'éthylbenzène chauffé avec le chlorure d'aluminium rétrograde en benzène et fournit par compensation du diéthylbenzène. Un xylène, bouilli avec 2 pour 100 de chlorure d'aluminium anhydre pendant 5 minutes, donne 29 pour 100 de carbures bouillant au-dessus de 135°, les carbures engendrés étant surtout du benzène avec un peu de toluène. Le cymène, chauffé avec le tiers de son poids de chlorure d'aluminium, a donné un mélange qui contenait 2 pour 100 de benzène, 42 pour 100 de toluène, 7 pour 100 de xylène; l'accroissement du poids de catalyseur augmente la dose de benzène et diminue celle de toluène.

Le naphthalène, chauffé en autoclave à 330° sous 10<sup>atm</sup> pendant 20 minutes, fournit, à côté d'une matière carbonneuse et goudronneuse, environ 32 pour 100 d'un hydrocarbure liquide contenant environ moitié de dihydronaphtalène produit par l'hydrogénation d'une partie de naphthalène aux dépens de l'autre partie, réaction qui semble avoir été employée par les Allemands pendant la guerre pour pouvoir utiliser le naphthalène comme combustible dans les moteurs.

Le chlorure d'aluminium anhydre, chauffé avec les carbures aliphatiques, tend également à les dédoubler en hydrocarbures inférieurs et supérieurs. L'amylène donne du méthane en même temps que de l'hexane et des carbures plus condensés.

Dans le cas des huiles lourdes de pétrole, des réactions analogues à celles que nous venons de citer se produisent et l'on obtient, d'une part, de l'essence légère constituée de carbures à chaînes simples et, d'autre part, des produits condensés genre goudron. La présence de chlorure d'aluminium permet donc de réaliser un véritable cracking à basse température.

Le chlorure d'aluminium est récupéré en soumettant à un courant de chlore le coke résiduaire chauffé au rouge. Le rendement en essence est de l'ordre de 35 pour 100. Les chlorures de fer peuvent, quoique moins actifs, être substitués au chlorure d'aluminium.

La différence essentielle entre les méthodes ordinaires de cracking et la décomposition produite par le chlorure d'aluminium consiste à ce que, dans ce dernier cas, l'essence, d'odeur agréable, ne renferme que des carbures saturés ou aromatiques.

*Catalyseurs métalliques.* — L'emploi de catalyseurs appropriés (nickel, fer, cobalt, cuivre réduits) facilite l'opération du cracking en abaissant beaucoup la température de réaction et permet ainsi le maintien des molécules issues du dédoublement et qui seraient atteintes par une température trop élevée. Le fer porphyrisé et le cuivre réduit, maintenus à une température comprise entre 400° et le rouge sombre, peuvent provoquer la dislocation, non seulement des vapeurs de pétrole, mais encore des vapeurs d'huiles de goudron, d'essence de térébenthine, etc. Le fer détermine un dépôt abondant de charbon sur sa surface; le cuivre en donne beaucoup moins, mais la température doit être plus élevée.

En partant d'un pétrole américain ne contenant plus de produits volatils au-dessous de 150°, 1 litre a fourni, par un seul passage sur le cuivre à 600°, 225<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'essence distillant au-dessous de 150°. Il s'est dégagé en même temps 120 litres de gaz très éclairant dont le pouvoir calorifique était voisin de 15 000 calories au mètre cube <sup>(1)</sup>. Cette réaction, qui a été brevetée par MM. Sabatier et Mailhe, a été portée dans le domaine industriel. Elle est d'intérêt secondaire lorsqu'on n'utilise que l'essence produite, elle prend au contraire une importance très grande dès que l'on considère la valeur des gaz catalytiques qui prennent naissance.

Comme dans le cas du cracking ordinaire, les essences obtenues sont jaunes et d'odeur forte et peuvent contenir jusqu'à 40 pour 100 de carbures éthyléniques. Pour les transformer en produits saturés, d'odeur non désagréable,

---

(1) P. SABATIER, *loc. cit.*, p. 374.

il suffit de soumettre leurs vapeurs à l'hydrogénation en présence de nickel réduit entre 150° et 300°.

L'oxyde titanique, l'alumine, l'oxyde de zinc peuvent être également utilisés pour de telles transformations.

*Remarque.* — Lorsqu'il s'agit d'huiles lourdes de pétrole ou de houille contenant une forte proportion de composés sulfurés, on ne peut songer à utiliser un catalyseur tel que le nickel, celui-ci cessant rapidement d'être actif en présence de soufre. Le nickel pourrait être remplacé par du fer divisé, dont le prix de revient est moindre, mais ce métal se sulfurant également il devrait être renouvelé fréquemment, ce qui empêcherait une marche continue de l'opération.

Or, Berthelot (1) a montré qu'à partir de l'hydrogène naissant provenant de la décomposition de l'acide iodhydrique, il était possible d'hydrogéner à fond tout corps carboné; et Ipatieff est parvenu au même résultat en se servant de l'hydrogène sous une pression très élevée; ces résultats étant acquis, on pouvait escompter qu'en effectuant le cracking en présence d'hydrogène, sous une pression assez forte, on obtiendrait des essences légères ne renfermant que des carbures saturés.

*Procédé Bergius.* — Dans la méthode Bergius, le cracking s'effectue vers 400°-450° dans une atmosphère d'hydrogène à la pression de 100-150<sup>atm</sup>. La température à atteindre dépend de la nature des produits employés; plus la matière première est facilement décomposable, plus la température doit être basse.

---

(1) Le procédé de Berthelot consiste à chauffer le composé organique à 275°, dans un tube scellé, pendant 10 à 20 heures, avec un grand excès d'acide iodhydrique. L'acide doit être employé à l'état de solution aqueuse saturée à froid et dont la densité soit double de celle de l'eau. On peut évaluer à une centaine d'atmosphères la pression développée dans ces circonstances.

A l'usine de Mannheim-Rheinau, où la production d'essences légères au moyen du procédé Bergius est de l'ordre de 15 tonnes par jour, l'hydrogène s'obtient de la façon suivante : Du gaz à l'eau passe sur des briquettes d'oxyde de fer ; lorsque la réduction est assez avancée, on arrête le gaz et l'on envoie sur les briquettes un courant de vapeur d'eau, celle-ci est décomposée, le fer se réoxyde et de l'hydrogène est mis en liberté.

Le procédé Bergius est applicable aux huiles à gaz, au goudron de lignite, aux huiles lourdes de pétrole, aux asphaltes, au naphthalène, etc.

Le pétrole mexicain, riche en asphalte, donne par hydrogénéation un mélange renfermant 50 pour 100 d'essences légères et 50 pour 100 de pétrole lampant et d'huiles pour moteurs. Le soufre est éliminé sous forme d'acide sulfhydrique.

En général, les essences légères obtenues par le procédé Bergius ne renferment que des carbures saturés ; lorsqu'il n'en est pas ainsi, c'est que l'hydrogénéation a été effectuée sous une pression trop faible.

La méthode d'hydrogénéation de Berthelot s'applique même aux matières noires telles que l'ulmine, la houille, le charbon de bois, 60 pour 100 de ces matières pouvant être transformées en produits liquides. Le procédé Bergius conduit aux mêmes résultats. En opérant à 400° et sous une pression de 200<sup>atm</sup> d'hydrogène, il est possible de transformer plus de 50 pour 100 de la houille en carbures liquides.

La présence de benzène permet d'atteindre un meilleur rendement, 88 pour 100. Le benzène commence par dissoudre le liquide analogue au pétrole que renferme la houille (p. 200), liquide qui, par cracking, donne naissance à des produits légers.

*Transformation catalytique des huiles végétales et animales en pétrole.* — Les méthodes d'hydrogénéation, Sabatier ou Bergius, permettent de transformer un corps quelconque

contenant du carbone en un carbure renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Il était donc possible d'espérer obtenir des hydrocarbures analogues à ceux que l'on trouve dans les pétroles, en partant des huiles animales ou végétales après les avoir soumises à un cracking préalable.

M. Mailhe <sup>(1)</sup> a étudié et a indiqué les conditions dans lesquelles cette transformation pouvait se réaliser :

Lorsqu'on soumet les huiles végétales et animales à l'action de catalyseurs mixtes à la fois déshydratants (magnésie, alumine précipitée, kaolin) et déshydrogénants (cuivre électrolytique obtenu dans l'industrie), elles subissent une décomposition très avancée avec formation d'eau, d'acroléine, de produits gazeux et de corps liquides de faible point d'ébullition.

Pour préparer le catalyseur mixte, on fait un mélange, en parties à peu près égales, de poudre de cuivre électrolytique et de l'un des catalyseurs déshydratants, sus-indiqués. On l'agglomère à l'aide de colle et l'on transforme la pâte ainsi obtenue en petites boulettes. Une fois séchées au contact de l'air, on les introduit dans un tube de cuivre de 1<sup>m</sup> environ de longueur. Ce dernier est placé sur une grille à gaz et chauffé directement à une température supérieure à 550°, mais ne dépassant jamais en aucun cas 650°.

L'une des extrémités du tube est munie d'un tube capillaire d'un diamètre convenable pour permettre à l'huile de s'écouler d'une manière constante à une vitesse déterminée. L'autre extrémité est mise en communication avec des appareils réfrigérants destinés à condenser les produits formés.

A l'aide de cette technique simple, M. Mailhe a étudié la

---

(1) A. MAILHE, *Transformation catalytique des huiles végétales et animales en pétrole* (*Annales de Chimie*, t. XVII, 1922, p. 304 et suiv.).

décomposition des huiles de lin, de colza, d'arachides et de requin.

Dans le cas de l'huile de colza, il se forme, en outre d'acroléine et d'eau, des gaz non condensables à fort pouvoir éclairant et de haute puissance calorifique, constitués par des carbures éthyléniques et forméniques, de l'hydrogène, accompagnés d'une faible proportion d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Du liquide, de couleur brun acajou, on isole facilement deux fractions, l'une bouillant jusqu'à 150°, l'autre distillant jusqu'à 250°. Le résidu passé sur le catalyseur fournit une nouvelle quantité de ces produits.

Chacune de ces fractions est traitée séparément par la soude diluée et l'eau de manière à neutraliser les acides qu'elles renferment. Elles sont ensuite hydrogénées sur le nickel à 180°.

La portion qui distille au-dessous de 150°, de densité  $D_{23} = 0,7684$ , possède une odeur très agréable d'essence de pétrole, le liquide hydrogéné de densité  $D_{23} = 0,839$  distillant de 150° à 250°, est incolore.

L'analyse de cette essence et de ce pétrole montre qu'ils sont constitués par un mélange de carbures cycliques et forméniques dans lequel dominent les premiers. Dans une expérience, au début de l'hydrogénation sur un nickel actif, une portion du liquide distillant de 100° à 120°, de densité  $D_{23} = 0,7584$ , contenait seulement des *hydrocarbures cyclohexaniques* accompagnés d'*hydrocarbures forméniques*; mais après passage sur le nickel à 350°, il a formé du benzène et du toluène.

Il semble donc qu'en dirigeant la réaction d'hydrogénation sur un nickel plus ou moins actif et à des températures différentes, on peut produire à volonté tel ou tel pétrole renfermant des carbures forméniques mélangés à des carbures aromatiques et cycloforméniques ou simplement cycloforméniques.

Les huiles de lin, d'arachides, de requin fournissent des produits analogues à ceux obtenus avec l'huile de colza.

Il est donc aisé de préparer des hydrocarbures à partir des huiles animales et végétales, les mélanges auxquels on parvient constituent de véritables pétroles mixtes qui, au point de vue de leur composition, se rapprochent du pétrole de Bornéo.

Une tonne d'huile fournit 300 à 340<sup>kg</sup> d'essence de pétrole et 300 à 330<sup>m<sup>3</sup></sup> de gaz divers de pouvoir calorifique moyen voisin de 12 500<sup>m<sup>3</sup></sup> au mètre cube et qui pourraient trouver leur emploi dans l'enrichissement des gaz pauvres, particulièrement du gaz à l'eau pour la soudure autogène et le chauffage des fours de toutes espèces.

En décomposant les huiles végétales par pyrogénéation catalytique et en hydrogénant les produits formés, on n'obtient ni huiles lourdes, ni huiles de graissage. M. Mailhe (1) a montré que l'action déshydratante du chlorure de zinc, jointe au « cracking » (350°-400°), produit sur l'huile de colza une destruction profonde qui conduit à un véritable pétrole de même nature que le pétrole américain. En outre, l'action polymérisante de ce même sel fournit des huiles visqueuses, utilisables comme lubrifiants. On arrive ainsi à presque tous les constituants du pétrole.

D'après M. Mailhe, la question du pétrole pour la France et les colonies serait résolue, s'il était possible, par une culture rationnelle, de développer la production des huiles végétales de manière à les ramener à des prix voisins de ceux d'avant-guerre.

---

(1) A. MAILHE, *Préparation de pétrole à partir d'huiles végétales* (C. R. Acad. Sci., t. 177, 1923, p. 202).

---

## CHAPITRE IX.

### ÉTUDE DE QUELQUES COMBUSTIBLES LIQUIDES ARTIFICIELS.

SOMMAIRE : Essences de cracking. — Benzols. — Huile de goudron de houille. — Huile de schiste. — Huile de lignite.

---

Les essences de cracking <sup>(1)</sup> peuvent être utilisées dans les moteurs soit seules, soit mélangées à de l'essence ordinaire ou du pétrole.

Sauf lorsqu'elles ont été hydrogénées ou que le catalyseur employé a été le chlorure d'aluminium, elles renferment une forte proportion de carbures éthyléniques; de ce fait, elles sont peu stables et se polymérisent facilement. La teneur en carbures non saturés d'une essence de cracking est fournie par la mesure de son indice d'iode ou de son indice de brome.

I. INDICE D'IODE. MÉTHODE DE HANUS. — Nous indiquerons la méthode de Hanus sous la forme que lui ont donnée MM. E. W. Dean et H. H. Hill <sup>(2)</sup>.

a. *Préparation des solutions.* — La solution de Hanus est faite en dissolvant 13<sup>g</sup>, 2 d'iode et 3<sup>cm<sup>3</sup></sup> de brome dans 1 litre d'acide acétique cristallisable. Elle peut être préparée quelques jours à l'avance.

---

<sup>(1)</sup> Une compagnie américaine estime sa production à 3 000 000 de barils d'essence de cracking sur les 41 000 000 de barils de produits pétrolifères qu'elle a mis sur le marché.

<sup>(2)</sup> E. W. DEAN et H. H. HILL, *Determination of unsaturated hydrocarbons in gasoline* (Technical Paper, t. 181; Petroleum Technology, 42).

La solution d'hyposulfite de sodium contient 25<sup>g</sup> de sel cristallisé ( $S^2 O^3 Na^2 \cdot 5 H^2 O$ ) par litre d'eau.

La solution de bichromate de potassium s'obtient en dissolvant dans l'eau 3<sup>g</sup>, 8663 de sel anhydre pur et en amenant le volume à 1 litre. Cette solution étalon joue un rôle fondamental dans la méthode. Elle doit être préparée et conservée avec grand soin. Ce poids de  $Cr^2 O^7 K^2$  peut libérer 10<sup>g</sup> d'iode d'une solution acidulée d'iodure de potassium.

La solution d'iodure de potassium se fait en dissolvant 1 partie en poids de sel pur dans 9 parties d'eau.

La solution indicatrice d'amidon peut être préparée de diverses manières. La méthode de Gooch convient très bien : 5<sup>g</sup> d'amidon sont mélangés avec un petit fragment (environ 0<sup>g</sup>, 01) d'iodure mercurique rouge et réduits en pâte avec de l'eau froide. On verse cette pâte dans 1 litre d'eau bouillante, on agite et l'on prolonge l'ébullition une minute ou deux. La solution est mise à refroidir et à éclaircir. La portion claire est décantée et c'est elle que l'on utilise. Chaque titrage en exige environ 3<sup>cm<sup>3</sup></sup>. On peut remplacer l'iodure mercurique rouge par quelques gouttes de chloroforme que l'on verse dans la solution froide et décantée et qui empêchent toute fermentation.

*b. Détermination du titre des solutions.* — La solution d'hyposulfite de sodium est titrée à partir de la solution de bichromate de potassium de la façon suivante : on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer 12<sup>cm<sup>3</sup></sup> environ d'une solution d'iodure de potassium à 10 pour 100, 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'acide chlorhydrique concentré chimiquement pur, puis 25<sup>cm<sup>3</sup></sup> de la solution précédente de bichromate de potassium; 0<sup>g</sup>, 25 d'iode sont libérés. Cet iode sert à déterminer le titre *t* de la solution d'hyposulfite, titre qu'on représente par le poids d'iode exprimé en grammes qui correspond à 1<sup>cm<sup>3</sup></sup> de la solution de  $S^2 O^3 Na^2$ .

*c. Détermination de l'indice d'iode* — On procède comme

il suit : Dans deux fioles  $F_1$  et  $F_2$ , on met  $10^{\text{cm}^3}$  de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone et  $10^{\text{cm}^3}$  de la solution de Hanus. On introduit ensuite, mais dans  $F_1$  seulement, un certain volume  $v$ , de poids  $p$ , de l'essence sur laquelle porte l'essai; ce volume  $v$  est mesuré à l'aide d'une pipette analogue à celle dont nous nous sommes servis dans la détermination des T.C.D.; on rince ensuite cette pipette avec un peu de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone, le liquide ayant servi au lavage est ajouté à celui de la fiole  $F_1$ . La quantité d'essence ajoutée doit être telle que 10 à 30 pour 100 de l'iode de la solution de Hanus soit utilisée. Il est évident qu'il n'est pas possible de savoir, lors du premier essai, la quantité d'essence à ajouter mais au second il n'y a plus de difficultés.

On place les deux fioles  $F_1$  et  $F_2$  dans l'obscurité pendant 30 minutes; au bout de ce temps,  $25^{\text{cm}^3}$  de la solution d'iodure de potassium sont introduits dans  $F_1$  et l'on ajoute  $100^{\text{cm}^3}$  d'eau distillée. Le mélange est alors titré au moyen de la solution d'hyposulfite de sodium en ayant soin d'agiter vigoureusement le mélange aussitôt que la coloration jaune s'atténue dans la couche aqueuse. Cette précaution a pour but d'éliminer l'iode de la couche de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone qui est au fond de la fiole. On n'ajoute la liqueur d'amidon que lorsque la couleur jaune commence à faiblir. Lorsque la coloration passe du gris au bleu, on approche de la fin de l'opération. Le titrage est terminé lorsque le bleu disparaît après une dernière goutte de la solution d'hyposulfite. Soit  $n_1$  le nombre de centimètres cubes de la liqueur d'hyposulfite utilisés.

On procède à la même opération avec le liquide de la fiole  $F_2$ . Soit  $n_2$  le nombre de centimètres cubes de la liqueur d'hyposulfite nécessaires dans ce cas.

La différence  $n_2 - n_1$  correspond à l'iode absorbé par l'essence.

L'indice d'iode  $I$  a pour valeur, par définition :

$$I = (n_2 - n_1)t \times \frac{100}{p}.$$

C'est le poids d'iode absorbé par 100<sup>g</sup> d'essence.

Connaissant le poids d'iode absorbé par 100<sup>g</sup> du produit, il est facile d'en déduire la teneur de l'essence en carbures non saturés, teneur qu'on calcule en amyène ou en éthylène.

*Remarque.* — C'est à l'indice d'iode qu'on a recours aux États-Unis pour classer les essences de cracking dans l'une des trois catégories suivantes :

- 1<sup>o</sup> L'indice est inférieur à 6,5;
- 2<sup>o</sup> Il est compris entre 6,5 et 20;
- 3<sup>o</sup> Supérieur à 20, il est inférieur à 60.

INDICE DE BROME. — Pour déterminer la teneur en carbures non saturés, on peut utiliser une méthode analogue à celle que nous avons citée pour les essences ordinaires.

Au lieu de la liqueur de bromate et de bromure de potassium, on se sert de préférence d'une solution de brome dans du tétrachlorure de carbone. Mc Ilhiney recommande de laisser l'essence en présence de la solution de brome pendant 30 minutes. L'excès de brome est déterminé en ajoutant une solution d'iodure de potassium et en titrant l'iode libéré avec une solution d'hyposulfite de sodium (1). Les nombres auxquels on arrive par les deux méthodes sont à peu près comparables et sensiblement dans le rapport des poids atomiques de l'iode et du brome, comme le montre le tableau suivant (2) :

---

(1) On rapporte le brome absorbé à 100<sup>g</sup> d'essence comme dans l'indice d'iode.

(2) E. W. DEAN et H. H. HILL, *loc. cit.*

TABLEAU XLVII.

Numéros des expériences.	Indice de brome		Indice d'iode.
	valeur déterminée expéri- mentalement.	calculé à partir de l'indice d'iode.	
1.....	162,9	165,6	263,0
2.....	103,5	91,3	144,8
3.....	78,4	80,3	127,4
4.....	72,8	72,2	114,6
5.....	60,3	55,0	87,4
6.....	49,7	41,8	66,4
7.....	35,6	29,4	46,7

## Benzols.

On désigne sous le nom de *benzols* les produits provenant de la distillation du goudron de houille et répondant aux spécifications indiquées dans le tableau ci-contre, relatif aux caractéristiques commerciales des benzols et goudrons (1).

(1) *La terminologie des produits issus des pétroles et leurs caractéristiques physiques et chimiques* (Chimie et Industrie, mai 1923, p. 89).

TABLEAU XLVIII.  
*Caractéristiques commerciales des benzols et goudrons.*

DÉSIGNATION COMMERCIALE.	COULEUR.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	FRACTIONNEMENT.
1. Benzol 90 % (lavé et rectifié)....	Incolore	0,878/885	»	90 % avant 100°, le reste avant 125°
2. Benzol 50 % (ou benzol toluène)....	»	0,875/878	»	50 % avant 100°, le reste avant 140°
3. Toluol (toluène commercial)....	»	0,870/875	100°	90 % entre 100° et 120°, 140°
4. Solvent naphla.....	»	0,865/875	120°	90 % entre 120° et 160°, 180°/190°
5. Benzine réglé.....	»	»	130°	»
6. Benzène (benzine cristallisable)....	»	0,885	»	»
7. Toluène pur.....	Incolore	0,869/873	»	»
8. Xylènes purs.....	»	»	»	»
9. Huile à naphtaline.....	Brune	1030/1080	200° environ	»
10. Huile à anthracène.....	Verdâtre	> 1080	250° environ	»
11. Brai.....	»	»	»	»

*Observations.* — 1 et 2. On admet comme suffisamment lavé un produit qui, agité avec 15 % de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> pur 66° B, lui donne une coloration inférieure à celle d'une solution de bichromate à 1,5 par litre.

*Soufre :* on fixe parfois la teneur soufre à 55,5 de sulfure de carbone et 15 de thiophène par litre.

4. Acide rougeâtre.

5. Doit louchir par addition d'eau et se dissoudre immédiatement sans louchir dans quatre fois son volume d'alcool à 90°. Odeur caractéristique des produits lourds de la bouillie.

6. Devrait distiller entièrement dans un intervalle de 0°,8 et 95 % dans 0°,6; on tolère souvent 2° pour la totalité. Ne doit pas contenir de sulfure de carbone ni de thiophène; on tolère cependant jusqu'à 0,03 % de thiophène. Agité 5 minutes avec 15 % d'acide sulfurique 66° pur, l'acide ne doit prendre aucune coloration sensible; au bout de 12 heures, il doit être à peine jaune paille (1).

7. Doit distiller entièrement dans un intervalle de 1° compris entre 108,5 et 110° avec tolérance jusqu'à 1°,5, à condition que 90 % passent dans 0°,3. Agité avec son volume de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> pur, celui-ci doit rester presque incolore. Ne doit pas contenir de thiotoluène (essai à l'isatine).

Ne doit prendre aucune coloration verte avec 10 % de NO<sup>3</sup>H de densité 1,44.

8. 90 % doivent distiller dans un intervalle de 3°,6 et 95 % dans 4°,3.

11. Suivant les emplois auxquels ils sont destinés, on fixe le point de ramollissement et la teneur en carbone libre.

(1) On renvoie dans le commerce des produits dits *purés* qui séparent légèrement des données et, de plus, par exemple de la benzine cristallisable pure, qui distille dans un intervalle de 3° et même plus. Le sulfure de carbone se recherche aisément par le Xanthochromisme de Cu, qui peut aussi servir à la détermination quantitative. Le thiophène se recherche quantitativement par l'isatine en solution sulfurique qui peut servir de dosage par comparaison avec la couleur bleue produite par des échantillons de couleur connue.

*Origine des constituants du goudron de houille.* — Afin d'expliquer la formation des constituants du goudron dans la distillation sèche de la houille, MM. Pictet et Bouvier (1) ont eu l'idée d'effectuer la distillation de la houille sous une pression très réduite et à une température aussi basse que possible.

L'expérience a porté sur une houille grasse de Montrambert (Loire) qui donne à la distillation ordinaire de 15 à 18 pour 100 de matières volatiles non condensables, de 15 à 20 pour 100 de produits condensables et 5 pour 100 de goudron.

La pression étant de 15-17<sup>mm</sup> de mercure et la température 450°, on obtient :

1° Une solution aqueuse (1,5 pour 100 du poids de la houille) à réaction acide, ne contenant pas d'ammoniaque;

2° Un goudron spécial (4 pour 100), dit *goudron du vide*. Ce goudron est assez fluide; il est brun clair et plus léger que l'eau. Agité avec une solution diluée de soude caustique, il ne lui cède rien (absence de phénols). Les acides étendus lui prennent en revanche une quantité notable de produits basiques parmi lesquels les bases secondaires semblent prédominer.

Après ce double traitement, le goudron du vide soumis à la distillation sous la pression ordinaire passe de 120° à 300°. Les fractions inférieures possèdent une odeur prononcée de pétrole et une légère fluorescence bleue, les fractions supérieures ont une odeur de terpènes et de menthol, elles s'oxydent à l'air en se colorant en jaune. Toutes les fractions restent liquides après refroidissement (absence de naphthalène, d'anthracène et autres hydrocarbures solides). Le goudron du vide *ne contient pas de substances aromatiques*. L'ensemble de ses propriétés le rapproche des *pétroles* et

---

(1) A. PICTET et M. BOUVIER, *Sur la distillation de la houille sous pression réduite* (C. R. Acad. Sc., t. 137, 1913, p. 779).

en particulier des pétroles du Caucase. Il semble être, comme ceux-ci, constitué surtout par un mélange d'hydrocarbures de la série hydro-aromatiques.

Lorsqu'on soumet ce goudron du vide à une distillation, en réalisant, autant que possible, les conditions des cornues à gaz, les produits obtenus sont :

1° Une assez forte quantité de gaz. Ceux-ci possèdent l'odeur du gaz d'éclairage, brûlent avec une flamme peu éclairante et sont formés surtout d'un mélange d'*hydrogène* et de carbures saturés de la série du *méthane*.

2° De l'eau à réaction alcaline, fortement chargée d'*ammoniaque*.

3° Un goudron ayant l'aspect et l'odeur du goudron de houille ordinaire. Agité avec la soude diluée, il lui cède une forte quantité de *phénols*; les acides ne lui enlèvent en revanche que peu de substances basiques à odeur de pyridine. Après ces deux lavages, le liquide est soumis à une série de distillations fractionnées. Les fractions inférieures ont l'odeur des hydrocarbures benzéniques; les fractions supérieures cristallisent en partie. Dans la fraction au-dessous de 100°, on peut constater par nitration et transformation la présence du *benzène*. Les cristaux déposés dans la fraction 200°-220° ont été reconnus par leur point de fusion pour de la *naphthaline*, et ceux de la fraction supérieure à 300°, par leur transformation en anthraquinone, pour de l'*anthracène*.

Ce sont là les constituants principaux du goudron ordinaire. Leur absence ayant été dûment constatée dans le goudron du vide, il en résulte que l'hydrogène et le méthane du gaz d'éclairage, l'ammoniaque des eaux du gaz, les phénols et les hydrocarbures aromatiques du goudron ne sont point, ou tout au moins ne sont pas exclusivement des produits immédiats de la décomposition pyrogénée de la houille. Ils ne prennent naissance qu'à une température élevée, par décomposition, par cracking, d'autres composés

volatils plus hydrogénés et plus compliqués préexistant dans la houille. Il est possible d'isoler ces produits qui constituent le goudron du vide, en opérant sa pression réduite, ou par épuisement à chaud de la houille par le benzène, la pyridine ou la quinoléine (p. 199).

*Densité. Coefficient de viscosité. Pouvoir calorifique.* — Ces diverses caractéristiques d'un benzol s'obtiennent par application des méthodes générales.

*Essai de distillation.* — Voici comment, d'après Franck <sup>(1)</sup>, il convient de procéder à la distillation d'un benzol :

1° Le récipient distillatoire est constitué par un alambic sphérique en cuivre à fond légèrement aplati. Sa capacité est de 150<sup>cm<sup>3</sup></sup>. L'épaisseur des parois est de 0<sup>mm</sup>, 6 à 0<sup>mm</sup>, 7; le diamètre est de 66<sup>mm</sup>. Le col destiné à recevoir le tube à boule a une longueur de 25<sup>mm</sup>, la largeur inférieure est de 20<sup>mm</sup>, la largeur supérieure de 22<sup>mm</sup>.

2° Le tube à boule, en verre, a un diamètre de 14<sup>mm</sup> et une longueur de 150<sup>mm</sup>. Il est pourvu, à 10<sup>mm</sup> au-dessus de la boule, d'un tube abducteur de 8<sup>mm</sup> de diamètre et soudé presque à angle droit.

3° L'alambic repose sur une plaque d'amiante pourvue d'une ouverture circulaire de 50<sup>mm</sup> de diamètre. La cheminée est percée à 10<sup>mm</sup> au-dessous de son bord supérieur, de quatre trous circulaires pour le départ des produits de la combustion. Le chauffage est effectué au moyen d'un bec Bunsen ordinaire (ouverture de 7<sup>mm</sup> environ).

4° Le réfrigérant de Liebig a une longueur de 800<sup>mm</sup> et il est incliné de telle manière que la sortie se trouve 100<sup>mm</sup> plus bas que l'entrée.

5° La prise d'essai comporte 100<sup>cm<sup>3</sup></sup>. La distillation doit être réglée de telle manière que 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> distillent par minute,

---

(1) F. FRANCK, *Composition, analyse et utilisation des benzols* (*Moniteur scientifique*, du Dr Quesneville, 1903, p. 260).

c'est-à-dire environ deux gouttes par seconde. Elle est terminée lorsque 95<sup>ans</sup> du distillat sont recueillis dans une éprouvette.

6° Le thermomètre doit être en verre mince et son diamètre extérieur ne doit pas être plus grand que le demi-diamètre du tube à boule. Il doit être enfoncé de telle manière que le réservoir à mercure se trouve au milieu de la boule du tube à boule. On se sert de thermomètres divisés en dixièmes de degré pour les produits purs, et en 5 dixièmes de degré pour les produits commerciaux. Ces thermomètres doivent être fréquemment contrôlés à l'aide d'un thermomètre étalonné.

Les résultats obtenus seront toujours ramenés à la hauteur barométrique normale. Pour effectuer cette correction, on se sert des règles données par Lenders :

1° La hauteur barométrique étant de 720 à 780<sup>mm</sup>, il faut, pour réduire les résultats à 760<sup>mm</sup> de pression, augmenter ou diminuer les unités pour 100 des distillats de

0,033 %	0	à 90 %	pour chaque millimètre
0,077 %	»	à 50 %	»

2° La distillation étant opérée entre 720 et 780<sup>mm</sup>, il faut ajouter à 100° ou retrancher

0°,0453	0	à 90 %	pour chaque millimètre
0°,0461	»	à 50 %	»

3° Pour les produits purs, la différence de température pour chaque millimètre, la hauteur barométrique étant de 720 à 780<sup>mm</sup>, est de

0,043	avec le benzène	pour chaque millimètre
0,047	avec le toluène	»
0,052	avec les xylènes	»

En se basant sur ces données, le calcul est simple.

Exemple : l'examen porte sur un benzol classé dans la catégorie 90.

Supposons que, pendant l'expérience, la hauteur barométrique réduite à 0° soit 735<sup>mm</sup>, on devra arrêter la distillation non à 100° mais à la température

$$t = 100^{\circ} + 0,0453(760 - 735) = 101^{\circ},1,$$

c'est-à-dire à la température obtenue en ajoutant à 100° le produit du facteur relatif au benzol 90 (règle 2) par la différence entre la pression normale et la pression sous laquelle s'effectue la distillation.

Le benzol laisse alors passer 88,8 pour 100 de distillat jusqu'à 101°<sub>1</sub>, son titre est en réalité

$$\tau = 88,8 + 0,033(760 - 735) = 89,6,$$

c'est-à-dire qu'il faut ajouter au titre déterminé expérimentalement le produit du facteur relatif au benzol 90 (règle 1) par la différence entre 760 et la pression au moment de l'expérience.

*Dosage du benzène et de ses homologues supérieurs* (toluène, xylènes). — Le mode opératoire précédent ne fait pas connaître les proportions des divers carbures aromatiques d'un benzol. Une infinité de mélanges de benzène, toluène et xylènes répondent par exemple aux conditions du benzol à 90 pour 100. D'après Spilker (1), il en est ainsi, en particulier, des mélanges ayant les compositions suivantes :

Benzène...	82 %	Toluène...	18 %	Xylènes...	0 %
» ...	84	» ...	13	» ...	3
» ...	90	» ...	5	» ...	5
» ...	92,2	» ...	0	» ...	7,8

(1) MUSPRATT, *Encyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie*, 4<sup>e</sup> édition, vol. III, p. 41.

Par distillation fractionnée, il est possible d'isoler d'une part le benzène et d'autre part le toluène du groupe des xylènes (ortho, méta et paraxylènes), mais ce mode opératoire ne permet pas d'obtenir séparément les trois isomères. Pour les séparer, dans le résidu de distillation, il faut avoir recours à une méthode chimique. Nous citerons le procédé donné par Jacobsen.

On agite le mélange avec de l'acide sulfurique ordinaire qui n'attaque que difficilement le paraxylène, tandis qu'il dissout l'ortho et le para en donnant naissance à des acides sulfoniques; le mélange des acides sulfoniques est neutralisé par le carbonate de baryum qui sépare l'acide sulfurique en excès et laisse en dissolution le métaxylènesulfonate et l'orthoxylènesulfonate de baryum. Ceux-ci sont transformés en sels de sodium par l'action du carbonate de sodium, la solution ainsi obtenue fournit, après concentration, des cristaux d'orthoxylènesulfonate de sodium qui se distinguent par la facilité avec laquelle ils se produisent. Lorsque, par une évaporation poussée plus loin, les eaux mères laissent déposer des cristaux indistincts qui n'acquièrent pas de formes régulières par une nouvelle cristallisation, elles ne contiennent presque plus d'orthoxylènesulfonate et peuvent servir à la préparation du métaxylène.

Les dépôts relatifs à un même sel sont réunis et purifiés par deux ou trois cristallisations dans l'eau et soumis à l'action de l'acide sulfurique, ou mieux encore à l'action de l'acide phosphorique en présence de vapeur d'eau à 180°; les hydrocarbures régénérés sont séchés et rectifiés sur du sodium.

Quant au paraxylène resté non dissous, on le traite par l'acide sulfurique fumant, et, par la méthode que nous venons d'indiquer, on en fait un sel de sodium que l'on purifie par cristallisation et qu'on décompose à la façon ordinaire.

Ce procédé ne donne pas des résultats très exacts, car en réalité, le dérivé para est également attaqué par l'acide

sulfurique, quoique moins complètement que les isomères ortho et méta. Une méthode plus précise mais aussi plus longue a été indiquée par MM. Friedel et Crafts (1).

#### Recherche des impuretés.

En plus du benzène et de ses homologues supérieurs le benzol peut encore renfermer, en petites quantités, des carbures éthyléniques  $C^nH^{2n}$ , des carbures forméniques  $C^nH^{2n+2}$  du thiophène, du sulfure de carbone.

*Détermination de la teneur en carbures éthyléniques calculée en amylène.* — Ce dosage s'effectue comme pour l'essence (p. 226). — Il faut toutefois avoir soin de substituer à la formule finale, qui donne la teneur E correspondant à 100<sup>g</sup> du produit, la relation

$$E = \frac{0,007n \times 100}{2 \times 5 \times \delta};$$

$\delta$  étant la densité du benzol à la température de l'expérience.

*Dosage des carbures saturés de la série grasse.* — Kraemer et Spilker effectuent le dosage de la façon suivante :

On agite pendant 15 minutes, dans un entonnoir à séparation  $E_1$ , 200<sup>g</sup> du benzol à examiner et 500<sup>g</sup> d'acide sulfurique contenant 20 pour 100 d'anhydride, puis on abandonne au repos pendant 2 heures.

On sépare et l'on recueille la couche acide; on répète sur le liquide restant dans l'entonnoir, deux fois le traitement précédent. Les carbures aromatiques, le sulfure de carbone ont été, de la sorte, éliminés. Le liquide résiduel, contenu dans l'entonnoir à séparation  $E_1$ , est mis de côté et la totalité

---

(1) FRIEDEL et CRAFTS, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 101, 1885, p. 1218 (Voir aussi *Dictionnaire de Wurtz*, supplément, 2<sup>e</sup> partie, G-2, p. 1655).

de l'acide qui a servi aux trois lavages est introduite lentement dans un ballon de 3 litres contenant 1500<sup>g</sup> de glace; pendant le mélange la température ne doit pas dépasser 40°.

On chauffe ensuite la ballon à feu nu et les produits distillés sont reçus dans un entonnoir à séparation E<sub>1</sub> de 100<sup>cm<sup>3</sup></sup>. On arrête la distillation lorsque 50<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau ont été recueillis; on est alors certain d'avoir récupéré tous les carbures saturés de la série grasse qui avaient été entraînés-mécaniquement. On laisse écouler l'eau et l'on réunit les hydrocarbures provenant de cette distillation aux hydrocarbures restés dans l'entonnoir E<sub>1</sub>. On agite ensuite plusieurs fois, la totalité du liquide avec 30<sup>g</sup> d'acide sulfurique à 20 pour 100 d'anhydride jusqu'à ce qu'il n'y ait plus diminution de volume.

Le poids du liquide restant divisé par 2 donne la teneur centésimale du benzol examiné en carbures saturés de la série grasse.

*Dosage du soufre.* — Le soufre global s'obtient par la méthode de Berthelot et Matignon (p. 240).

Les composés sulfurés que l'on rencontre le plus généralement dans les benzols sont le thiophène et le sulfure de carbone.

*Dosage du thiophène.* — Voir le tableau des caractéristiques des benzols.

*Dosage du sulfure de carbone. Méthode d'Hofmann.* — 50<sup>g</sup> du benzol à examiner sont bien mélangés avec 50<sup>g</sup> de potasse alcoolique (11<sup>g</sup> de potasse dans 80<sup>g</sup> d'alcool absolu). On laisse reposer quelques heures à la température ambiante. On agite ensuite avec 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau. On sépare la solution aqueuse du benzol, on lave celui-ci encore plusieurs fois à l'eau.

On réunit les eaux de lavage avec la solution aqueuse de xanthogénate. On titre tout ou partie de cette solution avec

une liqueur de sulfate de cuivre qui contient 12<sup>g</sup>, 475 par litre de sulfate de cuivre cristallisé ( $\text{SO}_4 \text{ Cu } 5 \text{ H}_2 \text{ O}$ ) et correspond à 0<sup>g</sup>, 0076 de sulfure de carbone par centimètre cube.

On neutralise à l'acide acétique et l'on fait tomber la liqueur de cuivre jusqu'à ce qu'une goutte du liquide amené sur un papier filtre à côté d'une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium laisse apparaître au point de contact une zone brun rouge de ferrocyanure de cuivre. La fin de la réaction se reconnaît déjà aussi facilement à ce que le précipité de xanthogénate de cuivre formé, finement divisé au début, commence à se rassembler.

Jusqu'à une teneur de 5 pour 100 en sulfure de carbone, la méthode indiquée est bonne, c'est le cas des benzols 90 ou 50 pour 100 dont la teneur en sulfure de carbone varie de 0,2 à 1 pour 100 maximum. Par contre, les têtes de benzol contiennent souvent plus de 5 pour 100 de sulfure de carbone, il faut alors réduire la quantité de têtes à employer, soit augmenter la dose de potasse caustique.

#### Huiles de goudron de houille. Huiles de lignite.

##### Huiles de schiste.

*Huiles de goudron de houille.* — Les huiles de goudron de houille comprennent les huiles à naphthaline et à anthracène dont les propriétés sont indiquées sur le Tableau XLVIII.

*Huiles de lignite.* — Suivant leur densité, ces huiles sont classées comme il suit :

	Densité à 17°.
Huile solaire .....	0,825 à 0,830
» pour nettoyage.....	0,850 à 0,860
» jaune.....	0,860 à 0,870
» rouge.....	0,870 à 0,880
» à gaz (huile foncée de paraffine).....	0,880 à 0,900
» lourde de paraffine.....	0,900 à 0,920

*Huiles de schiste* : Leurs caractéristiques commerciales sont indiquées ci-après Tableau XLIX.

TABLEAU XLIX.

Caractéristiques commerciales des produits issus des schistes bitumineux d'Autun.

DÉNOMINATIONS.	DENSITÉ.	POINT d'inflammabilité.	TEMPÉRATURE de distillation.	POINT de rendement au gaz.		APPLICATIONS.
				Congélation. m <sup>10</sup> /kg.		
Essence moto spirit.....	0,715/720	»	74 à 140 <sup>0</sup>	<	0	Automobiles, moteurs.
Essence white spirit....	0,750	»	100 à 180	»	-20	Camions lourds, moteurs fixes, peintures, vernis.
Pétrole de luxe « Olion »	0,795/798	38 à 42	145 à 230	»	»	Eclairage.
Pétrole français.....	0,800/804	40 à 44	150 à 280	»	»	Eclairage, moteurs.
Pétrole lourd.....	0,828/830	65 à 70	170 à 300	»	»	Moteurs, nettoyage.
Huile épurée brune.....	0,838/862	90 à 95	220 à 375	-12 à -14	54 à 55	Moteurs Diesel et semi-Diesel et fabrication du gaz.
Huile riche.....	0,855/858	50 à 60	180 à 400	-12 à -14	»	Fabrication du gaz, démolage, nettoyage, fabricat <sup>on</sup> de graisses.
Huile rouge fixée.....	0,870/874	85 à 90	220 à 355	-9 à -10	»	Fabrication du gaz, moteurs Diesel et semi-Diesel.
Huile verte.....	0,890/892	65 à 75	200 à 400	-6 à -7	44 à 45	Graissage de mouvements légers, ensilage, démolage, graisses consistantes.
Huile blonde épurée 890.	0,890/892	145 à 155	350 à 370	-5 à -12	»	Graissage des wagonnets. Encre d'imprimerie, fabrication de graisses.
Mazout français (1).....	0,975/980	185 à 195	25 à 37 <sup>0</sup> 0 av <sup>t</sup> 400 <sup>0</sup>	+3 à +6	»	Asphaltes, fabrication de graisses.
Bitume de schiste.....	0,960/970	175 à 185	»	»	»	

FLUIDITÉ BARREY	
à 20°	à 100°
à 30°	à 80°
400	1800
»	»
100	400
»	720

Huile blonde épurée 890.....	»
Mazout français.....	»

(1) Pourront pour éviter une confusion s'appeler *Oléoschiste*.

*Conditions d'emploi sur moteurs Diesel.* — Une huile de schiste, de lignite ou de goudron de houille peut être employée sur moteurs Diesel si elle satisfait aux conditions suivantes :

TABLEAU L.

	Huiles de goudron de houille.	Huiles de lignites et de schistes bitumineux.
Densité (20°).....	1 à 1,12	0,8 à 0,98
Point d'inflammabilité.....	supérieur à 30°	supérieur à 20°
Fluidité Barbey.....	»	(voir Tableau XLIX)
Pouvoir calorifique inférieur...	supérieur à 8700	supérieur à 9600
Teneur en cendres (°/° en poids).	inférieur à 0,1	inférieur à 0,1
Teneur en soufre »	» à 1	» à 1
Résidu à 400° »	(350°) inférieur à 5	inférieur à 5
Teneur en eau.....	inférieur à 1	inférieur à 1

L'examen de ces huiles porte sur les points suivants :

- 1° Couleur, odeur, proportion d'eau;
- 2° Densité;
- 3° Viscosité;
- 4° Point d'inflammabilité;
- 5° Pouvoir calorifique;
- 6° Teneur en soufre;
- 7° Teneur en créosote et en paraffine;
- 8° Teneur en carbures non saturés.

Les six premiers essais s'effectuent suivant les méthodes générales indiquées dans la première partie du volume.

*Dosage de la créosote* (huiles de lignite). — Dans un flacon bouché à l'émeri, on agite 25 volumes d'huile avec 10 volumes de soude à 38° Baumé.

Lorsque l'huile contient de la créosote, il se forme une couche intermédiaire entre l'huile et la soude. On plonge le flacon dans l'eau chaude pour faciliter la séparation et, au

bout d'une demi-heure, on décante et l'on recueille l'huile résiduelle.

Soient  $V$  et  $D$  le volume et la densité de l'huile initiale,  $v$  et  $d$  les mêmes éléments pour l'huile résiduelle, la teneur centésimale (en poids) de l'huile en créosote est

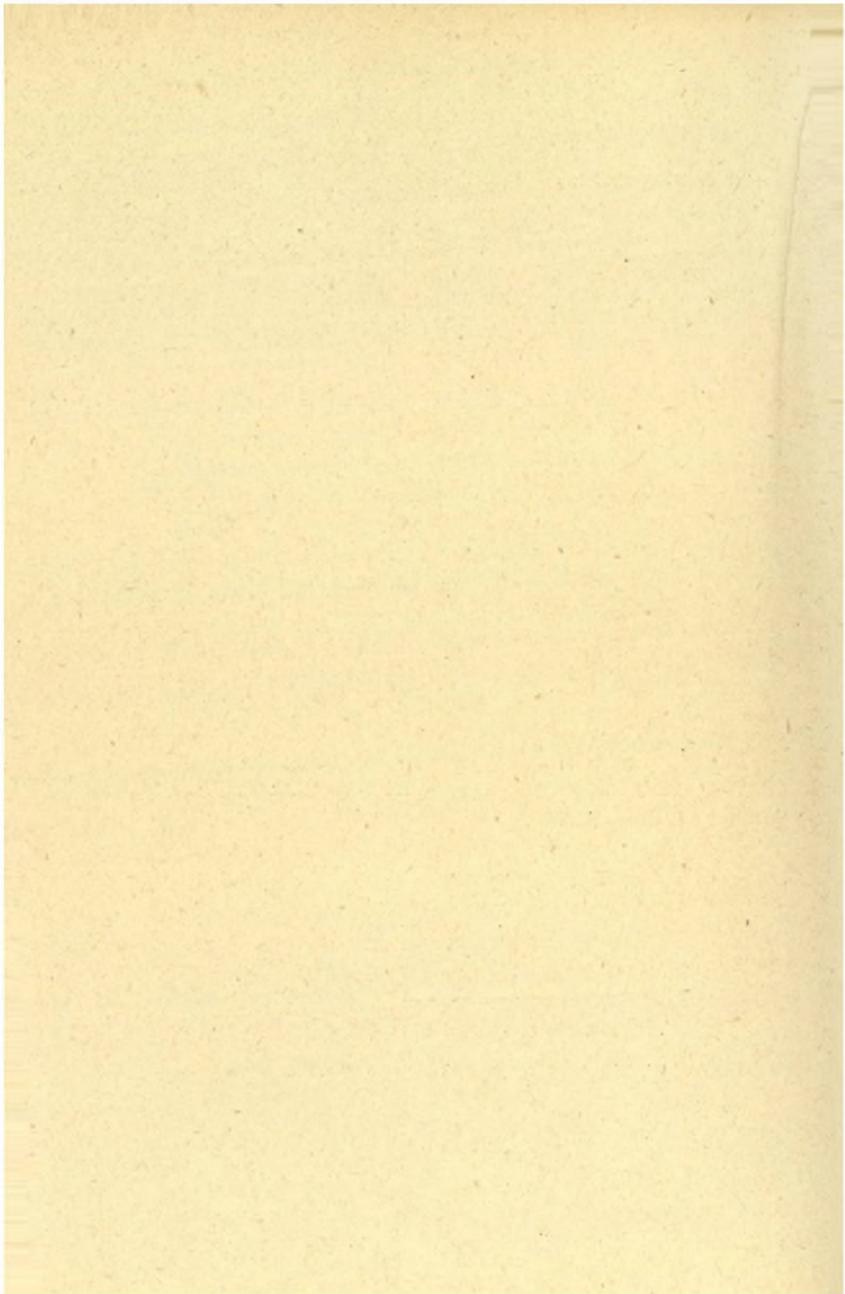
$$c = 100 \times \frac{VD - vd}{VD}.$$

*Teneur en paraffine* (huiles de lignite). — On dissout 5<sup>g</sup> d'huile dans 5 à 10 fois le même volume d'alcool amylique. On amène le mélange à  $-10^{\circ}$  et l'on précipite la paraffine au moyen d'un volume d'alcool éthylique égal à celui de l'alcool amylique, l'alcool éthylique étant également à  $-10^{\circ}$ . On recueille la paraffine sur un filtre et on lave à l'alcool froid. La paraffine est introduite dans une capsule tarée. Avant de faire la pesée finale, on évapore au bain-marie l'alcool entraîné. Si  $p$  est l'augmentation de poids de la capsule, la teneur centésimale (en poids) de l'huile en paraffine est

$$P = 20 p.$$

*Teneur en carbures non saturés.* — Elle se détermine au moyen de l'indice d'iode (p. 294).

---



*QUATRIÈME PARTIE.*

**LE PROBLÈME  
DU CARBURANT NATIONAL**

---

*CHAPITRE X.*

**LE PROBLÈME DU CARBURANT NATIONAL.**

---

En 1911, dans une étude sur l'évaluation des réserves mondiales en combustibles, Engler estimait que si l'extraction annuelle du pétrole se maintenait à 50 millions de tonnes, les gisements seraient épuisés dans une centaine d'années.

Depuis, la consommation s'est accrue dans de telles proportions (125 millions de tonnes en 1921) que certains statisticiens pensent que les dépôts de pétrole seront taris peut-être d'ici 25 ans.

Ces évaluations sont évidemment approximatives, mais néanmoins montrent la nécessité où l'on se trouve de rechercher sans tarder des succédanés des huiles minérales si l'on veut continuer à profiter des avantages que présentent les combustibles liquides.

Cette période finale de 25 ans pourrait encore être abrégée pour les pays qui, comme la France, sont tributaires de l'étranger.

En effet, par suite du développement de l'automobilisme, de l'aviation, de l'emploi du mazout sur les navires, etc., la

consommation du pétrole, aux États-Unis par exemple, croît plus vite que la production, de sorte que la quantité exportée, qui pourtant continue encore à augmenter, tendra bientôt à diminuer.

Les pays producteurs seront amenés, tout naturellement, à réserver pour eux-mêmes la totalité de leurs ressources.

En présence d'une telle éventualité, tous les pays, y compris les États-Unis, se sont émus et ont entrepris des recherches en vue de substituer progressivement au pétrole, un combustible liquide dont les éléments soient empruntés aux ressources indigènes et de constituer ainsi un carburant national.

Mais c'est surtout la guerre qui a fait sentir aux peuples, pauvres en pétrole, la nécessité d'un carburant national. Dans les pays alliés, à la fin de 1917, au moment où l'activité des sous-marins ennemis avait atteint son maximum, paralysant en partie les transports, le représentant du général en chef signalait au président du Comité général du pétrole que, dans les stations-magasins, on ne possédait pas les ressources suffisantes pour faire face pendant plus de trois jours à une situation analogue à celle de Verdun. Les empires centraux n'étaient pas mieux partagés : par suite du blocus exercé par l'Angleterre, ils ne pouvaient recevoir que des produits pétrolifères de Galicie, les puits de Roumanie ayant été rendus inutilisables et, en octobre 1918, cette pénurie était assez grande pour que nos ennemis fussent réduits à alimenter une partie de leurs avions en benzol.

Quant aux pays neutres, ils se trouvèrent presque brusquement privés de combustibles liquides, lorsqu'en 1918 une décision des États-Unis réserva exclusivement l'exportation des huiles minérales aux alliés.

Dans sa conception la plus large, comme l'a indiqué M. Baume (1), le problème du carburant national consiste

---

(1) BAUME, *Rapport sur les travaux du Comité scientifique du carburant national* (Chimie et Industrie, mai 1923, p. 706).

non seulement à trouver des substituts *entièrement nationaux* des essences et pétroles, susceptibles d'assurer, d'une manière plus économique que ces substances, le fonctionnement régulier de tous les moteurs à combustion interne dans notre pays, mais aussi à trouver les moteurs les mieux adaptés à ces nouveaux carburants. Sous cette forme, le problème est un problème d'avenir, et aussi de sécurité, d'indépendance nationale.

Dans sa conception plus restreinte, qui est la conception actuelle du problème, il s'agit d'employer les moteurs existants (automobiles, tracteurs, etc.) en brûlant dans ceux-ci un mélange carburant constitué partiellement par de l'essence, et partiellement par des carburants liquides produits par notre sol, la proportion de ces derniers augmentant à mesure que se créeront des disponibilités nouvelles, sans toutefois que le prix du carburant ainsi constitué soit supérieur à celui de l'essence.

*Importance de l'alcool.* — En France, pays agricole où la production de l'alcool industriel, en 1922, a dépassé d'environ 600 000 hectolitres les besoins de la consommation, ce qui représente à peu près le dixième de l'essence utilisé annuellement, on est amené tout naturellement à songer à l'emploi de cet excédent d'alcool comme carburant auxiliaire.

D'ailleurs, l'alcool pur a déjà fait ses preuves en tant que combustible et son utilisation dans les moteurs n'est pas chose nouvelle. Nous rappellerons les courses d'automobile à alcool Paris-Rouen, Paris-Roubaix, circuit du nord (1901-1902), où les voitures atteignirent une vitesse de 70<sup>km</sup> à l'heure, résultat satisfaisant pour l'époque, les moteurs n'ayant subi que des modifications d'ordre secondaire au carburateur.

Un mélange d'alcool et d'hydrocarbures (essence, pétrole, benzol, etc.) n'est utilisable qu'à la condition, qu'aux températures possibles dans nos climats, il ne se produise ni congé-

lation, ni séparation du mélange en ses constituants, et que de plus le liquide reste homogène s'il s'y introduit accidentellement de petites quantités d'eau. Il est impossible, par exemple, de ne pas tenir compte du fait qu'un mélange d'alcool et de benzène, contenant plus de 50 pour 100 de ce dernier corps, se congèle au-dessus de zéro ou encore de ce que, dans un mélange à proportions égales d'alcool pur et d'essence, l'addition, à la température de 15°, de 3 pour 100 d'eau environ provoque la séparation des deux constituants.

*Étude des mélanges alcool-hydrocarbures.* — L'étude de la stabilité des mélanges alcool-hydrocarbures a été entreprise en utilisant tout d'abord, non les produits pétroliers courants qui sont des mélanges complexes, mais des corps purs, constituants des essences : benzène, hexane, etc.

TABLEAU LI.

Nombre de centimètres cubes d'eau ajoutés au mélange.	Composition de 100 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> du mélange		
	50 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> alcool. 50 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> benzène.	60 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> alcool. 40 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> benzène.	70 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> alcool. 30 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> benzène.
0...	0 <sup>c.</sup> -5,45	0 <sup>c.</sup> -10,45	0 <sup>c.</sup> < -18
2...	-2,8	-6,65	-14,3
3...	-1,95	-5,7	
3,5.	-1,45	-5,1	
4...	-1	-4,55	
4,5.	-0,58	-4	-11,1
5...	-0,2	-3,48	
6...	+0,4	-2,55	-8,65
8...	1,4	-0,8	-6,6
10...	A 15°, ce mélange se	+0,55	-4,95
12...	sépare en deux cou-	1,55	-3
14...	ches lorsqu'on lui	Liquide séparé en	-1,6
16...	ajoute 10 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> d'eau.	deux couches à	-0,2
18...	Volume de la couche	+ 10°.	+0,6
20...	supérieure : 20 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> .		Liquide séparé en
	En présence de 12 <sup>cm</sup> <sup>3</sup>		deux couches à
	d'eau (même tem-		+ 10°.
	pérature).		
	Volume de la couche		
	supérieure : 60 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> .		

Quelques-uns des résultats obtenus par Dixon sont indiqués dans les deux Tableaux LI et LII où figurent les températures auxquelles un mélange homogène se sépare en deux couches lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'eau.

TABLEAU LII.

Nombre de centimètres cubes d'eau ajoutés au mélange.	Composition de 100 <sup>cm</sup> ³ du mélange		
	50 <sup>cm</sup> ³ alcool. 50 <sup>cm</sup> ³ hexane.	70 <sup>cm</sup> ³ alcool. 30 <sup>cm</sup> ³ hexane.	80 <sup>cm</sup> ³ alcool. 20 <sup>cm</sup> ³ hexane.
0.....	o C. < -18	o C. < -18	o C.
2.....	< -15		
2,5.....	- 4,5		
3.....	+ 7		
3,5.....	17,45		
4.....	28,3		
4,5.....		< -15	
5.....		< -11	< -18
5,5.....		-10,3	
6.....		- 3,4	
6,5.....		+ 3,3	
7.....		8,2	
7,5.....		13,4	< -15
8.....		18,5	-13,8
8,5.....			- 9,3
9.....		31,8	- 3
9,5.....			+ 2,1
10.....		39,3	6,5
10,5.....			10,7
11.....			14,0

Tous les mélanges d'hexane et d'alcool anhydres sont stables au-dessus de  $-10^{\circ}$ .

Bien que ces expériences n'aient pas porté sur des essences, on peut cependant en tirer des conséquences intéressantes. D'une part, on voit que pour un même pourcentage d'alcool

en volume, les mélanges contenant du benzène sont plus stables que ceux qui renferment de l'hexane : les mélanges formés avec une essence riche en carbures benzéniques (Sumatra, Bornéo) sont donc plus stables que ceux obtenus avec les

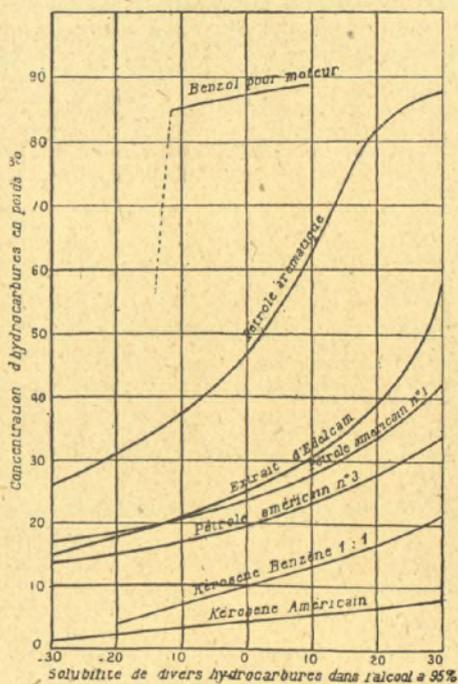


Fig. 56.

essences où les carbures aliphatiques dominent comme cela se présente dans certains produits américains. On en trouve la vérification sur les courbes <sup>(1)</sup> de la figure 56.

Enfin on constate d'autre part que la variation, pour la

<sup>(1)</sup> W. R. ORMANDY and E. C. CRAVEN, *Journ. Inst. Petroleum Techn.*, VII, 28, p. 325; VII, 29, p. 422; VIII, 31, p. 181.

température d'équilibre, est de 46° pour 4 pour 100 d'eau ajoutés à un mélange à parties égales d'alcool et d'hexane. Ceci fait ressortir immédiatement l'impossibilité d'employer directement l'alcool industriel à 95°-96° puisqu'il contient environ 6 pour 100 d'eau.

*Emploi d'un tiers solvant.* — Il est possible cependant de tourner la difficulté par l'emploi d'un *tiers solvant*. Dans un mélange binaire, il y a en effet diminution générale du domaine de démixtion et abaissement de la température critique supérieure de dissolution lorsqu'on ajoute au système un troisième corps soluble dans les deux constituants du mélange initial.

Parmi les tiers solvants *non caustiques* utilisables, nous citerons : le benzol, l'alcool butylique qui peut être fabriqué en grande quantité par la fermentation des grains et des mélasses, le cyclohexanol qu'on peut obtenir par hydrogénation de l'acide phénique (1), les éthyl et butylcrésol et enfin l'alcool isopropylique.

Nous donnons dans le Tableau LIII et à titre d'exemple les résultats obtenus par MM. Rothen et Boutier (2) avec divers tiers solvants dans le cas de l'essence d'origine américaine utilisée pour les essais qui eurent lieu au Concours du Carburant national de Béziers. La composition de cette essence était la suivante :

Carbures aliphatiques.....	58,1
» cycliques saturés....	37,5
» aromatiques.....	3,6
» éthyléniques.....	1,8

(1) ANDRÉ BROCHET, *Hydrogénation catalytique des liquides* (*Chimie et Industrie*, mai 1923, p. 587). — JEAN DETRU, *L'hydrogénation du phénol* (*Ibid.*, p. 596).

(2) ROTHEN et BOUTIER, *Solubilité réciproque de l'alcool et de l'essence en présence de divers tiers solvants* (*Chimie et Industrie*, mai 1923, p. 733).

TABLEAU LIII.

Quantité de corps A en centimètres cubes qu'il faut ajouter à 100<sup>cs</sup> des mélanges suivants d'alcool et d'essence pour obtenir une solution stable à 0° et à -15°.

Substances ajoutées (tiers solvants) (A).	10 % d'alcool.		20 % d'alcool.		30 % d'alcool.		40 % d'alcool.		50 % d'alcool.	
	0°.	-15°.	0°.	-15°.	0°.	-15°.	0°.	-15°.	0°.	-15°.
Benzol.....	impossible		impossible		23	impossible.	13	24	11	18
Ether.....	"	"	11,8	16,3	7,9	13,2	6,0	10,6	4,2	8,8
Acétone.....	19	36	18	50	18	56	15	43	12	35
Alcool isopropylique.....	6,3	10,4	7,5	14,8	8,4	17	8,6	14,5	6,2	13
Alcool isobutylique.....	"	"	"	"	7,5	12	"	"	6	12
Alcool butylique normal.....	4,1	5,3	4,6	6,7	4,7	7,5	4,5	5,8	3,8	7,5
Alcool amylique.....	4,1	5,3	4,4	6,3	4,6	7,4	4,4	7,7	3,4	7,3
Cyclohexanol.....	3,9	4,9	4,5	6,2	4,4	6,7	4,0	6,8	3,3	6,9
Butylrésol.....	5,5	6,3	4,8	6,3	4,2	6,3	3,6	6,1	3,1	5,7
Huile de ricin.....	impossible		30	impossible	18	41	"	"	"	"
Terpincol.....	9,3	10,8	7,6	10,2	6,4	10	"	"	"	"

Sa distillation, sous la pression atmosphérique commence à 60°, la moitié distille avant 95° et les dix-neuf premiers vingtièmes avant 150°.

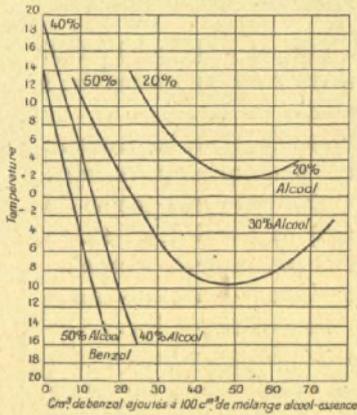
On voit d'après les nombres du Tableau LIII que l'alcool butylique, le cyclohexanol et le butylcrésol sont les meilleurs solubilisants de l'alcool dans l'essence.

L'examen des courbes (*fig. 57*) qui résumant les travaux des auteurs précités, conduit aux remarques suivantes : Avec l'alcool butylique normal, il faut d'autant moins de solvant que le mélange est plus riche en alcool, il en est de même pour l'alcool amylique où l'on constate une « zone de croisement » des courbes de solubilisation — zone au-dessus de laquelle la quantité de solvant varie en raison inverse de la quantité d'alcool existant dans le mélange, tandis qu'au-dessous de ladite zone, la variation est en raison directe de cette même quantité d'alcool. Ainsi à 0° la proportion d'alcool amylique nécessaire pour stabiliser le mélange à 50 pour 100 d'alcool est inférieure à celle qui stabilise le mélange à 10 pour 100 d'alcool ; à — 15° le rapport est inverse.

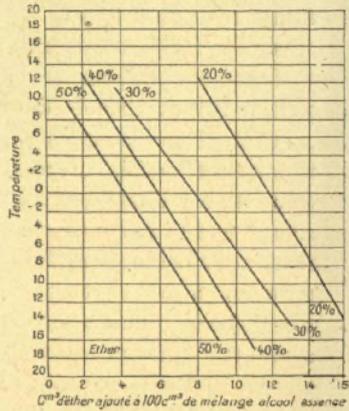
Cette convergence des faisceaux de courbes est un fait général pour tous les solvants étudiés, à l'exception toutefois de l'éther et du benzol. Pour l'éther, les droites sont sensiblement parallèles. Quant aux courbes du benzol, elles présentent un minimum qui paraît caractéristique des tiers solvants de la série du benzène. Ce fait explique pourquoi il est impossible de stabiliser avec du benzol un mélange à 20 pour 100 d'alcool au-dessous de + 2°, et un mélange à 30 pour 100 d'alcool au-dessous de — 10°.

D'autre part, les essences contenant toujours des carbures aromatiques aptes à jouer le rôle de tiers solvants, les résultats précédemment donnés sont notablement affectés lorsqu'on passe d'une essence américaine, pauvre en carbures benzéniques, à des essences de Sumatra, de Bornéo ou de Perse dont certaines peuvent contenir jusqu'à près de 14 pour 100 de ces hydrocarbures.

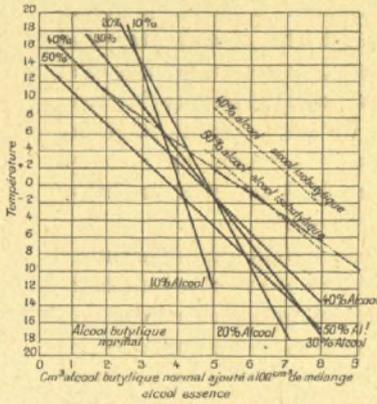
D'une façon générale, le volume du tiers solvant à ajouter



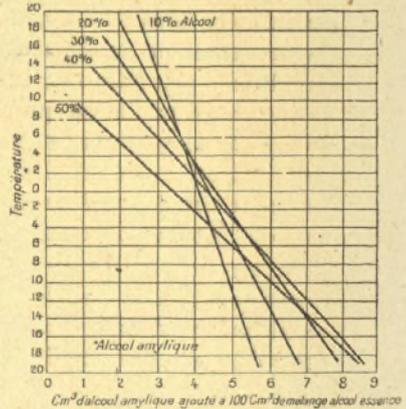
I.



II.



III.



IV.

Fig. 57.

à 100 volumes d'un système hydrocarbure aliphatique-alcool pour le stabiliser est d'autant plus grand que la volatilité de l'hydrocarbure est plus faible (1).

C'est pour cette raison que les établissements Dion-Bouton avaient proposé au Concours de Béziers l'emploi de mélanges d'alcool à 95° et d'essences extra-légères, ces dernières étant obtenues par la compression et le refroidissement des gaz naturels, ou encore par cracking d'huiles lourdes.

L'emploi des tiers solvants, commode en théorie, cesse de l'être en pratique. Si l'on se reporte en effet au tableau précédent, on constate que pour stabiliser un mélange contenant 30 pour 100 d'alcool par exemple, 4 pour 100 au moins de tiers solvant sont nécessaires. Or, la consommation annuelle en combustibles liquides étant de l'ordre de 6 à 7 millions d'hectolitres, il faut alors se procurer 250 000 hectolitres de solvant auxiliaire.

Pour l'un quelconque des tiers solvants envisagés, la production industrielle actuelle n'atteint pas cette valeur et leur introduction dans le mélange ne pourrait qu'élever le prix de revient du carburant national. Quant aux carbures aromatiques, on ne peut songer à les utiliser comme solvants adjoints, puisqu'en cas de guerre ils servent à la production des explosifs (2). Il est vrai que la quantité nécessaire de tiers solvant pourrait être diminuée si l'on recourait à l'artifice indiqué par M. C. Mariller (3).

---

(1) G. BAUME, P. NICOLARDOT, ERCKMANN, H. VIGNERON, *Recherches physico-chimiques sur les carburants liquides* (Chimie et Industrie, mai 1920).

(2) La production nationale annuelle en benzol est de l'ordre de 300 000 hectolitres environ, quantité qui pourrait être augmentée de 500 000 hectolitres si l'on pratiquait la récupération des sous-produits pour tous les fours à coke métallurgique.

(3) MARILLER, *Sur une méthode de fractionnement des mélanges liquides et son application à la préparation d'un carburant national* (C. R. Acad. Sc., t. 173, 1921, p. 1087).

Lorsqu'on mélange de l'alcool à 95° G.L. avec un carbure d'hydrogène, on obtient, après repos, deux couches superposées. Un tel mélange est soumis aux lois des phases, il y a solubilité partielle des composants entre eux, et il se produit un fractionnement de l'alcool mis en œuvre. La couche supérieure est formée par de l'essence contenant en dissolution de l'alcool à un titre supérieur à 95°, tandis que la couche inférieure est constituée par de l'alcool plus hydraté que le produit initial, et ayant dissous un peu d'essence. La composition des deux couches dépend de la température.

Si l'on mélange, par exemple, à 15°, 80 volumes d'essence de pétrole de densité 0,730 et 20 volumes d'alcool à 95° G.L., on obtient par décantation après repos 85<sup>vol</sup>,5 d'un liquide contenant environ 10 pour 100 d'alcool.

Il suffit alors d'une dose assez petite d'un solvant auxiliaire pour assurer la stabilité du carburant à basse température.

Puisque l'état actuel de notre industrie ne permet pas l'emploi de mélanges ternaires, c'est donc à l'alcool absolu qu'il faut avoir recours pour assurer la stabilité du mélange, à la condition toutefois que le prix de revient du carburant national n'en soit que très peu affecté.

La nécessité de s'adresser à l'alcool absolu a suscité de nombreux travaux et la déshydratation de l'alcool, qui jusque-là n'était pas une opération courante, est entrée, grâce à ces recherches, dans le domaine industriel.

DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL INDUSTRIEL. — Plusieurs procédés permettent facilement de déshydrater l'alcool. Ils peuvent se classer en deux catégories : dans la première, on met à profit les propriétés particulières des vapeurs des mélanges complexes ; dans la deuxième, on parvient à l'alcool absolu en faisant usage de déshydratants liquides ou solides.

*Procédé de MM. E. et R. Urbain.* — Pour obtenir de l'alcool

absolu, MM. E. et R. Urbain <sup>(1)</sup> ont eu recours aux phénomènes de diffusion à travers une paroi poreuse.

Quand un mélange de deux vapeurs d'inégales densités se trouvent d'un côté de la cloison poreuse, ces vapeurs traversent la paroi avec des vitesses inversement proportionnelles aux racines carrées de leurs masses moléculaires et la composition du mélange varie pendant l'effusion. En répétant plusieurs fois l'expérience, on arrive à séparer complètement une vapeur de l'autre. Cette méthode d'analyse, appelée *atmolyse* par Graham, s'applique à tous les mélanges binaires pour lesquels on ne peut séparer, d'une part, qu'un des constituants à l'état de pureté et, d'autre part, un mélange de composition déterminée pour une pression donnée.

L'appareil de MM. E. et R. Urbain est constitué par un ballon distillatoire surmonté d'un tube de porcelaine poreuse. Ce tube poreux est entouré d'une enveloppe étanche dans laquelle on crée une dépression de manière à provoquer la diffusion des gaz. Le tube poreux est prolongé par un réfrigérant descendant en forme de serpentín pour condenser les vapeurs qui n'ont pas diffusé (vapeurs résiduelles). Ces vapeurs résiduelles condensées sont, au moyen d'un robinet à trois voies, dirigées, soit dans le ballon distillatoire, soit dans un récipient séparé.

Or, l'eau et l'alcool admettent un mélange indédoublable par distillation à pression constante. Sous la pression atmosphérique, la courbe des températures d'ébullition admet, en effet, un minimum à 78°, 15 pour 95,6 pour 100 d'alcool. Dans une distillation ordinaire, on ne peut obtenir de grandes quantités de ce mélange qu'avec un puissant appareil rectificateur. Avec l'appareil à atmolyse, on peut obtenir immédiatement ce mélange en réglant la vitesse de diffusion.

---

(1) ÉDOUARD et REMY URBAIN, *Séparation de mélanges liquides par distillation et atmolyse combinées. Obtention de l'alcool éthylique et de l'acide nitrique pratiquement purs* (C. R. Acad. Sc., t. 176, 1923, p. 166).

En montant ensuite l'appareil de telle sorte que les vapeurs résiduelles condensées rentrent automatiquement dans le ballon distillatoire, la vapeur d'eau plus légère traverse la paroi poreuse de préférence à la vapeur d'alcool plus lourde. Le titre de l'alcool s'enrichit constamment et l'on obtient en pratique de l'alcool à 99°, 8 pour 100.

Pour la première phase de la purification de l'alcool, la partie non distillée s'enrichit en eau et les gaz résiduels en alcool. *Il n'y a aucun intérêt à les réunir.* Dans la deuxième phase, la partie non distillée s'enrichit en alcool ainsi que les gaz résiduels. *Il y a donc intérêt à les réunir.*

*Procédé H. Guinot* (1). — Dans cette méthode, l'obtention de l'alcool absolu est basée sur les particularités qui se présentent dans la distillation de certains mélanges ternaires.

Dans un Mémoire publié en 1902, Young a le premier indiqué un mode de préparation de l'alcool absolu consistant à distiller l'alcool hydraté en présence de certains liquides ayant la propriété de donner séparément, avec l'eau et l'alcool, des mélanges à point d'ébullition minimum (*voir p. 92*), dits « mélanges azéotropiques ». Si l'on ajoute par exemple du benzène à de l'alcool hydraté et qu'on distille en utilisant une colonne ayant un très fort pouvoir séparateur, il passe d'abord, à la température de 64°,85, un mélange d'eau, d'alcool et de benzène sensiblement constitué d'après Young par 18,5 d'alcool, 7,4 d'eau et 74,1 de benzène. Une fois l'eau complètement chassée, et si la quantité de benzène ajoutée a été suffisante, il distille à 68°, 25 un mélange composé de 32,41 d'alcool et de 67,59 de benzène. Lorsque tout le benzène est éliminé, il reste dans le récipient de l'alcool absolu.

En réalité, la séparation de l'alcool des mélanges ternaires

---

(1) H. GUINOT, *Méthode continue de déshydratation de l'alcool et de certains liquides organiques* (C. R. Acad. Sc., t. 176, 1923, p. 1623).

et binaires ne s'effectue pas d'une manière aussi idéale et l'on n'obtient en définitive qu'une faible quantité d'alcool anhydre pur par rapport à celle mise en œuvre. M. Guinot a pu, en utilisant une remarque dont Young n'avait pas songé à tirer parti, imaginer un mode opératoire continu de déshydratation. Dans ce procédé, la même quantité de liquide accessoire sert de façon indéfinie à provoquer la séparation de l'eau et de l'alcool, chacun d'eux étant obtenu à l'état pur.

M. Guinot a observé que les liquides accessoires susceptibles d'être utilisés dans la méthode Young, donnent naissance à des mélanges azéotropiques ternaires qui décantent généralement en deux couches dont l'une contient la presque totalité de l'eau entraînée dans le mélange et l'autre la presque totalité du liquide accessoire. C'est ainsi que dans le cas du trichloréthylène, on obtient un mélange azéotropique ternaire se séparant en deux couches de composition suivante :

	Couche supérieure 13 % du mélange azéotropique total.	Couche inférieure 87 % du mélange azéotropique total.
Eau (vol. %). . . . .	40	2
Trichloréthylène. . . . .	5	77
Alcool. . . . .	21	21

Ces chiffres montrent que la couche inférieure contient les 99 pour 100 du trichloréthylène entraîné dans le mélange ternaire total. Dans un procédé continu, on pourra constamment la retourner dans le récipient contenant l'alcool initial, de façon à lui faire enlever une nouvelle quantité d'eau.

Quant à la couche supérieure qui contient presque la moitié de son volume d'eau, il est facile de la débarrasser de cette eau par une distillation ordinaire.

Ces remarques permettent de se rendre compte de la marche suivie dans le mode opératoire donné ci-après :

On effectue le mélange de l'alcool hydraté et du corps entraîneur sur les plateaux mêmes d'une colonne à distiller; chaque plateau constitue en quelque sorte un ballon à distiller où l'on répète l'expérience de Young. Le mélange ternaire dont le point d'ébullition ( $67^{\circ},1$  dans le cas du trichloréthylène) est inférieur d'au moins  $10^{\circ}$  à celui de l'alcool, vient se classer au sommet de la colonne, tandis que l'alcool anhydre pur est rejeté vers le bas; enfin dans la zone intermédiaire s'analyse un mélange d'alcool très pur hydraté et de liquide entraîneur. Ce dernier est ajouté, une fois pour toutes, en quantité suffisante pour obtenir une grande vitesse de déshydratation, mais aussi sans excès pour ne pas souiller l'alcool absolu produit <sup>(1)</sup>.

Les vapeurs du mélange ternaire, une fois condensées, se rendent dans un décanteur où s'effectue la séparation en deux couches. La couche la plus riche en liquide entraîneur est renvoyée sur la colonne afin d'aller extraire une nouvelle quantité d'eau; la couche la plus aqueuse est au contraire dirigée sur une petite colonnette où, par ébullition, elle cède rapidement le corps entraîneur qu'elle contient. Au bas de la colonnette, s'écoule de l'alcool hydraté (titrant  $60^{\circ}$  à  $80^{\circ}$ ) facilement séparé en eau que l'on rejette et en alcool à  $96^{\circ}$  que l'on retourne dans la colonne principale.

Le problème se trouve donc bien résolu puisqu'en définitive, on obtient d'une part de l'alcool absolu et d'autre part de l'eau pure qu'on élimine.

Parmi les nombreux liquides qui peuvent être utilisés comme corps accessoires, se placent le trichloréthylène, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le cyclohexane, les aldéhydes butylique et isobutylique, le chlorure de butyle, l'acétate d'éthyle, etc.

---

<sup>(1)</sup> Si le corps accessoire est le benzène, sa présence n'est nullement gênante lorsque l'alcool doit servir à la préparation du carburant national.

*Procédé de MM. Mariller et van Ruymbeke* (1). — MM. Mariller et van Ruymbeke ont proposé l'emploi de *déshydratants liquides* et ont été conduits, à la suite de leurs travaux, à donner la préférence à la glycérine, par suite de la déshydratation élevée qu'elle permet d'obtenir. Il suffit de faire passer des vapeurs d'alcool à 95° G.-L. par exemple dans une colonne de rectification traversée en sens inverse par un courant de glycérine, pour obtenir directement de l'alcool à 98°,5-99°.

Ce procédé peut d'ailleurs être appliqué aux vapeurs étudiées et, par exemple, à celles, généralement à 50° environ, qui se dégagent des colonnes de distillation. Alors que dans les appareils de rectification usuels, une rétrogradation de six à sept fois le coulage est nécessaire pour concentrer l'alcool jusqu'à 96°, on peut obtenir avec la glycérine directement de l'alcool à 98°, 5-99°, la condensation n'étant que de quatre à cinq fois le volume d'alcool produit.

La glycérine chargée d'eau et d'un peu d'alcool, obtenue à la base de la colonne de rectification, est régénérée par une ébullition sous la pression atmosphérique qui élimine l'alcool et une grande partie de l'eau, puis par une évaporation complémentaire sous le vide, évaporation qui doit être conduite jusqu'à l'obtention de glycérine anhydre.

Pour obtenir des alcools à plus de 99°, MM. Mariller et van Ruymbeke ont dû mettre en œuvre de la glycérine tenant en suspension des sels déshydratants tels que le chlorure de calcium, le carbonate de potassium, l'acétate de potassium, le chlorure de zinc qui sont des déshydratants énergiques.

Pour incorporer à la glycérine ces divers sels, qui se dissolvent très difficilement par contact direct, il y a lieu

---

(1) C. MARILLER et VAN RUYMBEKE, *Sur'un procédé pour la production de l'alcool absolu industriel et son application à la préparation du carburant national* (C. R. Acad. Sc., t. 175, 1922, p. 588).

d'ajouter à la glycérine leur solution aqueuse ; puis évaporant sous le vide le mélange ainsi obtenu, on obtient des solutions parfaitement limpides.

Le carbonate de potassium donne en particulier d'excellents résultats. En incorporant à la glycérine 30 pour 100 de carbonate anhydre, on obtient directement, par distillation dans les conditions précitées, de l'alcool à 99<sup>o</sup>,9.

La régénération est aussi facile que celle de la glycérine seule et doit également se terminer sous le vide.

*Procédé de M. Lorientte* (1). — M. Lorientte est arrivé à produire industriellement l'alcool absolu dans des conditions pratiques et économiques très intéressantes. Ce procédé consiste à éliminer l'eau de l'alcool au moyen de substances déshydratantes solides en opérant non sur l'alcool liquide, mais sur la vapeur d'alcool. La substance déshydratante qui convient le mieux est la chaux vive ordinaire. Cette méthode de préparation de l'alcool absolu ne nécessite pas le remplacement des appareils de distillation actuels, il suffit d'intercaler, dans ces appareils, une colonne garnie de chaux entre le condenseur et le réfrigérant pour recueillir de premier jet un alcool titrant 99<sup>o</sup>,8-100<sup>o</sup> C<sup>x</sup> à 15<sup>o</sup> C.

Dans le cas où l'alcool doit être dénaturé, le passage sur la chaux des vapeurs du mélange alcool-méthylène élimine, en même temps, l'eau de l'alcool et l'eau du méthylène et l'on recueille de l'alcool déshydraté et dénaturé.

Les résultats d'essais industriels, ayant porté sur plus de 150 hectolitres d'alcool à 99<sup>o</sup>,8-99<sup>o</sup>,9 C<sup>x</sup> nécessaires à la constitution du stock pour le concours de Béziers, ont montré que l'on éteint 21<sup>kg</sup> de chaux pour déshydrater 1 hectolitre d'alcool à 95<sup>o</sup>-96<sup>o</sup> C<sup>x</sup>. Si l'on part d'un alcool à titre plus faible, seule la consommation du déshydratant augmente.

---

(1) M. LORIENTTE, *Hygroscopicité de l'alcool absolu* (Chimie et Industrie, mai 1923, p. 719).

*Hygroscopicité des mélanges essence-alcool.* — On lit dans les Traités de Chimie que l'alcool absolu attire l'humidité atmosphérique et que, pour cette raison, on doit le conserver en tube scellé. Puisque pour le carburant national, on cherche à utiliser la grande solubilité des hydrocarbures dans l'alcool absolu, l'emploi de ce dernier ne peut donc s'envisager qu'à la condition que, du fait de la présence des hydrocarbures, le mélange n'absorbe que très lentement la vapeur d'eau.

L'étude de l'hydratation à l'air d'un mélange comprenant 15 pour 100 d'alcool en volume à 99°,9 C<sup>x</sup> et 85 pour 100 d'essence a été faite par M. Lorientte.

Le mélange était conservé à la cavé ( $t = 15^{\circ}$ , atmosphère presque saturée de vapeur d'eau, l'hygromètre marquant 80) dans un flacon ouvert choisi de manière que le rapport de la surface exposée à l'air humide au volume total du liquide fût environ un cinquième.

A intervalle à peu près régulier, une fraction du mélange était refroidie dans la neige carbonique, puis on laissait réchauffer le liquide à l'air. On notait l'aspect du mélange (trouble, gouttes séparées, retour à l'homogénéité, etc.).

Les observations faites sont résumées dans le tableau suivant :

Au moment de la préparation..	Aucun trouble à	—25°
Après 12 jours à l'air.....	»	—22
» 22 » .....	Trouble à	—22
» 33 » .....	»	—20
» 38 » .....	»	—15
» 43 » .....	»	— 8

On voit que, dans des conditions essentiellement favorables à l'absorption de vapeur d'eau, l'échantillon étudié était, après 43 jours passés à l'air, encore stable à — 8°.

Or, dans le cas du carburant national, l'exposition à l'air pendant les transvasements ne sera que de quelques heures et comme, de plus, la conservation se fait en vase fermé, il n'y a donc pas lieu, en pratique, de craindre une séparation rapide

en deux couches provoquées par l'hydratation des carburants à base d'alcool absolu.

D'ailleurs, l'alcool à 95°-96° s'hydrate lui aussi au contact de l'air et M. Loriette a montré que la loi d'hydratation est sensiblement la même pour l'alcool absolu que pour l'alcool à 96°,4.

Ce résultat apparaît nettement dans le tableau suivant :

TABLEAU LIV.

Durée d'exposition à l'air humide.	Degrés centésimaux successifs à +15°.		
	Alcool déshydraté par passage des vapeurs sur la chaux.	Alcool commercial.	$\Delta$ centésimaux.
0 jour.....	99,8 <sup>0</sup>	96,4 <sup>0</sup>	3,4 <sup>0</sup>
3 jours.....	99,2	95,72	3,48
7 ».....	98,45	95,00	3,45
11 ».....	97,70	94,30	3,40
15 ».....	96,85	93,60	3,25
18 ».....	96,25	93,10	3,15
21 ».....	95,65	92,55	3,10

Ces résultats ont été confirmés par les expériences de MM. Coutant et Mariller qui, de plus, ont fait remarquer que l'hydratation des mélanges essence-alcool absolu serait favorisé par toutes les causes de renouvellement des surfaces liquides-air humide, mises en contact et en particulier par la vidange des réservoirs où l'air, soumis aux influences des variations de la température extérieure, se renouvelle par suite du phénomène que M. Guiselin a appelé la respiration des réservoirs.

*Stabilité des mélanges essence-alcool* (1). — L'homogénéité

(1) AUBERT et DIXMIER, *Stabilité des mélanges alcool-essence en présence de l'eau* (C. R. Acad. Sc., t. 176, 1923, p. 1307).

des mélanges d'alcool absolu et d'essence de pétrole, actuellement adoptés comme *carburant national*, peut être détruite par des additions d'eau. De telles additions peuvent se produire accidentellement en particulier dans le cas de dessiccation imparfaite des réservoirs et bidons après nettoyage. L'étude résumée ici a été entreprise en vue d'estimer les dangers d'instabilité qui peuvent en résulter.

Les expériences ont porté sur des mélanges d'alcool et d'essence fournis par le Comité du Carburant national.

L'essence de pétrole utilisée pour ces mélanges a été analysée par la méthode de la température critique de dissolution dans l'aniline; ces caractéristiques ont été données page 319.

Lorsqu'à un mélange d'essence et d'alcool on ajoute des quantités croissantes d'eau, le mélange reste d'abord homogène; mais dès que la proportion d'eau dépasse une certaine valeur limite, l'équilibre se rompt et l'on constate la séparation brusque de deux couches dont les volumes sont l'un et l'autre finis. La proportion d'eau nécessaire pour rompre l'équilibre varie avec la composition du mélange initial et avec la température.

Au moment de la séparation, pour des mélanges contenant moins de 26 pour 100 d'alcool et à température ordinaire (15°), la couche inférieure, de plus faible volume, est riche en alcool et en eau et faible en essence. La couche supérieure est riche en essence et contient très peu d'eau. Si l'on ajoute progressivement de l'eau, le volume de la couche inférieure croît, la couche supérieure diminue, en lui cédant peu à peu son alcool. Au bout d'un certain temps, la couche supérieure, pratiquement constituée de toute l'essence initiale, garde un volume invariable.

Pour les mélanges contenant plus de 26 pour 100 d'alcool, l'allure du phénomène est différente. La couche inférieure contient de l'alcool légèrement hydraté et de l'essence. Quand on continue les additions d'eau, le volume d'essence dont s'enrichit la couche supérieure est plus grand que le

volume d'eau et d'alcool qui passe dans la couche inférieure; le volume  $V$  de cette dernière commence donc par décroître, passe par un minimum, puis croît; et, à partir d'une certaine

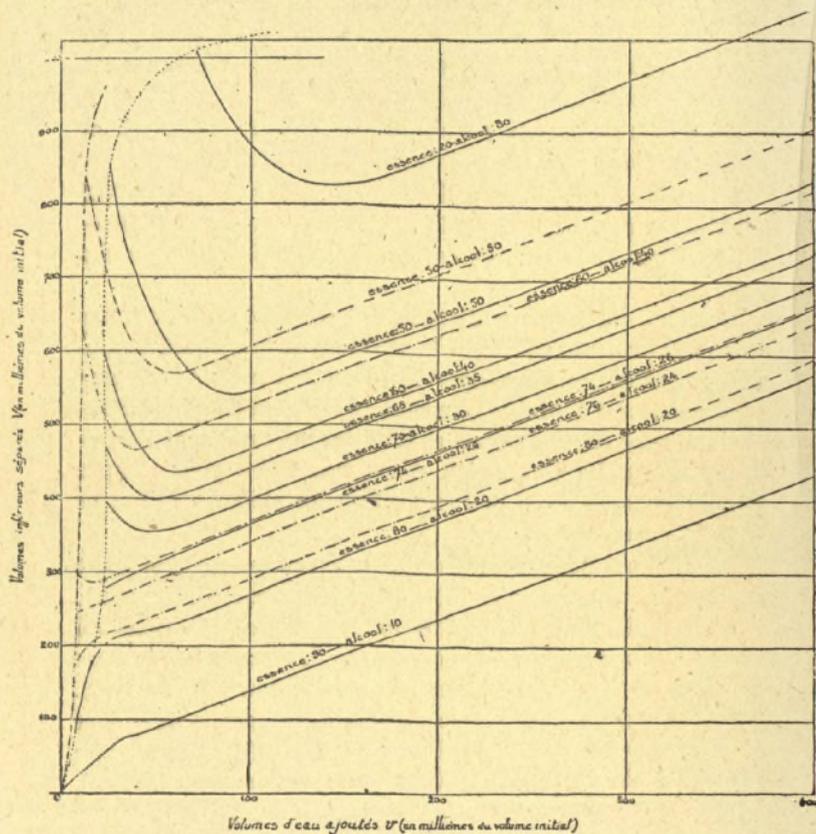


Fig. 58.

valeur de l'addition totale  $v$  d'eau, le volume de la couche supérieure reste sensiblement constant, et les augmentations de volumes  $\Delta V$  et  $\Delta v$  deviennent égales entre elles.

Les résultats obtenus à 15° C. (traits pleins) et à 0° C. (pointillé) sont résumés dans les courbes de la figure 58.

Chacune d'elles est relative à un mélange initial d'essence

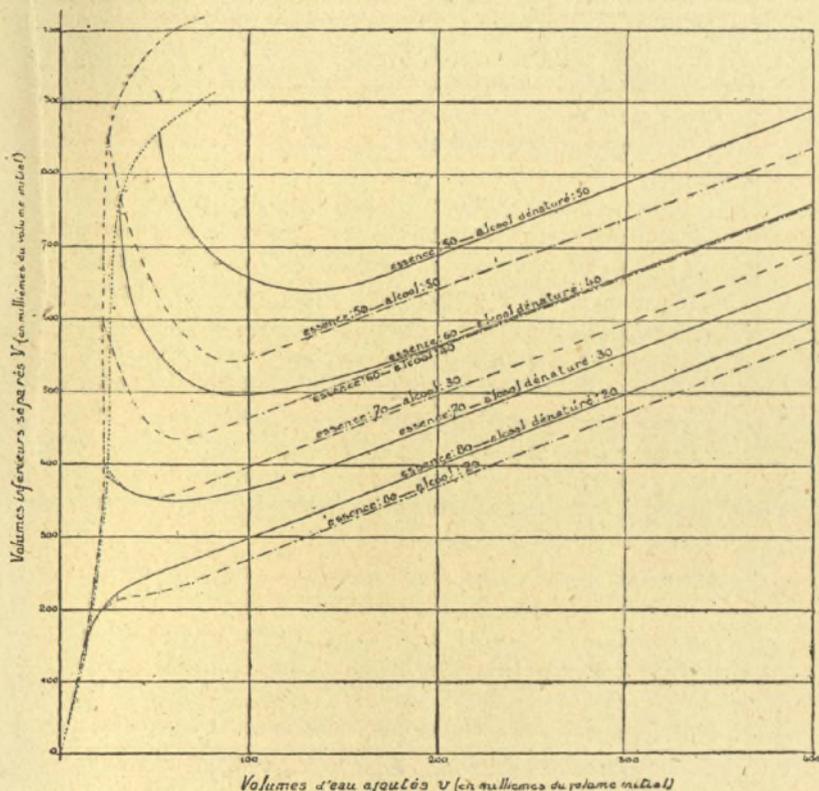


Fig. 5g.

et d'alcool, de composition déterminée; elles ont été construites en portant en abscisse le volume d'eau ajouté  $v$ , et en ordonnée le volume  $V$  de la couche inférieure;  $v$  et  $V$

sont exprimés en millièmes du volume de mélange initial, l'échelle géométrique de représentation de  $v$  est 2 fois et demie plus grande que celle de  $V$ .

A une température donnée, les points de départ des diverses courbes se placent sur une ligne  $L$  qui est la courbe limite des équilibres essence-alcool-eau. Elle divise le plan en deux régions : les mélanges homogènes ne peuvent exister que dans la région voisine de l'axe  $OV$ . A mesure que la température s'abaisse, la région d'homogénéité diminue.

Comme l'alcool qui sera employé pour le carburant national devra être obligatoirement dénaturé, nous avons repris, à 15°, les expériences précédentes sur des mélanges analogues où l'alcool absolu pur était remplacé par de l'alcool absolu dénaturé à 5 pour 100 de méthylène. Les résultats sont indiqués dans les courbes de la figure 59 où l'on a reproduit également (en pointillé) aux fins de comparaison les courbes (*fig. 58*) relatives aux mêmes pourcentages initiaux d'essence.

Avec l'alcool dénaturé, les minima sont moins accentués et l'alcool méthylique augmente la stabilité des mélanges.

*Propriétés particulières des mélanges alcool-carbures.* —

On a vu (page 146) que pour les mélanges d'air et de carbures, la température et la pression maxima, pendant une combustion à volume constant, sont atteintes, non pour la composition correspondant à la réaction totale, mais pour un mélange riche. Pour l'alcool pur comme pour le benzène, c'est pour une valeur de  $\rho$ , légèrement supérieure à 0,1 que la température est la plus élevée.

Si, sur ce point, les mélanges carburants air-alcool se rapprochent des mélanges air-hydrocarbures, ils s'en différencient nettement par la manière dont ils se comportent lorsqu'ils sont soumis à de fortes compressions.

Tandis que la compression nécessaire pour produire l'auto-inflammation dans le cas de l'alcool est voisine de 17

(Tableau XV); elle n'est que de l'ordre de 10 à 12 pour les principaux constituants des essences. Dans le même ordre d'idées, les expériences de Ricardo ont prouvé qu'avec l'alcool on pouvait faire travailler un moteur sous un taux de compression de 7,5, tout en courant moins de risques de favoriser le régime détonant que lorsqu'il s'agit d'essence et d'une compression égale à 4, propriété précieuse ayant pour effet de faire augmenter le rendement dans la proportion de 100 à 140.

Enfin, l'alcool se distingue encore des carbures par sa grande chaleur latente de vaporisation, ce qui a pour effet de faire croître le rendement (*voir p. 245*).

Il résulte de ces diverses particularités qu'en faisant fonctionner, d'une part un moteur à essence sous un taux de compression égal à 4, et d'autre part un moteur à alcool sous un taux de compression égal à 7,5, et en employant dans les deux cas la concentration correspondant au rendement maximum et le régime de réchauffage le plus élevé qui soit encore compatible avec une combustion normale, on utiliserait, à puissance égale, le même poids d'essence et d'alcool.

Si, en effet, le pouvoir calorifique de l'essence est environ 1,6 fois plus grand que celui de l'alcool, il paraît très possible de faire donner à ce dernier un rendement 1,6 fois supérieur à celui de l'essence.

Les mélanges essence-alcool présentent, proportionnellement à leur teneur en poids d'alcool, les mêmes avantages que ce dernier lorsqu'il est employé seul (*voir p. 251*).

Au point de vue de la facilité des reprises, il peut, dans certains cas, se présenter une circonstance intéressante : le mélange à 80 pour 100 d'alcool et 20 pour 100 de benzène possède dans l'intervalle 0°-50° une tension de vapeur supérieure à celle de chacun de ses constituants.

*Essais sur moteurs.* — Des essais au banc effectués dans divers pays ont confirmé les prévisions précédentes.

Parmi les travaux exécutés sur ce sujet à l'étranger, nous citerons ceux du bureau des Standards aux États-Unis. Les expériences comparatives, faites sur un moteur Liberty, douze cylindres, ont porté sur une essence standard et sur un mélange à base d'alcool (alcogas).

L'alcogas contenait 40 pour 100 d'alcool, 35 pour 100 d'essence, 17 pour 100 de benzol et 8 pour 100 d'éther. Ses caractéristiques physico-chimiques et celles de l'essence standard étaient les suivantes :

TABLEAU LV.

	Alcogas.	Essence standard.
Pouvoir calorifique.....	8 840 <sup>cal</sup>	11 300 <sup>cal</sup>
Densité à 15°,6.....	0,799	0,710
Distillation :		
L'ébullition commence à.....	+60° C.	+50° C.
Températures de passage :		
Pour 100.....	10 65	72
» .....	20 67	77
» .....	30 69	82
» .....	40 71	87
» .....	50 73	92
» .....	60 74	97
» .....	70 76	103
» .....	80 78	111
» .....	90 145	127
» .....	95 177	150

Dans tous les essais, on s'est proposé, d'une part, de réaliser la puissance maxima et, d'autre part, de déterminer la consommation de combustible relative au mélange de combustible et d'air le plus pauvre, capable de fournir la puissance maxima. La vitesse de rotation était comprise entre 1400 et 1800 tours-minute et la pression de l'air a varié de 730<sup>mm</sup> de mercure à 300<sup>mm</sup> (correspondant à une altitude de 7185<sup>m</sup>). Deux séries de mesures ont été faites

l'une avec un rapport de compression égal à 5,6; l'autre avec un rapport de compression égal à 7,2.

Les résultats obtenus <sup>(1)</sup> au point de vue puissance (compression 7,2) sont indiqués sur les courbes de la figure 60.

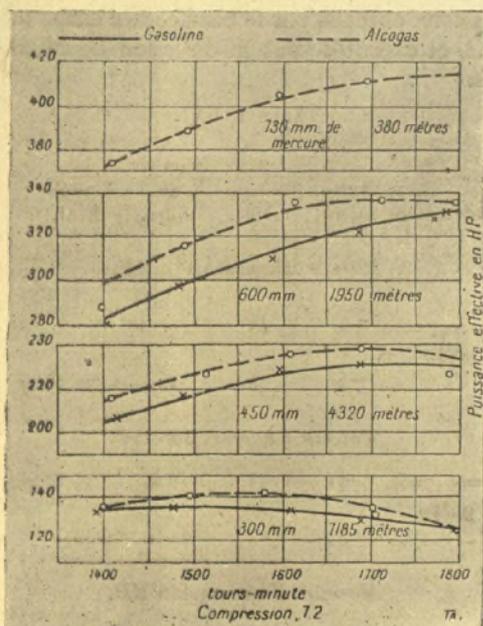


Fig. 60.

Sauf au sol, à toutes les vitesses et pour toutes les alti-

<sup>(1)</sup> *L'alcoas comme combustible dans les moteurs d'aviation. Sa comparaison avec l'essence* (Extrait du Rapport n° 80, publié par le Comité national consultatif pour l'Aéronautique aux États-Unis. Résultats obtenus par MM. V. R. Gage, S. W. Sparrow et D. R. Hipper du Bureau des Standards). Voir aussi *Technique Automobile et Aérienne*, n° 112, 1921, 1<sup>er</sup> trimestre, p. 2.

tudes, l'alco gas donne une puissance supérieure à celle obtenue avec l'essence. *Mais le principal avantage de l'emploi de l'alco gas semble être de pouvoir utiliser au sol, à plein gaz, la compression 7,2 sans faire cogner le moteur.*

Parmi les résultats des expériences faites en France, nous donnerons ceux obtenus par le Service des essais de moteurs du S. T. A.é. et exécutés sous la direction de M. l'ingénieur Dumanois.

TABLEAU LVI.

Nature du carburant et densité.	Baro- mètre.	Thermo- mètre.	Nombre de tours.	Couple brut.	HP.	Consom- mation spécifique.
<i>Moteur Hispano 180 HP.</i>						
Essence extra ( $d = 0,700$ ).	761 <sup>mm</sup>	15 <sup>o</sup>	1770	77,5 <sup>kgm</sup>	187,5	230
Essence alcool 90/10 ( $d = 0,710$ ).....	761	15	1800	77,8	194,5	236
<i>Moteur Renault 300 HP.</i>						
Essence extra ( $d = 0,700$ ).	741	11	1520	134,5	284	282
Essence alcool 90/10 ( $d = 0,710$ ).....	741	11	1530	136	289	282
<i>Moteur Hispano 180 HP.</i>						
Essence extra ( $d = 0,700$ ).	744	11	1750	75	182	284
Essence alcool 80/20 ( $d = 0,717$ ).....	744	11	1755	75,4	183,5	288

Les essais ont été faits sur des moteurs à compression normale avec un mélange à 10 pour 100 en volume d'alcool dans l'essence, puis avec un mélange à 20 pour 100 sans changer le réglage du carburateur.

Les départs se font aussi facilement qu'à l'essence. Avec le mélange à 10 pour 100, le gain de puissance est très net et les essais sont effectués en plaçant le mélange dans la bou-

teille de consommation, tandis que le réservoir est rempli d'essence avion. Au moment où l'on passe de l'un à l'autre, il y a augmentation sensible du nombre de tours, c'est-à-dire du couple, le freinage étant obtenu par un moulinet.

On a cherché ce qui arriverait en cas de séparation du mélange pendant la marche, l'alcool se trouvant alors au fond du réservoir et venant seul au carburateur. Pour faire l'expérience, on a rempli d'essence le réservoir et d'alcool pur une bouteille de consommation; le moteur étant en marche à l'essence, on arrête l'arrivée du liquide et l'on alimente à l'alcool, la puissance baisse progressivement et le moteur s'arrête sur un retour.

Dans une deuxième série d'essais, divers mélanges d'alcool absolu et de pétrole ont donné les résultats suivants :

TABLEAU LVII.

Baro- mètre.	Thermo- mètre.	Réglage du carburateur.		Nombre de tours.	Couple brut.	HP.	Consom- mation spécifique.
		Diffuseurs.	Gicleurs.				
<i>Carburant employé : Alcool à 95° (d = 0,815).</i>							
761 <sup>mm</sup>	12 <sup>o</sup>	28	180	1510	87,6 <sup>kgm</sup>	183,5	400
<i>Alcool à 99°,9, 15 0/0; Pétrole, 85 0/0 (d = 0,800).</i>							
761	15	28	190	1490	84,2	174	426
761	12		180	1500	85,5	178	376
761	15		170	1490	84	173,5	342
			160	1495	84	174,5	314
			150	1495	84,5	175,5	311
<i>Alcool à 99°,9, 30 0/0; Pétrole, 70 0/0 (d = 0,787).</i>							
761	15	26	170	1500	84,2	175,5	400
761	15		160	1500	85,2	177,5	357
744	5		150	1490	82,8	171,5	362
748	11		160	1490	80,5	165,5	397
748	18		150	1500	85,2	177	342
			150	1500	85,2	177	342
			148	1500	84	175	328
			140	1500	85,8	179	285
			140	1500	85,8	179	289
			135	1475	82,2	168	276
			130	1470	81,6	166,5	276

Les essais ont été faits sur un moteur Hispano huit cylindres 120/130 de compression volumétrique 7,4.

Les départs se font aussi facilement qu'avec l'alcool.

La pratique a sanctionné les résultats obtenus au banc : c'est ainsi que les 1500 autobus de la S.T.C.R.P. ont parcouru pendant 13 mois plus de 75 millions de kilomètres avec de l'alcool benzol à 50 pour 100.

La consommation au cheval-heure étant de 200<sup>g</sup> environ avec l'essence et de 400<sup>g</sup> environ avec l'alcool, on comprend facilement que si cette différence n'a pas grande importance au point de vue de l'automobilisme, elle en a une très grande au point de vue aviation où la question poids joue un rôle fondamental. Il est évident que pour un avion de bombardement, il est préférable que la charge porte sur les munitions.

En conséquence, le carburant national ne pourra guère être utilisé par l'aviation que lorsque les moteurs employés auront été modifiés de façon que la consommation spécifique en alcool soit égale à celle de l'essence.

*Articles VI et VII de la loi de finances du 28 février 1923.* — C'est à la suite de tous les essais concluants obtenus tant au banc que sur route qu'ont été votés les articles de loi suivants :

ART. 6. — Six mois au plus après la promulgation de la présente loi, les importateurs d'essences de pétrole et autres, pures ou en mélange, destinées à être consommées en France, seront tenus, pour obtenir des licences d'importation, d'acquiescer de l'État, chaque mois, une quantité d'alcool éthylique comptée en volumes à 15 degrés centigrades et à 100 degrés Gay-Lussac, correspondant à un pourcentage minimum de 10 pour 100 en volume de la quantité d'essence par eux dédouanée dans le mois précédent.

La même obligation s'appliquera aux importateurs de benzol, benzines, toluènes, essences de houille pures ou en mélange. Seront cependant exemptés de l'obligation les produits employés à la fabrication des matières colorantes et produits chimiques.

L'alcool cédé aux importateurs visés aux deux paragraphes précédents devra être exclusivement destiné à la force motrice.

Des décrets rendus sur la proposition du Ministre des Finances fixeront les modalités d'application des dispositions ci-dessus, et notamment pour chaque année, et avec un préavis de trois mois, le pourcentage minimum obligatoire d'alcool à acquérir, la formule de dénaturation de cet alcool et le prix de cession des alcools purs ou dénaturés.

Des arrêtés, rendus par les mêmes ministres, pourront fixer la composition des mélanges, leur prix de vente en gros, ou éventuellement l'écart de ce prix avec le prix de gros de l'essence ainsi que les conditions auxquelles ils devront être livrés au public.

Au cas d'infraction aux dispositions ci-dessus, le Ministre du Commerce sera autorisé à suspendre ou à retirer les licences d'importation.

L'article 6 de la loi du 16 décembre 1897 est modifié comme suit :

« Les industriels qui dénaturent l'alcool ou qui font usage de l'alcool dénaturé pour les besoins de leur industrie doivent être pourvus d'une autorisation personnelle donnée par l'Administration des Contributions indirectes. Cette autorisation peut toujours être retirée, en cas d'abus, par une décision du Ministre des Finances.

» Ils sont tenus d'inscrire leurs opérations, ainsi que leurs réceptions et livraisons, au moment où ils y procèdent, sur un registre qui reste à la disposition du Service des Contributions indirectes. Les employés supérieurs de cette Administration ont, en outre, le droit d'examiner leurs livres de commerce.

» Dans les industries où, au cours de manipulations, l'alcool disparaît ou est transformé, les intéressés peuvent être affranchis de la tenue du registre prévu au paragraphe précédent, mais prennent l'engagement de supporter les

frais d'une surveillance permanente pendant la durée de leur fabrication.

» Toute personne qui veut se livrer au commerce des alcools dénaturés doit en faire la déclaration au Service des Contributions indirectes.

» A l'exception des alcools simplement additionnés de la principale substance dénaturante (alcools méthylés), les alcools dénaturés libérés de taxe de statistique et les produits achevés préparés avec ces alcools méthylés circulent librement. »

ART. 7. — La surtaxe temporaire instituée par la loi du 9 juillet 1921 sur les importations d'huiles et essences de pétrole et réduite à 5<sup>fr</sup> par décret du 25 septembre 1922, continuera d'être perçue et son produit sera affecté, à partir de la mise en vigueur des dispositions de l'article précédent, à un abaissement correspondant du prix de cession de l'alcool destiné à la force motrice.

Le produit de cette surtaxe sera imputé au compte du Service des alcools.

*Remarque.* — Au point de vue financier, on a reproché au carburant national d'entraîner pour les contribuables une charge supplémentaire s'il est vendu à un prix inférieur à celui de l'essence. L'essence et l'alcool coûtant respectivement à l'État 110<sup>fr</sup> et 165<sup>fr</sup> l'hectolitre; le prix de revient du carburant national est donc de 115<sup>fr</sup>, 50 l'hectolitre dans le cas du mélange 90-10.

De plus, comme le pouvoir calorifique de l'alcool est 1,6 fois plus faible que celui de l'essence, il faut, pour que la calorie revienne au même prix au consommateur, que le carburant soit vendu 105<sup>fr</sup>, 90 et même 100<sup>fr</sup> l'hectolitre si l'on veut encore accorder une prime à l'acheteur pour l'engager à changer ses habitudes, soit une perte globale apparente de 100 millions de francs pour l'État.

Deux sortes de recettes sont destinées à couvrir ce déficit :

1° La surtaxe temporaire instituée par la loi du 9 juillet 1921 et qui, d'après l'article VII de la loi du 28 février 1923, est affectée à un abaissement correspondant du prix de cession de l'alcool destiné à la force motrice. Cette recette est de l'ordre de 60 millions.

2° Les bénéfices réalisés par le Service des alcools (environ 20 millions) sur la cession aux industriels qui paient l'alcool plus cher qu'il ne coûte (il est vendu 255<sup>fr</sup> à la vinaigrerie).

3° La majoration de 1<sup>fr</sup> par hectolitre sur le droit de circulation des vins (art. VIII de la loi du 28 février 1923).

*Arrêté du 31 mai 1923.* — Cet arrêté fixe la composition des mélanges alcool-essence ainsi que les conditions auxquelles ces mélanges devront satisfaire et celles dans lesquelles ils devront être livrés au public.

1° L'alcool destiné à la force motrice doit, après dénaturation spéciale, être mélangé à des hydrocarbures dans une proportion volumétrique qui ne soit pas inférieure à 30<sup>vol</sup> d'hydrocarbures pour 100<sup>vol</sup> d'alcool éthylique, ce dernier étant évalué en alcool à 100° Gay-Lussac à 15° C.

2° Les mélanges ainsi obtenus ne peuvent être mis en vente ou vendus au public que s'ils satisfont aux conditions ci-après :

Les hydrocarbures mélangés à l'alcool doivent être soit des benzols ou homologues, soit des essences de pétrole. Ces hydrocarbures doivent être de qualité équivalente à celle des hydrocarbures employés isolément dans les moteurs d'automobiles et leur volatilité (tension de vapeur à 15° C.) doit être au moins égale à celle de l'alcool pur.

La proportion volumétrique d'alcool dans le mélange, évalué en alcool à 100° G.-L. à 15° C., ne doit pas être inférieure à 95<sup>vol</sup> ni supérieure à 105<sup>vol</sup> pour 100<sup>vol</sup> d'hydrocarbures.

La qualité de l'hydrocarbure et le degré de déshydratation

de l'alcool doivent être suffisants pour que, après addition de 1 pour 100 d'eau en volume, le mélange refroidi dans la glace fondante pendant 30 minutes au minimum et amené ainsi à une température inférieure à 1° C. reste limpide et homogène.

Le mélange doit être limpide et ne contenir aucune impureté susceptible d'attaquer les moteurs usuels soit à froid, soit à chaud.

3° Les indications de l'article 2 doivent être reproduites sur tous les récipients contenant les carburants à base d'alcool mis en vente ou vendus au Public et sur tous les appareils distributeurs servant à la livraison directe de ces produits aux consommateurs.

Seuls les produits répondant aux conditions fixées à l'article 2 pourront être mis en vente ou vendus au Public sous la dénomination de « carburant national ».

C'est sous l'impulsion du Comité scientifique du Carburant national qui a groupé autour de lui tous les grands laboratoires de France qu'ont été exécutés les travaux entrepris pour élucider les problèmes soulevés par la question du Carburant National.

#### Le Carburant National à l'étranger.

*Allemagne.* — L'Allemagne envisage avec confiance la possibilité de remplacer les hydrocarbures qu'elle importe par des produits tirés de la houille et du lignite, soit par distillation à basse pression, soit par transformation au moyen du procédé Bergius des huiles de goudron et des résidus de distillation.

L'usine d'essai montée à Mannheim par le « Consortium für Kohlenchemie » compte pouvoir produire 5000 tonnes par an d'huiles légères par application du procédé Bergius.

D'autre part, la « Tetralin Gesellschaft » réalise l'hydro-

génération de la naphthaline, matière première de prix peu élevé. Celle-ci est d'abord débarrassée des produits sulfurés qu'elle renferme et qui constituent des poisons pour les cata-

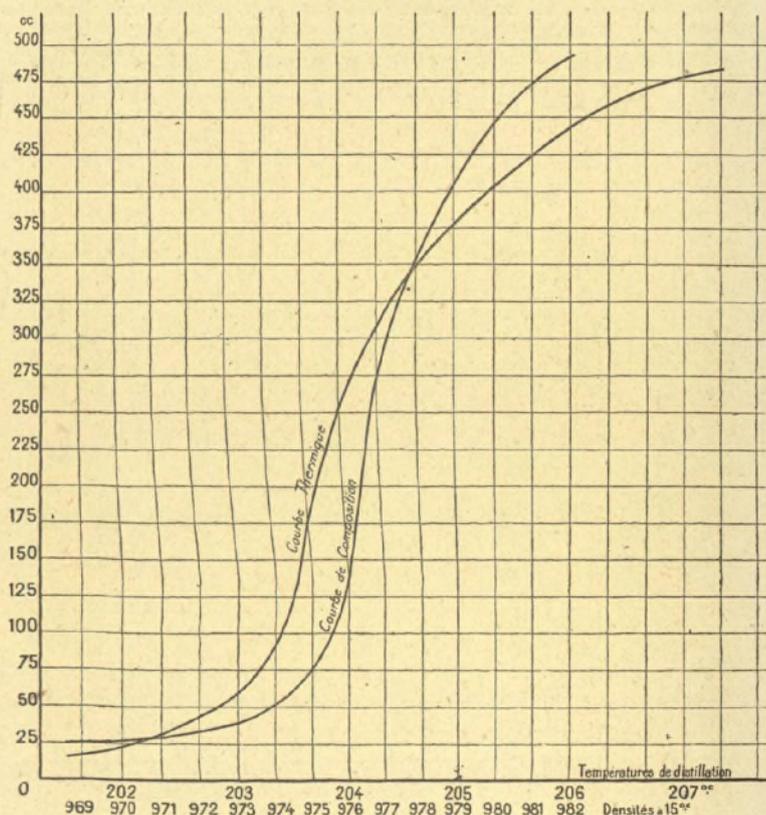


Fig. 61.

lyseurs tels que le nickel : la naphthaline est fondue, puis amenée à 180°, puis agitée avec un mélange de terre d'infusoires et de métaux à bas point de fusion, sodium ou potassium.

L'hydrogénation est réalisée par application des méthodes de Sabatier et Senderens. La naphthaline liquide est amenée dans un autoclave. Elle y est mélangée à du nickel divisé qui, par agitation, est maintenu en suspension. On opère à 180° sous une pression de 20<sup>kg</sup> d'hydrogène.

On obtient ainsi la tétrahydronaphtaline et, si l'on poursuit l'hydrogénation, on parvient à la décahydronaphtaline. L'usine de Roleben, près d'Anhalt, est équipée pour produire 120 tonnes d'hydrures de naphthaline par jour (1).

Le produit vendu sous le nom de « tétraline » est un mélange des deux hydrures.

La tétraline a pour poids spécifique, à 15°, 0,9776; son pouvoir calorifique est de 11 600; les courbes thermique et de composition sont données figure 61.

Dans les moteurs à explosion ordinaires, la tétraline ne peut être employée seule. Par contre, différents mélanges avec du benzol et de l'alcool ont donné de bons résultats. Un mélange (le tétralet benzol) de 50 pour 100 de benzol, de 25 pour 100 de tétraline et de 25 pour 100 d'alcool, a donné toute satisfaction dans de longues randonnées d'automobiles.

*Angleterre.* — Pour obtenir un carburant national, l'Angleterre pourrait s'adresser soit à l'alcool que ses colonies sont ou seraient à même de lui fournir par le développement de la culture de certaines céréales manioc et maïs, soit au procédé Bergius pour convertir en hydrocarbures une partie de sa production en charbon.

*Belgique.* — Le carburant national ne pourra pas être l'alcool puisque la Belgique importe les  $\frac{4}{5}$  des céréales nécessaires à son alimentation, ni le benzol dont la production est insuffisante et ne pourra être développée davantage.

---

(1) CH. LORMAND, *Les hydrures de naphthaline et leurs emplois* (*Chimie et Industrie*, mai 1923, p. 602).

D'après M. Connerade, la seule solution possible doit être recherchée dans la combinaison de deux industries récentes : l'hydrogénation des huiles lourdes et la distillation des charbons à basse température.

*États-Unis.* — D'après le contre-amiral Philip Dumas, les gisements de schistes bitumineux de l'Amérique du Nord sont assez importants, pour que la distillation de ces schistes, à raison de 700 millions de tonnes par an, fournisse encore pendant des siècles les 60 millions de tonnes d'hydrocarbures que produisent annuellement les États-Unis.

FIN.

## LISTE DES TABLEAUX.

---

	Pages.
TABLEAU I. — Densités et coefficients de dilatation de divers combustibles liquides.....	18
TABLEAU II. — Correction à apporter aux indications du viscosimètre Engler lorsqu'on fait varier le volume initial.....	34
TABLEAU III. — Correspondance entre les indications des divers viscosimètres.....	41
TABLEAU IV. — Influence de la pression sur la viscosité..	47
TABLEAU V. — Indices de réfraction. Réfractions spécifiques et réfractions moléculaires de divers liquides....	63
TABLEAU VI. — Constantes de Verdet (polarisation rotatoire magnétique) pour divers carbures.....	75
TABLEAU VII. — Tension de vapeur de quelques liquides..	85
TABLEAU VIII. — Température d'ébullition de quelques substances sous la pression normale.....	87
TABLEAU IX. — Tension de vapeur à différentes températures des mélanges alcool-éther.....	92
TABLEAU X. — Chaleur spécifique de divers carbures....	105
TABLEAU XI. — Chaleur latente de vaporisation de quelques combustibles liquides.....	109
TABLEAU XII. — Pouvoirs calorifiques de divers corps..	132
TABLEAU XIII. — Influence de la richesse d'un mélange combustible sur la dissociation.....	144
TABLEAU XIV. — Influence de la richesse d'un mélange sur la température et la pression de combustion en vase clos.....	146

	Pages.
TABLEAU XV. — Températures d'inflammation de divers mélanges alcool, oxygène et azote.....	157
TABLEAU XVI. — Températures d'inflammation de divers mélanges éther, oxygène et azote.....	157
TABLEAU XVII. — Températures d'inflammation de divers mélanges pentane, oxygène et azote.....	158
TABLEAU XVIII. — Températures d'inflammation de divers mélanges alcool, benzène et air.....	158
TABLEAU XIX. — Températures d'inflammation de divers mélanges alcool, éther et air.....	159
TABLEAU XX. — Retard à l'inflammation pour divers mélanges d'air et de méthane.....	162
TABLEAU XXI. — Limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles.....	165
TABLEAU XXII. — Influence de la température sur les limites d'inflammabilité des mélanges air-essence ou air-alcool.....	166
TABLEAU XXIII. — Limites d'inflammabilité à diverses températures des mélanges air, essence, alcool.....	167
TABLEAU XXIV. — Limites d'inflammabilité à diverses températures d'un mélange ternaire (alcool, essence, éther) en présence de l'air.....	168
TABLEAU XXV. — Vitesse de propagation de l'onde explosive dans le cas des mélanges d'oxygène et d'azote avec certaines vapeurs combustibles.....	186
TABLEAU XXVI. — Composition chimique de quelques combustibles solides.....	196
TABLEAU XXVII. — Caractéristiques commerciales des produits issus de Péchelbronn.....	208
TABLEAU XXVIII. — Chute de température produite par la vaporisation de diverses essences.....	215
TABLEAU XXIX. — Température critique avec l'aniline des principaux constituants des essences.....	229
TABLEAU XXX. — Intervalles de distillation à prendre pour l'analyse complète d'une essence.....	233

	Pages.
TABLEAU XXXI. — Application de la méthode des températures critiques de dissolution à une essence de Perse (détermination des carbures benzéniques).....	235
TABLEAU XXXII. — Détermination des carbures cycliques saturés.....	237
TABLEAU XXXIII. — Composition chimique de quelques essences.....	239
TABLEAU XXXIV. — Influence de la volatilité d'une essence sur le rendement du moteur.....	245
TABLEAU XXXV. — Caractéristiques physico-chimiques de quelques essences.....	247
TABLEAU XXXVI. — Compression à laquelle commence à se produire la détonation pour divers combustibles liquides.....	248
TABLEAU XXXVII. — Coefficient de dilatation de divers produits pétrolifères.....	257
TABLEAU XXXVIII. — Pouvoir calorifique à volume constant de diverses fractions d'un pétrole de Campina.	259
TABLEAU XXXIX. — Chaleur spécifique de quelques pétroles bruts.....	259
TABLEAU XL. — Point d'inflammabilité de diverses fractions d'un pétrole de Campina.....	263
TABLEAU XLI. — Constante capillaire des diverses fractions d'un pétrole de Campina.....	264
TABLEAU XLII. — Pouvoir rotatoire des diverses fractions d'un pétrole de Pechelbronn.....	265
TABLEAU XLIII. — Différences de solubilité présentées par les pétroles américains et russes dans un mélange de chloroforme et d'alcool.....	270
TABLEAU XLIV. — Différences de solubilité présentées par un pétrole brut et un mélange de produits raffinés et de résidus dans un mélange de chloroforme et d'alcool..	271
TABLEAU XLV. — Teneurs de divers pétroles bruts en essence, pétrole lampant, huile de graissage, etc.....	273

	Pages.
TABLEAU XLVI. — Conditions de recette imposées par la Marine française à divers produits pétrolifères.....	280
TABLEAU XLVII. — Comparaison des indices de brome et d'iode.....	298
TABLEAU XLVIII. — Caractéristiques commerciales des benzols.....	299
TABLEAU XLIX. — Caractéristiques commerciales des produits issus des schistes bitumineux d'Autun.....	309
TABLEAU L. — Caractéristiques auxquelles doit satisfaire une huile de lignite ou de schiste pour être employée sur moteur Diesel.....	310
TABLEAU LI. — Action de l'eau sur les mélanges alcool et benzène.....	316
TABLEAU LII. — Action de l'eau sur les mélanges alcool-hexane.....	317
TABLEAU LIII. — Quantité de tiers solvant qu'il faut ajouter à 100 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> de divers mélanges d'alcool et d'essence pour obtenir une solution stable à 0° et à -15°.....	320
TABLEAU LIV. — Hygroscopicité des mélanges essence-alcool.....	332
TABLEAU LV. — Caractéristiques physico-chimiques de l'alcogas.....	338
TABLEAU LVI. — Résultats obtenus au banc avec divers mélanges essence-alcool.....	340
TABLEAU LVII. — Résultats obtenus au banc avec divers mélanges pétrole-alcool.....	342

## TABLE DES FIGURES.

---

	Pages.
Fig. 1. — Balance densimétrique (modèle Collot).....	11
Fig. 2. — Balance densimétrique de Chéneveau.....	14
Fig. 3. — Densimètre.....	15
Fig. 4. — Viscosimètre absolu.....	24
Fig. 5. — Viscosimètre Baume-Vigneron.....	27
Fig. 6. — Appareil pour les températures supérieures à 200°.....	30
Fig. 7. — Viscosimètre Engler.....	32
Fig. 8. — Relation entre la fluidité absolue et la fluidité Barbey.....	35
Fig. 9. — Ixomètre Barbey.....	37
Fig. 10. — Correspondance entre les indications des divers viscosimètres.....	40
Fig. 11. — Viscosimètre de Nicolardot et Baume pour basses températures.....	43
Fig. 12. — Coupe du réfractomètre de Féry.....	50
Fig. 13. — Vue générale du réfractomètre de Féry.....	52
Fig. 14. — Marche des rayons lumineux dans le réfrac- tomètre d'Abbe.....	57
Fig. 15. — Réfractomètre d'Abbe à lecture directe.....	61
Fig. 16. — Saccharimètre de Soleil.....	71
Fig. 17. — Dispositif utilisé dans la mesure des pouvoirs rotatoires magnétiques.....	73
Fig. 18. — Position des bandes d'absorption dans l'infra- rouge pour divers carbures.....	81

	Pages.
Fig. 19. — Courbes des tensions de vapeur et des températures d'ébullition pour les mélanges binaires formés de deux constituants appartenant à une même série homologue.....	90
Fig. 20. — Les deux constituants n'appartiennent pas à une même série homologue (1 <sup>er</sup> cas).....	91
Fig. 21. — Id. (2 <sup>e</sup> cas).....	92
Fig. 22. — Id. (3 <sup>e</sup> cas).....	93
Fig. 23. — Tensions de vapeur de l'essence à différentes températures pour diverses valeurs du rapport du volume de la vapeur au volume du liquide.....	98
Fig. 24. — Courbes de comparaison de deux modes de distillation.....	100
Fig. 25. — Courbe thermique.....	101
Fig. 26. — Courbe de composition.....	101
Fig. 27. — Courbe d'origine.....	102
Fig. 28. — Appareil de Luynes Bordas.....	103
Fig. 29. — Bombe calorimétrique de P. Malher.....	122
Fig. 30. — Coupe de la bombe de P. Malher.....	122
Fig. 31. — Bombe calorimétrique de Féry.....	129
Fig. 32. — 1 <sup>o</sup> Courbes des températures et des pressions de combustion en fonction de la richesse du mélange gazeux; 2 <sup>o</sup> Courbes faisant connaître la composition du mélange après réaction.....	145
Fig. 33. — Appareil servant à la mesure piezo-électrique des pressions d'explosion.....	151
Fig. 34. — Appareil de Falk.....	156
Fig. 35. — Retard à l'inflammation.....	160
Fig. 36. — Retards à l'inflammation dans le cas du benzène et du toluène.....	161
Fig. 37. — Appareil servant à la mesure des limites d'inflammabilité des vapeurs saturantes.....	169

TABLE DES FIGURES.

357

	Pages.
Fig. 38. — Limites d'inflammabilité relatives à diverses essences.....	173
Fig. 39. — Appareil Granier.....	176
Fig. 40. — Appareil Luchaire.....	179
Fig. 41. — Coupe de l'anticlinal de Ponta.....	201
Fig. 42. — Distribution des principaux gisements de pétrole connus à la surface du globe.....	204
Fig. 43. — Grandes lignes de la structure géologique du globe en rapport avec la distribution des gisements de pétrole.....	205
Fig. 44. — Appareil employé par le contrôle de l'Aviation pour l'essai de distillation des essences.....	212
Fig. 45. — Courbes d'origine relatives à deux essences de Bornéo.....	213
Fig. 46. — Courbe des températures de trouble du mélange aniline-cyclohexane en fonction de la concentration....	221
Fig. 47. — Dispositif pour la détermination en tubes scellés de la température critique de dissolution.....	223
Fig. 48. — Températures critiques de dissolution dans l'aniline de divers carbures acycliques saturés.....	234
Fig. 49. — Appareil pour la détermination de la teneur en soufre des essences.....	242
Fig. 50. — Courbe des puissances en fonction du nombre de tours obtenus sur un moteur Lorraine avec des essences de différentes origines.....	246
Fig. 51. — Courbe de variation du coefficient de dilatation des produits pétrolifères en fonction de la densité.....	256
Fig. 52. — Courbes donnant la fluidité Barbey en fonction de la température pour divers produits pétrolifères.....	258
Fig. 53. — Diagramme entropique du pétrole.....	261
Fig. 54. — Courbes de solubilité dans le mélange chloro-	

	Pages.
formo-alcoolique des distillats des pétroles américains et russes.....	271
Fig. 55. — Appareil d'Engler-Holde pour le dosage de la paraffine.....	275
Fig. 56. — Solubilité de divers hydrocarbures dans l'alcool à 95 pour 100.....	318
Fig. 57. — Températures de trouble de quelques mélanges essence-alcool en présence de divers tiers solvants.....	324
Fig. 58. — Mélanges essence-alcool : variation du volume de la couche inférieure en fonction du volume d'eau ajouté.....	334
Fig. 59. — Mélange essence-alcool dénaturé : variation du volume de la couche inférieure en fonction du volume d'eau ajouté.....	335
Fig. 60. — Puissances obtenues à diverses altitudes avec l'alcogas.....	339

TABLE DES AUTEURS.

---

- |                      |                     |                     |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| Abbe, 50, 51.        | Braun, 152.         | Detru (J.), 319.    |
| Albrecht, 267.       | Breitenlohner, 284. | Dixmier, 332.       |
| André, 240           | Brochet (André),    | Dixon (H.-B.), 91,  |
| Ariès, 110.          | 319.                | 155, 156, 157,      |
| Aubert (Marius),     | Brown, 91.          | 162, 181, 182,      |
| 332.                 | Burton, 284.        | 185, 317.           |
| Barbey, 34.          | Chavanne, 216,      | Duhem, 94.          |
| Baume (Georges),     | 230, 232, 233.      | Dumançois, 340.     |
| 27, 36, 43, 314,     | Charitschkoff, 273. | Dupouy, 22, 36.     |
| 323.                 | Chéneveau, 14.      | Engler, 31, 195,    |
| Bearce, 255.         | Chercheffsky, 33,   | 198, 265, 274,      |
| Bergius, 193, 289,   | 211, 263, 268,      | 277.                |
| 290, 346.            | 269, 271.           | Erckmann, 323.      |
| Berthelot (M.), 127, | Clapeyron, 108.     | Falk, 156.          |
| 128, 146, 148,       | Clerc (L.-P.), 216. | Féry (Ch.), 50,     |
| 150, 184, 185,       | Cloez, 193.         | 128.                |
| 191, 240, 277,       | Coblentz (W.), 80,  | Franck, 226.        |
| 286, 289, 290,       | 81.                 | Friedel, 306.       |
| 307.                 | Cotton (A.), 78.    | Gaudouin (Fran-     |
| Bertrand (Joseph),   | Coutant, 332.       | çois), 46.          |
| 84, 86, 113.         | Crafts, 306.        | Gautier (Armand),   |
| Bertrand (Léon),     | Craig, 199, 200.    | 193, 194.           |
| 189, 203.            | Craven (E.-C.),     | Gibbs, 95.          |
| Biot, 67.            | 318.                | Gladstone, 62.      |
| Bordas (F.), 103.    | Darmois, 65.        | Goldstein, 104.     |
| Boudouard, 164,      | Dean (E.-W.), 294,  | Granier, 175.       |
| 166.                 | 297.                | Grumbach (A.),      |
| Boussu (R.-G.),      | Delépine, 127.      | 169, 175.           |
| 165, 168.            | Demichel, 13.       | Guinot (H.), 326,   |
| Boutier (D.), 319.   | Denier, 40, 259.    | 327.                |
| Bouvier (M.), 200,   | Desmarets, 284.     | Guiselin, 102, 332. |
| 300.                 |                     |                     |

- |                     |                       |                      |
|---------------------|-----------------------|----------------------|
| Hall, 284.          | Mailhe (A.), 201.     | 286, 288, 290,       |
| Halphen, 269, 271.  | 284, 288, 291,        | 347.                 |
| Hanus, 294.         | 293.                  | Saybold, 34.         |
| Henri (Victor), 80, | Malher, 121.          | Schwens (F.), 133.   |
| 81, 82.             | Mallard, 154, 160.    | Senderens, 192, 347. |
| Hill (H.-H.), 294,  | Marcusson, 266.       | Sillemann, 284.      |
| 297.                | Mariller (C.), 323,   | Simon (L.-J.), 216,  |
| Hofmann, 307.       | 329, 332.             | 230, 232, 233.       |
| Holde, 274, 276.    | Matignon, 240, 307.   | Soleil, 69.          |
| Hyde (J.-H.), 46.   | Mouton, 78.           | Spilker, 304, 306.   |
| Ipatieff, 289.      | Mrazec, 197, 198.     | Stepanoff, 264.      |
| Jacob, 97.          | Neumann, 274, 276.    | Taffanel, 161.       |
| Jouguet, 154.       | Nicolardot, 36, 43,   | Thomsen, 133.        |
| Jungfleisch, 191.   | 323.                  | Thomson (J.-J.),     |
| Kerr, 77.           | Ormandy (W.-R.),      | 150.                 |
| Keys, 150.          | 318.                  | Thorpe, 46.          |
| Konovalow, 95.      | Peffter, 255, 259.    | Tizard, 133, 139.    |
| Kopp, 121.          | Pictet, 199, 200, 300 | Tramerye (de La),    |
| Kraemer, 199, 306.  | Poiseuille, 20.       | 203.                 |
| Landolt, 69.        | Post, 274, 276.       | Trouton, 109.        |
| Laurent, 195.       | Potonié, 196, 197.    | Urbain (E.), 324,    |
| Le Chatelier, 106.  | Predescu, 255, 259,   | 325.                 |
| 154, 160, 163,      | 263, 264.             | Urbain (R.), 324,    |
| 164, 166, 181,      | Pye, 133, 139.        | 325.                 |
| 184, 187.           | Rakussin, 266.        | Van Ruymbeke,        |
| Lecomte, 81.        | Redwood, 34.          | 329.                 |
| Le Floch, 161.      | Regnault, 88, 110.    | Van't Hoff, 137,     |
| Lehfeldt, 94.       | Renault (B.), 196.    | 155.                 |
| Lenders, 303.       | Rey (Jean), 97, 114,  | Verdet, 73, 74.      |
| Lorentz, 62.        | 260, 262, 263, 264.   | Vieille, 146, 148,   |
| Loriette (P.), 330, | Ricardo, 250.         | 149, 150, 184.       |
| 331.                | Riche, 269, 271,      | Vigneron (H.), 27,   |
| Lormand (Ch.), 348. | 272.                  | 323.                 |
| Luchaire, 178.      | Rodger, 46.           | Wadsworth, 259.      |
| Luynes, 103.        | Rothen (A.), 319.     | Young, 94, 326,      |
| Mabery, 104, 190.   | Routala, 226.         | 328.                 |
| Mahoux, 215.        | Sabatier, 192, 284,   |                      |

## TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.

---

A.		Pages.
ABBE (Réfractomètre).....		57
ABSORPTION (Coefficient, indice, spectre d').....		79
— dans l'infrarouge.....		79
— dans l'ultraviolet.....		81
ALCOOL. Son importance au point de vue du carburant national.....		315
Déshydratation : procédé Urbain.....		324
Procédé Guinot.....		325
Procédé Mariller et van Ruymbeke.....		329
Procédé Lorient.....		330
Hygroscopicité des mélanges essence-alcool.....		331
Stabilité de ces mélanges.....		332
ASPHALTE dans les pétroles bruts.....		275
B.		
BALANCE DENSIMÉTRIQUE.....	II,	14
BARBEY (Ixomètre).....		36
BAUME-VIGNERON (Viscosimètre).....		26
BENZOLS. Caractéristiques commerciales.....		299
Essai de distillation.....		302
Dosage des homologues supérieurs.....		304
Recherche des impuretés.....		306
BERGIUS. Hydrogénation sous pression.....		289
BIRÉFRINGENCE électrique.....		76
— magnétique.....		78
BITUMINISATION.....		196
BOMBE CALORIMÉTRIQUE : Malher.....		122
— Féry.....		128

	Pages.
CALORIE.....	116
CAPILLARITÉ.....	47
Constante capillaire.....	48
— des pétroles.....	264
CATALYSE par le chlorure d'aluminium.....	286
— par catalyseurs métalliques (Sabatier).....	288
Transformation des huiles végétales et animales en pétrole (Mailhe).....	290
CARBURANT NATIONAL.....	313
CHALEUR D'ÉCHAUFFEMENT DES GAZ.....	106
CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION.....	108, 109
— de quelques carbures.....	110
— des essences.....	215
— des pétroles.....	260
CHALEUR SPÉCIFIQUE moyenne.....	104
— vraie.....	104
— des carbures cycliques saturés.....	104
— de quelques substances.....	105
Rapport des chaleurs spécifiques pour diverses subs- tances.....	107
CHENEVEAU (Balance).....	14
COEFFICIENT de dilatation, de viscosité, d'absorption (Voir Dilatation, Viscosité, Absorption).	
COMBUSTION. Mélanges gazeux.....	136
Propagation.....	181
CONDITIONS DE RECETTE des essences employées par l'Aéronautique française.....	251
— des produits pétrolifères utilisés par la Marine fran- çaise.....	280
CONGÉLATION. Point de congélation.....	42
CONSTANTE. Constante d'équilibre.....	137
COURBES thermiques.....	100
— de composition.....	102
— d'origine.....	102
CRACKING : Procédé Burton.....	284
— Procédé Hall.....	285
Mécanisme de décomposition.....	285

## TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.

363

	Pages.
Hydrogénation sous pression (Bergius).....	289
Essence de cracking.....	294
CRÉOSOTE. Dosage dans les huiles de lignite.....	310
CYLINDRÉE. Pouvoir calorifique.....	133

## D.

DENSITÉ. Densité absolue, définition.....	5
Détermination des densités.....	7
Densité relative.....	5
Densité de quelques substances.....	18
Densité des pétroles.....	254
DENSIMÈTRE.....	15
DÉTONATION.....	247
Compression à laquelle commence à se produire la détonation pour divers combustibles.....	248
DILATATION (Coefficient de).....	16
Cas des pétroles.....	255
DISPERSION de la réfraction des carbures.....	65
DISTILLATION d'un mélange binaire.....	96
— d'un mélange contenant plus de deux constituants...	97
— des pétroles (appareil Luynes Bordas).....	103
— des essences.....	211
— des benzols.....	302
DISSOCIATION.....	138, 140

## E.

ÉBULLITION. Températures d'ébullition des corps purs....	87
— des mélanges binaires.....	87 à 94
ENGLER (Viscosimètre).....	31
ESSENCES. Pouvoir calorifique.....	211
Essai de distillation.....	211
Chaleur latente de vaporisation.....	215
Analyse chimique.....	218
Analyse sommaire.....	219
Analyse complète.....	231
Hygroscopicité des mélanges essence-alcool.....	331
Stabilité de ces mélanges.....	332

	Pages.
Composition de quelques essences.....	239
Recherche des impuretés.....	240
Dosage du soufre.....	240
Qualités d'une bonne essence.....	263
ESSENCES DE CRACKING. Dosage des carbures non saturés,	
Indice d'iode.....	294
Indice de brome.....	297

## F.

FÉRY : Réfractomètre.....	50
Bombe calorimétrique.....	128
FLACON (Méthode du).....	7
FLUIDITÉ absolue.....	36
— Barbey.....	36

## G.

GOUDRON DE HOUILLE. Huiles.....	308
Origine des constituants.....	300
GRANIER (Appareil).....	175

## I.

INDICE DE RÉFRACTION.....	49
Mesure.....	50
Indice de réfraction de diverses substances.....	63
— Des essences et pétroles.....	263
INDICE D'ABSORPTION.....	79
INDICE D'IODE.....	294
INDICE DE BROME.....	297
INCARBONISATION.....	196
INFLAMMATION (Voir Température d'inflammation).....	154
INFLAMMABILITÉ (Limites d').....	163
Influence de la température.....	165
Influence de la pression.....	166
Cas de plusieurs gaz combustibles.....	167
Cas des vapeurs saturantes.....	169
Point d'inflammabilité.....	175
IXOMÈTRE Barbey.....	36

## J.

	Pages.
JAQUETTE thermostatique.....	28

## L.

LIGNITE (huiles).....	308
Dosage de la créosote.....	310
Dosage de la paraffine.....	311
LUCHAIRE (Appareil).....	178
LUYNES-BORDAS (Appareil).....	103

## M.

MAILHE. Transformation des huiles végétales et animales en pétrole.....	290
MALHER : Bombe calorimétrique.....	122
MASSE SPÉCIFIQUE (Voir Densité absolue).	

## O.

ONDE EXPLOSIVE.....	183
Vitesse de propagation.....	184, 186
ONDE DE RÉTONATION.....	184

## P.

PARAFFINE. Dosage dans les pétroles bruts.....	274
Dosage dans les huiles de lignite.....	311
PÉTROLES. Composition chimique.....	190
Théories sur l'origine inorganique.....	191
— organique.....	195
Roche mère.....	197
Roche magasin.....	197
Sapropel.....	197
Caractéristiques commerciales (Pechelbronn).....	208
Densité.....	254
Coefficient de dilatation.....	255
Viscosité.....	257
Pouvoir calorifique.....	259
Chaleur spécifique.....	259

	Pages.
Chaleur latente de vaporisation.....	260
Pouvoir rotatoire.....	265
Détermination de l'origine d'un pétrole.....	269
Dosage de la paraffine.....	274
Dosage de l'asphalte.....	275
Teneur en impuretés diverses.....	279
PÉTROLIFÈRES (Répartition géologique des gisements.....	202
Répartition dans les divers pays.....	203
Classification des produits.....	203
POINT DE COMBUSTION.....	180
POINT ÉCLAIR.....	175
POINT D'INFLAMMABILITÉ.....	175
Détermination, appareil Granier.....	175
Appareil Luchaire.....	175
POLARISATION rotatoire.....	66
— rotatoire magnétique.....	73
POUVOIR CALORIFIQUE à volume constant.....	115
— à pression constante.....	115
— inférieur.....	116
— industriel.....	116
Relation entre les divers pouvoirs calorifiques.....	116
Variation avec la température.....	120
Détermination.....	121
Pouvoir calorifique à pression constante des carbures d'hydrogène.....	133
— de divers corps.....	132
— de la cylindrée.....	133
— des essences.....	211
— des pétroles.....	259
POUVOIR ROTATOIRE. Mesure.....	69
— de quelques substances.....	75
— des pétroles.....	265
PRESSION D'EXPLOSION.....	146
Mesure (méthode Berthelot).....	146
—(Méthode piézo-électrique).....	150
PRESSION MAXIMA : des liquides purs.....	83
Variation en fonction de la température.....	83
— des mélanges binaires.....	87 à 94
— des mélanges contenant plus de deux constituants..	97

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.

367

	Pages.
Variation des pétroles.....	97
— des essences.....	97

R.

RAIE D'ABSORPTION.....	79
REDWOOD (Viscosimètre).....	34
RÉFRACTION (Indice de).....	49
— spécifique.....	62
— moléculaire.....	63
RÉFRACTOMÈTRE Féry.....	50
— Abbe.....	57
RETARD A L'INFLAMMATION.....	160

S.

SACCHARIMÈTRE.....	69
SAYBOLD (Viscosimètre).....	34
SCHISTE (huiles). Caractéristiques commerciales.....	309
SOLUBILITÉ.....	48
— du pétrole dans divers liquides.....	267
SOUFRE. Dosage dans les combustibles liquides.....	240
SPECTRE D'ABSORPTION.....	79
SULFURE DE CARBONE. Dosage dans les benzols.....	307
SYNTHÈSES PYROGÉNÉES.....	191 à 286

T.

TEMPÉRATURE DE COMBUSTION d'un mélange gazeux....	139
Influence de la richesse du mélange.....	143
TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION (Voir Ébullition).	
TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION.....	217
Méthode des TCD pour l'analyse des essences... 217 à	238
TENSION superficielle.....	47
— maxima des vapeurs (Voir Pression maxima).	
THIOPHÈNE. Dosage dans les benzols.....	307
TÉTRALINE.....	348
THOMSEN (Formule de).....	133
TIERS SOLVANTS (carburant national).....	319
TROUTON (Loi de).....	109

## V.

	Pages.
VAPORISATION (Chaleur latente de).....	108
VERDET : Loi.....	74
— Constante.....	74
VISCOSIMÈTRE absolu.....	21
— relatif Baume-Vigeneron.....	26
— industriel.....	31
— Engler.....	31
— Redwood, Seybold.....	34
Comparaison des indications des divers appareils.....	40
Viscosimètre pour basses températures.....	43
VISCOSITÉ : Coefficient.....	19
— mesure.....	21
Influence de la température et de la pression.....	46
VITESSE DE RÉACTION.....	152

# Les Moteurs CHALÉASSIÈRE

La Société des **MOTEURS CHALÉASSIÈRE**, filiale des Établissements **LEFLAIVE**, de Saint-Etienne a été créée en 1908, pour la construction des moteurs à combustion interne à huile lourde.

Cette Société occupe 10 hectares dont  $\frac{1}{4}$  de surface couverte. Elle dispose pour sa fabrication de l'outillage le plus puissant et le plus précis, et depuis sa fondation elle a fourni de nombreuses installations de machines fixes pour l'industrie et de machines marines, notamment pour sous-marins.

Elle construit deux genres de machines : pour les petites puissances, jusqu'à 100 chevaux, où la simplicité, la facilité de conduite passent avant l'économie de combustible, la Société a créé le type dit simplifié à tête chaude; pour les puissances au-dessus de 100 chevaux, un type normal aussi économique que possible.

Les moteurs du type normal fonctionnent suivant un réglage correspondant à la réalisation d'un cycle spécial d'après lequel la combustion, après une première phase à volume constant, au cours de laquelle la pression dans le cylindre augmente, se continue par une phase à pression constante.

Il est facile de démontrer que, pour une compression donnée et une pression maximum donnée, ce cycle est celui qui fournit le meilleur rendement; en fait, les consommations atteignent 180 à 190 grammes pour les moteurs à quatre temps, 195 à 210 grammes pour les moteurs à deux temps.

Pour les types fixes de 300 à 650 chevaux, les moteurs sont à quatre temps et comportent 2, 3 ou 4 cylindres; à partir de 500 chevaux, la Société construit des moteurs à deux temps comportant 3, 4 ou 6 cylindres suivant les besoins. Ces moteurs sont verticaux, il est construit cependant des moteurs horizontaux à 2 cylindres; la mise en route se fait à l'air comprimé, le départ est instantané; ces moteurs utilisent tous les combustibles liquides: naphtes, mazouts, huiles de goudron, huiles végétales, etc...).

Les machines marines qui vont jusqu'à 500 chevaux sont toutes à deux temps, verticales, 4 ou 6 cylindres; elles sont directement réversibles.

Pour ces machines, on s'est efforcé de réaliser un nombre de tours aussi réduit que celui des machines à vapeur de manière à obtenir un bon rendement de l'hélice.

En fait, ces moteurs sont aussi sûrs que les meilleures machines à vapeur; les manœuvres sont aussi douces et aussi faciles que sur ces dernières.

Parmi ces moteurs, l'un d'une puissance de 1500-1800 chevaux a été fourni à la Société Française **RADIO-ÉLECTRIQUE**, pour la station de Sainte-Assise où il fonctionne depuis huit mois avec une régularité parfaite; une expérience déjà avancée montre qu'ils sont non seulement des machines de secours, mais présentent une endurance leur permettant d'être utilisés d'une façon continue sans aucun arrêt qu'une

visite de quelques heures le dimanche. Un moteur du modèle 500-600 chevaux vient d'être installé avec succès sur le Chalutier de 40 m., le « SATURNE », du Port de Boulogne.

À côté de ces machines importantes qui justifient des complications pouvant nécessiter la conduite par un mécanicien, la Société des **MOTEURS CHALEASSIÈRE** a créé, pour les besoins de la petite industrie, de l'agriculture, de la navigation de plaisance, des barques de pêche, petits remorqueurs, péniches, etc., des moteurs simplifiés pouvant être conduits par n'importe qui.

Ces moteurs, du type dit à tête chaude, sont à deux temps; toute la distribution, à l'exception de l'injection du combustible, est faite par le piston, ce qui supprime toute soupape d'aspiration ou d'échappement, dont le bon fonctionnement exige toujours des soins.

L'injection du combustible réduite à sa plus simple expression est faite par une pompe dont le débit est sous l'influence du régulateur pour les machines fixes, d'un volant à main pour les machines marines.

Ce moteur ne comporte pas de carburateur; il ne comporte pas d'allumage de magnéto, bougie d'allumage, etc., une pièce spéciale de la culasse est chauffée avant la mise en marche pendant quelques minutes, au moyen d'une lampe spéciale à allumage instantané utilisant le même combustible qui est brûlé dans la machine.

Après mise en marche, la lampe spéciale est éteinte, le fonctionnement du moteur suffisant au maintien de la température de la tête chaude.

La mise en route se fait à bras, pour les petites puissances; au moyen de gaz comprimés 10-15 kgs pour les autres. Ces gaz sont prélevés dans le cylindre moteur, pendant la course de détente, au moyen d'une soupape automatique; dès que la pression dans le réservoir de mise en marche est suffisante, la soupape est bloquée et son fonctionnement interrompu. La même soupape sert aussi de soupape d'admission pour la mise en marche.

La machine est réglée de telle façon qu'aucune injection d'eau dans le cylindre n'est nécessaire. Ce moteur s'accommode de tous les combustibles liquides à bon marché tels que: naphthes bruts ou rectifiés, gaz-oil, mazouts, huiles de schistes, huiles de goudron.

Le fonctionnement est également satisfaisant avec de nombreuses huiles végétales, telles que: huiles de palme, d'arachide, de ricin, de coton; il est seulement nécessaire de les réchauffer à 55 ou 60°, ce qui se réalise en utilisant les chaleurs perdues du moteur.

Ce mode de fonctionnement est intéressant pour de nombreuses colonies où les huiles précitées sont très faciles à approvisionner et à des prix bien inférieurs aux autres combustibles liquides.

Les consommations de 250 à 260 grammes par cheval-heure, pour les combustibles genre naphthes, atteignent 300 à 325 grammes pour les huiles végétales.

Il est construit deux séries de machines verticales de ce type, l'une allant de 5 à 30 chevaux, l'autre de 25 à 150 chevaux donnant une gamme suffisante pour répondre à tous les besoins.

Enfin, pour certains cas particuliers (locomobile, pour battages, tracteurs, rouleaux-compresseurs) on a créé un type horizontal qui se monte plus aisément sur un châssis que le moteur vertical.

On ne saurait trop répéter qu'il s'agit ici de moteurs, à la fois de conception et de construction françaises.

LES CHANTIERS ET ATELIERS  
**AUGUSTIN NORMAND**

67, Rue du Perrey -- LE HAVRE

---

La recherche du progrès fut toujours en honneur dans la Maison **Augustin NORMAND**. Il était dans la logique des choses que l'utilisation des **Combustibles Liquides** lui fournit un moyen de se montrer égale toujours à sa réputation.

Dès 1908 elle absorbait la Société Française des Moteurs **DIESEL**. Sa longue expérience (2.000 chevaux construits en moteurs fixes et 11 000 en moteurs marins) lui permet de répondre à toute demande de moteurs **DIESEL** de 100 HP à 3.000 HP.

Dès 1910 elle installait sur le contre-torpilleur « **Cavaller** » la **Chauffe au Mazout**. Le résultat fut tel (3 nœuds de plus que la vitesse de réception) que le système fut adopté pour les bâtiments suivants : « **Bouclier** », « **Francis-Garnier** », « **Enseigne-Gabolde** ». Plusieurs chalutiers construits par les Chantiers **Augustin NORMAND** sont également pourvus de la **Chauffe au Mazout**.

---

---

École Supérieure

---

---

de **PERFECTIONNEMENT INDUSTRIEL**

92, Rue de Clignancourt -- PARIS (18<sup>e</sup>)

---

*L'École de Perfectionnement Industriel* assure l'éducation expérimentale des jeunes ingénieurs par des stages de recherches dans des laboratoires scientifiques, sous la direction permanente et très précise du Directeur d'Études à qui est confié chaque ingénieur-élève.

Le sujet de la recherche peut être pris dans les questions dont l'étude intéresse l'Établissement industriel, auquel appartient l'ingénieur-élève, ce qui lui assure des résultats immédiats utiles. L'École se tient à la disposition des industriels pour étudier les collaborations qu'elle est à même de leur assurer par cette procédure.

SOCIÉTÉ  
DU  
**GAZ DE PARIS**

Société Anonyme au Capital de **100** Millions de Francs

*Siège Social : 6, Rue Condorcet, 6 — PARIS (9<sup>e</sup>)*

---

**SOUS-PRODUITS**

de la fabrication du Gaz et de la distillation du Goudron

~~~~~

**Combustibles liquides :**

**GOUDRON**

**BENZOL**

**BENZINE**

**HUILES LOURDES :**

*pour le Chauffage des Fours  
pour l'Alimentation des Moteurs*

**BRAI LIQUIDE**

---

**S'adresser au SERVICE COMMERCIAL**

**6, Rue Condorcet, PARIS (9<sup>e</sup>)**

Téléphone : TRUDAINE 29-96 — Adresse Télégraphique : SOUPRODOS-PARIS

**COMPAGNIE CONTINENTALE**  
 POUR LA FABRICATION DES  
**COMPTEURS ET AUTRES APPAREILS**

Société Anonyme au Capital de 12.500.000 francs

Siège Social à PARIS, 17, Rue d'Astorg (8<sup>e</sup> Arr<sup>t</sup>)

Téléphone : ÉLYSÉES { 34-65  
 36-59

**ÉLECTRICITÉ**



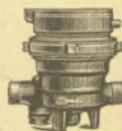
C. A. C. — M. 4  
 Type F.

**GAZ**



Duplex à cuiller  
 Duplex à injecteur  
 Invariables Parisien

**EAU**



Frost-Tavenet  
 Continental

**SUCCURSALES EN FRANCE**

**BORDEAUX**  
 66. Cours Georges-Clemenceau  
**LILLE**, 73 bis, Rue de Wazemmes  
**LYON**, 35, Rue Victorien-Sardou  
**MARSEILLE**, Grand Chemin de Toulon

**SUCCURSALES, ÉTRANGER**

**BRUXELLES**, 53, rue Birmingham  
**LA HAYE**, 120, Falckstraat  
**MILAN**, 41, Via di Quadronna  
**NAPLES**, 90, Via Benedetto Cairoli  
**TURIN**, 27, Via Roma  
**ROME**, 27, Via dei Cerri

**MANUTENTION MÉCANIQUE DU CHARBON ET DU COKE**  
 DANS LES USINES A GAZ

Chargeur de Brouwer, Défouneuse de Brouwer, Entraîneur-Extincteur de Brouwer  
 INSTALLATIONS COMPLÈTES et FOURNITURES de tous APPAREILS d'USINES à GAZ

**CONDENSEURS**  
 EXTRACTEURS " BEALE "  
 Condensateurs Pelouze  
 LAVEURS HOLMÈS

**RÉGULATEURS**  
 COMPTEURS D'USINES  
 COMPTEUR THOMAS  
 Vannes et Robinets  
**GAZOMÈTRES**

**GAZ A L'EAU**  
 Calorimètres " JUNKERS "  
**MANOMÈTRES**  
 Compteurs d'expérience

# SOCIÉTÉ D'ÉCLAIRAGE CHAUFFAGE & FORCE MOTRICE

Société Anonyme au capital de 62.500.000 francs

SIÈGE SOCIAL : 22, rue de Galais. — PARIS

Registre du Commerce Seine 72.528



Huile légère

Huile lourde

Huile déphénolée

Naphtaline pure granulée ou en billes

Brai de gaz

Acide phénique cristallisé 39/40 — Neige 40/41

Tricrésols paille et noir

Orthocrésols 27/29 et 29/30

Métaparacrésols 60/40 et spécial

Sulfate d'Ammoniaque — Vieilles Matières (d'épuration)

Graphite

Mâchefer

Coke de gaz

---

Usines à GENNEVILLIERS (Seine)

# Huile à Gaz

(GAS OIL)

# Huile Combustible

(FUEL OIL)

---

## PECHELBRONN

Société Anonyme d'Exploitations Minières

**S. A. E. M.**

---

Direction Générale  
et Services Commerciaux :

**32, Allée de la Robertsau, 32**

**STRASBOURG**

# LINKÉ

**CHAUFFAGE INDUSTRIEL & DOMESTIQUE**

10-12, Rue de l'Arrivée, 10-12

**:: PARIS (XV<sup>e</sup>) ::**

Tél. : FLEURUS 27-57 — Reg. du Com- 155.008

---

—) TOUTES APPLICATIONS (—  
DES BRULEURS ET APPAREILS

**“ CALEFAX ”**

:: Brevets France et Étranger ::

---

*Pour combustibles solides, liquides et gazeux*

CÉRAMIE

VERRERIE

MÉTALLURGIE

CHAUFFAGE CENTRAL

CHAUDIÈRES

BOULANGERIE

BISCUITERIE

LOCOMOTIVES

MARINE

Devis sur Demande pour

**INSTALLATIONS et TRANSFORMATIONS**

---

---

**RÉFÉRENCES DE PREMIER ORDRE**

# AQUILA FRANCO-ROMÂNĂ

Société Anonyme

POUR L'INDUSTRIE & LE COMMERCE DU PÉTROLE

Capital Social : Lei 200 000 000 entièrement versés

Siège Social à BUCAREST : 11, Strada Alexandru Lahovary

BUREAUX A PARIS : 40, rue des Mathurins

R. C. Seine 123.415

Téléphone LOUVRE 43-84

*Chantiers d'Exploitation.*

Bustenari, Bordeni,  
Moreni, Arbanasi,  
Gropi-Chiciura.

*Raffinerie.* . . . . .

Ploesci

*Fab<sup>on</sup> de caisses et bidons.*

Constantza, Médéa.

*Station d'Exploitation.* .

Constantza-Port.

Essences toutes densités. White-Spirit, Pétrole d'Éclairage,  
Gazoil, Pacura (Mazout), Huiles de Graissage etc...

## SOCIÉTÉ DE MOTEURS A GAZ ET D'INDUSTRIE MÉCANIQUE

Société Anonyme au capital de 12 500 000 fr.

— [ ] —

MOTEURS A HUILES LOURDES  
:-: DIESEL & SEMI-DIESEL :-:

Moteurs à gaz pauvre - Gazogènes

- - Pompes centrifuges - -

Appareils frigorifiques "FIXARY"

Téléphone :

SÉGUR {

{ 36-08  
74-13  
74-14  
74-15

Siège Social. Bureaux, Ateliers

{ 135, rue de la Convention

PARIS (XV<sup>e</sup>)

R. C. 97.759

Télégrammes :

Ottomoteur-Paris

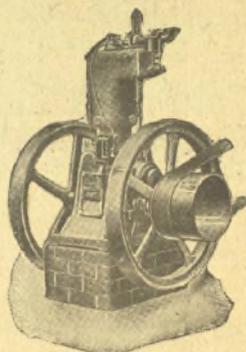
# MOTEUR JAPY

ESSENCE

BENZOL

PÉTROLE

GAZ



Universellement connu par la solidité de sa construction  
et sa faible consommation

R. C. Belfort 107

**BEAUCOURT** (territoire de Belfort) - **PARIS** (3, boulevard Magenta)

## Société Maritime des Pétroles

Société Anonyme au Capital de 10.000.000 de Frs

4, Place de la Concorde, 4 -:- PARIS

Adresse Télégraphique :

MARITIPET-PARIS

©

Téléph.

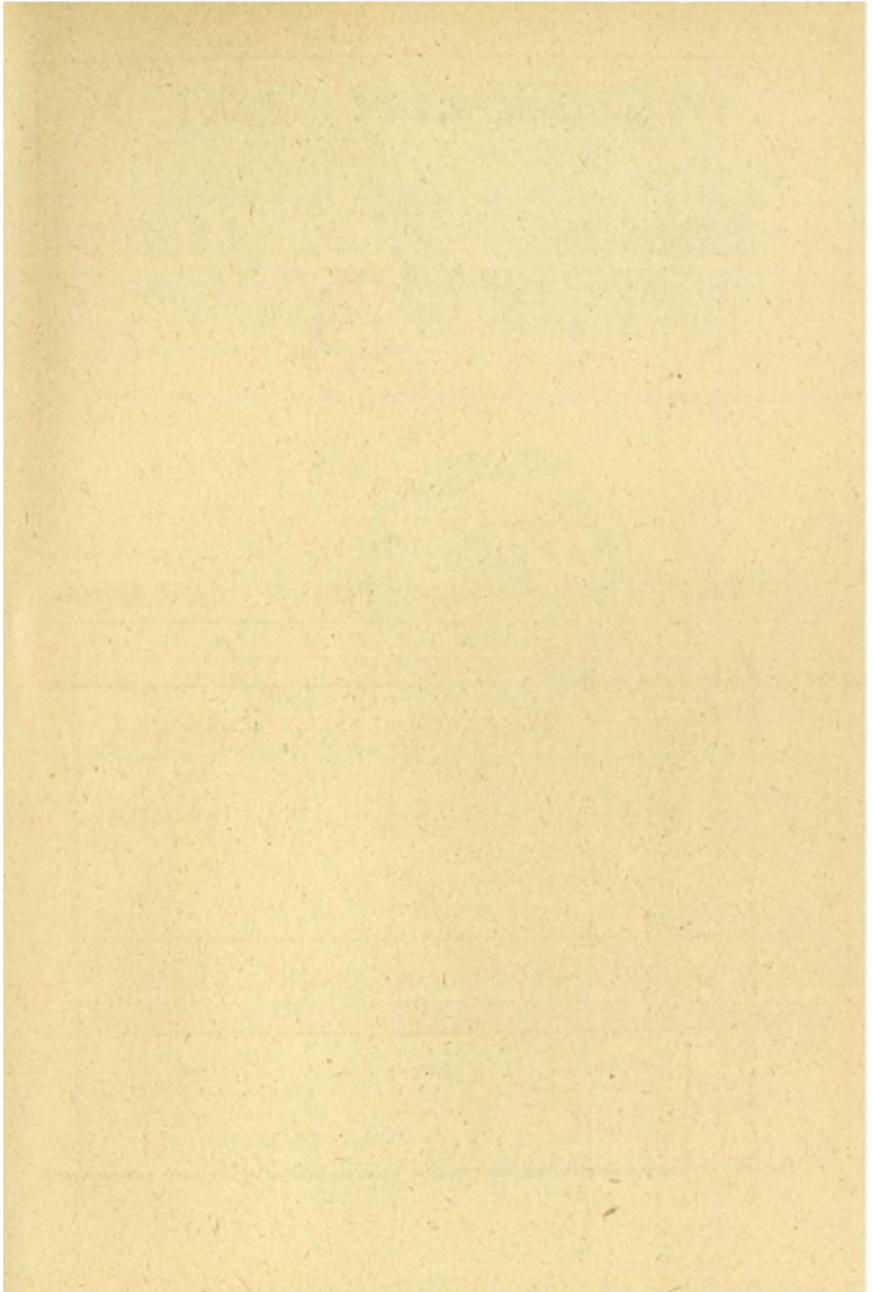
Élysées 62 - 80

— 62 - 81

Inter-Élysées 8

Fuel-Oil (Mazout) - Diesel-Oil - Gas-Oil

*Ravitaillement des navires et livraisons à l'Industrie  
Dépôts principaux à Marseille et Grand-Quevilly  
(Rouen) — Arrangements pour le ravitaillement  
des navires dans les principaux ports du monde.*



15 DÉC. 1941



# LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS & C<sup>IE</sup>

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6<sup>e</sup>)

R. C. Seine 22520 — Téléphone Gobelins 19-32 et 19-55\* — Chèques-postaux 29323

## Extrait du Catalogue Général

Envoi contre chèque ou valeur  
sur Paris. Frais de port en sus.

### Sciences Mathématiques et Physiques

- ANDOYER (H.), Membre de l'Institut et du Bureau des Longitudes, professeur à la Faculté des Sciences de Paris. — *Cours de mécanique céleste*, TOME I. Un volume in-8 raisin de 440 pages, 1923..... 50 fr.
- BALLY (E.). — *Géométrie synthétique des unicursales* de troisième classe et de quatrième ordre. Un volume in-8 carré (225-140) de vi-98 pages, avec 17 figures dans le texte, 1920. ; ..... 6 fr.
- BALLY (Émile). — *Principes et premiers développements de Géométrie générale synthétique moderne*. — Un volume in-8 raisin de 218 pages, avec fig. ; 1912. 20 fr.
- BECQUEREL (Jean), Professeur au Muséum national d'Histoire naturelle, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées. — *Le Principe de la Relativité et le Principe de la Gravitation*. Leçons professées en 1921 et 1922 à l'École Polytechnique et au Muséum d'Histoire naturelle. Un volume in-8 raisin (25-16) de ix-342 pages, avec 21 figures; 1922..... 25 fr.
- BOREL (Émile), Membre de l'Institut. — *Leçons sur les fonctions entières*. Un vol. in-8 (25-16), de ix-161 pages, 2<sup>e</sup> édit. 1921..... 20 fr.
- BORN (Max). — *La théorie de la Relativité d'Einstein et ses bases physiques, Exposé élémentaire* Traduit d'après la seconde édition allemande par F.-A. FIKKELSTEIN (Docteur en Philosophie) et J.-G. VERDIER (Ingénieur des Arts et Manufactures). Un volume in-8 raisin de 339 pages, avec 133 gravures; 1923. .... 25 fr.
- CORPS (Lieutenant-Colonel). — *Les théories de la Relativité dépassent les données de l'expérience*. Un volume in-4 de 43 pages, 1923..... 3 fr. 50
- DAMIENS (A.). Docteur ès Sciences, Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris. — *Les Isotopes*. Préface de J. PERRIN. Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Un volume in-8 (25-16) de 118 pages et 33 figures; 1923..... 12 fr.
- DUCLAUX (J.), Chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur. — *Les Colloïdes*, Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, 2<sup>e</sup> édition mise à jour et augmentée (*Actualités scientifiques*). Un volume in-12 de x-356 pages; 1922..... 10 fr.

- EINSTEIN (Albert). — *La Géométrie et l'Expérience*. Traduction française par Maurice SOLOVINE. Un volume in-8 de 20 pages, avec 2 figures ; 1921..... 3 fr.
- EINSTEIN (Albert). — *La théorie de la Relativité restreinte et généralisée*. Traduction française, par M<sup>lle</sup> J. ROUVIERE, licenciée ès sciences mathématiques, avec une Préface de M. Emile BOREL, Membre de l'Institut. Un volume in-8 écu de xxii-120 pages ; 1921..... 7 fr.
- EINSTEIN (Albert). — *L'Éther et la théorie de la Relativité*. Traduction française par Maurice SOLOVINE. Un volume in-8 carré de 16 pages ; 1921..... 3 fr. 50
- FRANCK (Max), Ancien élève de l'École Polytechnique. — *La loi de Newton est la loi unique. Théorie mécanique de l'Univers*. Un volume in-8 (25-16) de 158 pages ; 1921..... 12 fr. 50
- GALBRUN (H.), Docteur ès sciences, actuaire de la Banque de Paris et des Pays-Bas. — *Introduction à la théorie de la Relativité. Calcul différentiel absolu de géométrie*. Un volume in-8 de x-460 pages, avec figures ; 1923..... 60 fr.
- GALBRUN (H.), Docteur ès Sciences, Actuaire de la Banque de Paris et des Pays-Bas. — *Assurances sur la vie calcul des primes*.
- 1<sup>er</sup> Fascicule du tome III du *Traité du Calcul des Probabilités et de ses applications*, publié par M. Emile BOREL, Membre de l'Institut. Un volume in-8 raisin (25-16) de 310 pages ; 1924..... 35 fr.
- JORDAN (Camille), Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique. — *Cours d'Analyse de l'École Polytechnique*. 3 volumes in-8 (23-14), avec figures, se vendant séparément :
- TOME I. *Calcul différentiel*, 3<sup>e</sup> édition ; 1909..... 34 fr.
- TOME II. *Calcul intégral (Intégrales définies et indéfinies)*, 3<sup>e</sup> éd. ; 1913..... 40 fr.
- TOME III. *Calcul intégral (Équations différentielles)*, 3<sup>e</sup> éd. ; 1915..... 30 fr.
- KRAITCHIK, Ingénieur, docteur ès sciences physiques et mathématiques. — *Théorie des nombres*, avec une préface de M. d'OCAÏNE, Membre de l'Institut. Un vol. in-8 (25-16) de 230 pages, avec Tables ; 1922..... 25 fr.
- INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY. — *La structure de la matière*. Rapport et discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles, du 27 au 31 octobre 1923 publiés par la Commission administrative de l'Institut et M.M. les Secrétaires du Conseil. In-8 (25-16), de xiv-324 pages, avec figures ; 1921..... 30 fr.
- INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY. — *Atomes et Electrons*. Rapports et discussions du Conseil de Physique, tenu à Bruxelles du 1<sup>er</sup> au 6 avril 1921, publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil. Un volume in-8 (25-16) de 274 pages, avec figures ; 1922..... 20 fr.
- JANS (C. de), Docteur en sciences physiques et mathématiques. *Sur le mouvement d'une particule matérielle dans un champ de gravitation à symétrie sphérique*. Un volume (25,5-17) de 98 pages ; 1923..... 6 fr.
- JULIA (Gaston), Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. — *Leçons sur les Fonctions uniformes a point singulier essentiel isolé*, professées au Collège de France, rédigées par P. FLAMANT, Agrégé-préparateur à l'École normale supérieure. Un volume in-8 raisin (25-16), de 152 pages ; 1923..... 15 fr.
- LECORNU (Léon), Membre de l'Institut, Inspecteur général des Mines. — *Cours de Mécanique, professé à l'École Polytechnique*. 3 Volumes in-8 (25-16) se vendant séparément.
- TOME I : Volume de vii-536 pages, avec 281 figures ; 1914..... 36 fr.
- TOME II : Volume de vi-538 pages, avec 110 figures ; 1915..... 36 fr.
- TOME III : Volume de vi-570 pages, avec 211 figures ; 1918..... 40 fr.
- LANGEVIN (P.) et de BROGLIE (M.). — *La Théorie du Rayonnement et les Quanta*. Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911, sous les auspices de E. SOLVAY. In-8 (25-16) de vi-461 p., avec 21 fig. ; 1912. 30 fr.

- MALET (Henri)**, Ingénieur des Ponts et Chaussées. — *Etude géométrique des transformations birationnelles et des courbes planes*. Un volume in-8 (25-16 de VIII-262 pages; 1921..... 32 fr.
- MARAIIS (Henri)**, Ancien Élève de l'École Normale supérieure. — *Introduction géométrique à l'Etude de la Relativité*. Un volume in-8 (25-16) de 192 pages et 22 fig.; 1923..... 15 fr.
- MONGE (Gaspard)**, — *Géométrie descriptive*. Augmentée d'une théorie des ombres et de la perspective, extraite des papiers de l'auteur par *Barnabé Brisson* (*Collection des Maîtres de la Pensée scientifique*). Deux volumes in-16 de 144 pages, avec 37 fig. et de 138 pages se vendant ensemble, 1923..... 6 fr.
- MOUREU (Ch.)**, Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine. Professeur au Collège de France. — *Notions fondamentales de Chimie organique*. 7<sup>e</sup> édition revue et considérablement augmentée. In-8 (23-14) de VIII-552 pages; 1921..... 25 fr.
- NIELSEN (Niils)**, Professeur à l'Université de Copenhague. Membre de l'Académie des Sciences de Danemark. — *Traité élémentaire des nombres de Bernoulli*. Un vol. in-8 de 398 pages; 1923..... 50 fr.
- OCAGNE (Maurice d')**, Membre de l'Institut, Inspecteur général des Ponts et Chaussées, Professeur à l'École Polytechnique. — *Traité de Nomographie. Étude générale de la représentation graphique cotée des équations à un nombre quelconque de variables applications pratiques*. 2<sup>e</sup> édition entièrement refondue, avec de nombreux compléments. Un volume grand in-8 (25-16) de XXIV-484 pages; 1921..... 50 fr.
- OCAGNE (Lieutenant-colonel d')**, Chef de la section de nomographie, Professeur à l'École Polytechnique. — *Principes usuels de Nomographie avec application à divers problèmes concernant l'aviation et l'artillerie*. Un volume in-8 raisin (250-162) de IV-79 pages, avec 19 figures dans le texte..... 9 fr.
- OCAGNE (Maurice d')**, Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique. — *Notions sommaires de Géométrie projective, à l'usage des candidats à l'École Polytechnique*. Un volume in-8 raisin (25-16) de 25 pages, 1923..... 3 fr.
- PACOTTE (Julien)**, Docteur ès sciences. — *La Physique théorique nouvelle*, avec Préface de M. Emile BOREL, Membre de l'Institut. Un vol. in-8 (25-16) de VIII-182 pages; 1921..... 22 fr.
- PAINLEVÉ (Paul)**, Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique. — *Les Axiomes de la Mécanique (Examen critique)*. (*Collection Les Maîtres de Mémoires la Pensée Scientifique*). Un volume in-16 double-couronne (180-115) de XVII-III p., avec 3 figures dans le texte; 1922..... 4 fr.
- POINCARÉ (Henri)**, Membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie française. — *La mécanique nouvelle*, Conférence, Mémoire et Note sur la " Théorie de la Relativité " Introduction de M. Edouard GUILLAUME. Un volume in-8 (25-16) de 84 p. 1924..... 12 fr.
- POIRÉE (J.)**, Capitaine d'artillerie, licencié ès sciences mathématiques. — *Méthodes pour résoudre les problèmes de Géométrie*. Préface de G. CAMICHEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse. 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée. Un volume in-8 de IV-72 pages, avec figures.; 1921..... 8 fr.
- SILBERSTEIN (Ludwik)**, Ancien professeur de physique mathématique à l'Université de Rome. — *Éléments de la théorie électromagnétique de la lumière*. Traduit de l'Anglais par Georges MATISSE. Un volume in-12 (18,5-11,5) de IV-94 pages; 1923..... 6 fr.
- VILLEY (J.)**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Caen. — *Physique élémentaire et Théories modernes*. PREMIÈRE PARTIE: *Molécules et Atomes* États d'équilibre et mouvements de la matière. (Mécanique, Statique des Fluides, Chaleur, Élasticité et Acoustique). Un volume in-8 (25-16) de X-198 pages, avec 23 figures; 1921..... 15 fr.
- VILLEY (J.)**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris. — *Les divers aspects de la théorie de la Relativité*. Avec une Préface de M. BRILLOUIN, Membre de l'Institut. Un volume in-8 (25-16) de 96 pages; 1923..... 7 fr. 50

## Sciences naturelles et biologiques

- BEZANÇON (Fr.)**, Professeur à la Faculté de Médecine, Membre de l'Académie de Médecine, Membre de la Commission permanente de la tuberculose. — *Les bases actuelles du problème de la Tuberculose.* (Collection Science et Civilisation). Un volume in-8 de vi-198 pages; 1922..... 7 fr.
- FANÇON (F.)**, Ancien interne des hôpitaux de Paris, Médecin consultant à Aix-les-Bains et **HUTINEL (J.)**, Interne des Hôpitaux de Paris. — *Les Hépatites amibiennes autochtones et coloniales et leur traitement*, avec une Préface de M. le Professeur **CHAUFFARD**. Un volume de viii-132 pages; 1923..... 10 fr.
- KEITH LUCAS**, Membre de la Société royale de Londres, Maître de Conférences à Trinity College (Université de Cambridge). — *La conduction de l'influx nerveux*. Ouvrage publié par E. D. **ADRIAN**, Membre de Trinity College, et traduit de l'anglais par **Georges MATISSE**. Un volume in-8 carré (225-140) de 126 pages, avec 22 figures dans le texte; 1920..... 7 fr.
- MARAGE (Dr)**, Docteur en médecine et Docteur ès sciences, Chargé de Cours à l'Université de Paris. — *Physiologie de la Voix à l'usage des Chanteurs et des Orateurs*. Leçons recueillies par M<sup>me</sup> **MARAGE**, Préparateur du Cours. Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences (Prix Montyon). In-8 (24-16) de vii-204 pages et 114 figures. 10 fr.
- MARAGE (Dr)**, Docteur en Médecine et Docteur ès Sciences. Chargé de cours à l'Université de Paris. — *L'audition et ses variations*. In-8 raisin (25-16) de 264 pages avec 42 figures. 1923..... 10 fr.
- MARIOTTE (Edme)**. — *Discours de la nature de l'air. De la végétation des plantes. Nouvelle découverte touchant la vue.* (Collection des Maîtres de la Pensée Scientifique). Un volume in-16 double couronne (180-115) de xv-120 pages. 1923..... 3 fr.
- PERRIN de BRICHAMBAULT et P. BEHAGUE**, Docteurs. — *Les malaises des Aviateurs. Leurs causes, leurs explications, leurs remèdes*. Un volume in-12 de 15 pages; 1923... 1 fr.
- ROUSSY (G.)**, Professeur agrégé à la Faculté de Médecine, Chef des travaux d'Anatomie pathologique à la Faculté de Médecine. — *L'Etat actuel du problème du Cancer.* (Collection Science et Civilisation.) Un volume in-8 de 192 p., avec 20 fig. 1924... 10 fr.
- SPALLANZANI (Lazare)**. — *Observations et expériences faites sur les animalcules des infusions.* (Collection des Maîtres de la Pensée Scientifique). Deux volumes in-16 double couronne (180-110) de viii-106 et 120 pages, se vendant ensemble; 1920..... 6 fr.
- TERRICINE (Emile-F.)**, Maître de Conférences de Physiologie physico-chimique à l'École des Hautes Etudes (Collège de France). — *Données numériques de Biologie, Biochimie, Chimie-physique biologique, Physiologie, Microbiologie, Pharmacodynamie*, publiées sous les auspices de l'Institut Pasteur de Paris, avec Préface de E. **ROUS**, Directeur de l'Institut Pasteur, Membre de l'Institut; Introduction de M. le D<sup>r</sup> **DELEZENNE**, Professeur à l'Institut Pasteur, Membre de l'Académie de Médecine. (Extrait du TOME III des TABLES ANNUELLES DES CONSTANTES). In-4 (28-13) de xii-20 pages; 1914. Cartonné..... 8 fr.

## Technique de l'Ingénieur

- ABADIE-DUTEMPS**. — *Notice sur l'Hypsonome.* (Instrument qui donne sans calculs, sur les plans cotés les hauteurs des points ou la situation de points dont la cote est donnée). Un volume in-8 raisin (25-16) de 64 pages, avec 18 figures; 1923..... 3 fr.
- ADRÉMAR (R. d')**, Ingénieur des Arts et Manufactures, D<sup>r</sup> ès sciences, Professeur à l'Institut industriel du Nord de la France. — *Statique cinématique (Eléments de mécanique à l'usage des ingénieurs)*. Un volume in-8 raisin de xi-254 pages, avec 153 figures; 1923..... 16 fr.

- ADHÉMAR (R. d') Ingénieur des Arts et Manufactures, Docteur ès sciences. — *Éléments de Mécanique à l'usage des ingénieurs. Résistance des matériaux.* In-8 (23-14) de x-186 pages, avec 122 figures; 1921..... 20 fr.
- APPELL (Pierre), Secrétaire général de l'Office central de Chauffage rationnelle. — *Les économies de combustibles. Conduite rationnelle des foyers.* (*Encyclopédie Léauté*, 2<sup>e</sup> série). Un volume in-8 (23-175) de XIV-322 pages, avec 72 figures; 1923..... 17 fr.
- BERTIN (Ch.), D<sup>r</sup> de l'École nationale de navigation de St-Malo. — *Garnet azimutal (pour le réglage rapide et précis de la montre et du compas).* Un volume in-16 (131-182) de XVI-182 pages, avec 6 fig. dans le texte 1919; Cartonné..... 10 fr.
- BENOIST (M.-L.), Ingénieur des Arts et Manufactures. — *Les Méthodes modernes d'Organisation industrielle,* avec exemples du calcul des temps d'usinage en construction mécanique, par HERMANN. Un volume in-8 carré (23-14) de 208 pages, avec 39 figures, 1923..... 18 fr.
- BOUCHARD (J.), Ingénieur civil, ancien élève de l'École spéciale des Travaux publics de Paris. *Tables centésimales pour le tracé des courbes, Chemins de fer, routes, canaux, etc.* Un volume in-8 (23-12) de XII-204 pages; 1922..... 15 fr.
- BROWN (Henry T.), Éditeur de l'*American Artisan*. — *Cinq cent sept mouvements mécaniques,* tous les plus importants dans la Dynamique, l'Hydraulique, l'Hydrostatique, la Pneumatique, les Machines à vapeur, les Moulins et autres Machines, les Presses, l'Horlogerie et les Machines diverses, ainsi que plusieurs mouvements inédits en usage depuis peu. Traduit de l'Anglais par *Henri Steuart*, Ingénieur. Un volume petit in-4 (18-17), 122 pages, avec 507 figures; nouveau tirage; cartonné. 1923, 10 fr.
- BRUTZKUS (M.). — *Contribution de la théorie des moteurs à combustion Interne.* Un volume in-8 (23-14) de 78 pages, avec 6 figures, 1923..... 8 fr.
- CAVALLIER (Camille), Maître de Forges, Président honoraire de la Chambre de Commerce de Nancy. — *Notes économiques d'un métallurgiste.* Un volume de x-154 pages, 1921..... 7 fr.
- CONDUCHÉ (Auguste), Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes (*Encyclopédie Léauté* 2<sup>e</sup> série). — *Les progrès de la métallurgie du cuivre.* Un volume in-8 de XVI-254 pages, avec 26 figures; 1922..... 14 fr.
- CREAGER (W.-P.), Ingénieur Civil, Membre de l'American Society of Civil Engineers. — *La Construction des grands barrages en Amérique.* Traduit de l'Anglais par E. CALLANDREAU, Ingénieur E. C. P. Licencié ès Sciences Mathématiques et H.-P. HUMBERT, Ingénieur diplômé, Ancien élève de l'École Polytechnique de Zurich. Un volume in-8 raisin 25-16 de 243 pages, 88 figures et 7 planches; 1923..... 25 fr.
- DANTHINE (M.). — *Guide pratique pour l'analyse des Produits chimiques et Alimentaires et la recherche des falsifications suivi d'un aide mémoire de chimie minérale et analytique.* Un volume 13-22 de 155 pages, 1923. Cartonné..... 10 fr.
- DARMOIS (E.), Professeur à la Faculté de Sciences de Nancy. — *L'Éclairage. Solutions modernes des problèmes d'éclairage industriel.* (*Encyclopédie Léauté* 2<sup>e</sup> Série). Préface de M. A. BLOXEL, Membre de l'Institut. Un vol. in-8 de 280 p.; 1923..... 15 fr.
- FICHOT (E.), Ingénieur-Hydrographe en chef de la Marine. — *Les Marées et leur utilisation industrielle.* (*Collection Science et Civilisation*). Un volume in-8 couronne de VI-256 pages; 1923..... 9 fr.
- HACKSPILL (Louis), Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg (*Encyclopédie Léauté* 2<sup>e</sup> série). — *L'azote. La fixation de l'azote atmosphérique et son avenir industriel.* Un volume in-8 de XII-272 pages, avec 39 figures; 1922. 14 fr.
- JANET (P.), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Directeur du Laboratoire Central et de l'École Supérieure d'Électricité. — *Leçons d'électrotechnique générale professées à l'École Supérieure d'Électricité.* Trois volumes in-8 raisin 25-16, se vendant séparément.
- TOME I : *Généralités. Courants continus.* 5<sup>e</sup> édition revue et augmentée. Un volume de VII-452 pages, avec 183 figures; 1921..... 45 fr.

- TOME II : *Courants alternatifs sinusoïdaux et non sinusoïdaux. Alternateurs, Transformateurs*, 5<sup>e</sup> édition, revue et augmentée de 452 pages, avec 200 figures; 1922. 40 fr.
- TOME III : *Moteurs à courants alternatifs. Couplage et commandage des alternateurs. Transformateurs polymorphiques* 4<sup>e</sup> édition, revue et augmentée. Un volume de 414 pages, avec 134 figures; 1923..... 36 fr.
- JANET (P.), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, directeur du Laboratoire central et de l'École supérieure d'Électricité. — *Problèmes et exercices d'électricité générale*. Un vol. in-8 (23-14) de 255 p., avec 91 fig.; 1921..... 19 fr. 50
- JANET (P.), Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur de l'École supérieure d'Électricité. — *Premiers principes d'Électricité industrielle. Piles, Accumulateurs, Dynamos, Transformateurs*, 7<sup>e</sup> édition, (Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences). In-8 (23-14), de VIII-288 pages, avec 164 figures; 1910..... 15 fr.
- MAGNEL, Ingénieur. — *Calcul pratique des Poutres continues en béton armé en tenant compte de la raideur des colonnes*. Un volume in-8 (25-16) de 61 pages avec 37 fig. 21 grandes planches, 1922..... 30 fr.
- MAGNEL, Ingénieur. — *Pratique du Calcul du Béton armé, PREMIÈRE PARTIE* in-8 (25-16) de 160 pages, avec figures et planches; 1923..... 30 fr.
- MAILLARD (H.). — Professeur de technique automobile. Officier de Complément du service automobile de l'Armée. — *La Voiture Automobile*. Un vol in-4 couronne (23-175) de 278 pages, avec 251 figures et photographie; 1923..... 18 fr.
- MALGORN (G.), Lieutenant de Vaisseau. — *Lexique technique anglais-français*, avec la collaboration de M. DESMARETS, Licencié ès sciences, *Machines-outils, Moteurs à combustion interne, Électricité, Constructions navales, Métallurgie, etc.* Un volume in-8 écu (200-130) de XXII-216 pages; 1920. Cartonné..... 10 fr.
- MALGORN (G.). — *Radiotélégraphie et Radiotéléphonie à la portée de tous*. Un volume in-8 (23-14) de VII-227 pages avec 160 figures; 1923..... 10 fr.
- MAREC (Eugène), Ancien élève des Écoles nationales d'Arts et Métiers, Ingénieur diplômé de l'École supérieure d'Électricité. — *La Force motrice électrique dans l'industrie*, avec une préface de Paul JANET, Directeur du Laboratoire Central et de l'École supérieure d'Électricité. Un volume in-8 (25-16) de 614 pages, avec 541 figures et photographies de matériel; 1922..... 55 fr.
- MAREC (Eugène), Ingénieur diplômé de l'École supérieure d'Électricité. — *Les enroulements industriels des machines à courant continu et à courants alternatifs*. Théorie et pratique. Avec une préface de Paul JANET, Directeur du Laboratoire Central de l'École supérieure d'Électricité, 2<sup>e</sup> édition, revue, corrigée et considérablement augmentée. In-8 de IX-240 pages, avec 212 figures; 1921..... 36 fr.
- MASSE (René), Ancien Président du Syndicat professionnel de l'Industrie du gaz, et BAREL (Auguste), Sous-Directeur à la Société d'éclairage, chauffage et force motrice. — *Les procédés modernes de l'industrie du gaz*. (Encyclopédie Léauté 2<sup>e</sup> série).
- TOME I : *Distillation de la houille*. Un volume in-8 (25-16) de XVI-296 pages, avec 77 figures; 1920..... 20 fr.
- TOME II : *Traitement des produits et sous-produits*. Un volume in-8 (25-16) de XVIII-308 pages, avec 115 figures; 1923..... 30 fr.
- ORLANDI, Ingénieur. — *Nouvelles Tables tachéométriques pour calculer les distances réduites à l'horizon, les différences de niveau, les coordonnées rectangulaires et les courbes. Précédées d'une installation détaillée sur les différents usages*. 1 volume in-8 XXIV-201 pages, réimpression, 2<sup>e</sup> édition modifiée; 1922..... 8 fr.
- OSTWALD (Wol.), Professeur à l'Université de Leipzig. — *Manipulations de Chimie Colloïdale*, en collaboration avec P. WOLSKI et A. KULM. Traduit sur la 2<sup>e</sup> édition allemande avec la permission de l'auteur, par Edmond VELLINGER, Professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Un volume in-8 carré (23-14) de 202 pages, avec 21 figures; 1924..... 10 fr.
- REYNAUD-BONIN (E.), Professeur à l'École supérieure d'Électricité et à l'École supérieure des P. T. T. — *Radiotélégraphie, Radiotéléphonie, Radioconcert*. Un volume in-8 (23-14) de 178 pages, 88 figures; 1923..... 10 fr.
- ROY (Louis), Professeur de Mécanique rationnelle et appliquée à la faculté des Sciences de Toulouse. — *L'électrodynamique des milieux isotropes en repos d'après Helmholtz et Duhem* (Collection « Scientia », n<sup>o</sup> 40). Un volume in-12 de 91 pages; 1923..... 10 fr.

SMITS (D. A.), Professeur à l'Université d'Amsterdam. — *Théorie de l'Allotropie*, Première édition française traduite par J. GILLIS. Docteur es sciences chimiques. 1 volume in-8 raisin (25-16) de 524 pages et 239 figures; 1923..... 55 fr.

**TABLES ANNUELLES INTERNATIONALES de constantes et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie**, publiées sous le patronage de l'Association Internationale des Académies par le Comité des Recherches et de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée, Secrétaire général : Ch. Marie.

Volume I : *Année 1910*. Volume de XI-728 pages; 1912. Le volume I est rare.

Volume II : *Année 1911*. Volume de XI-760 pages; 1913. Le volume II est rare.

Volume III : *Année 1912*. Volume de LI-596 pages; 1914.

Prix net du volume III :

Broché..... 60 fr. | Cartonné..... 80 fr.

Volume IV : *Années 1913, 1914, 1915, 1916*.

Broché..... 210 fr. | Cartonné..... 250 fr.

THOULET, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Nancy. — *L'Océanographie (Collection Science et Civilisation)*. Un volume in-8 de IX-288 pages, avec fig. : 1922..... 9 fr.

TOCHÉ (Carlo), Ancien élève de l'École Polytechnique, Capitaine du Génie breveté, ancien officier radiotélégraphiste au Grand Quartier Général. — *La Radiotéléphonie*, Préface du Général FERRIÉ. Un volume in-8 de VIII-188 pages et 144 figures; 1923... 10 fr.

TRICOT (E). — *Formulaire du Métallurgiste*. Un volume in-16 (12-9,5) de 68 pages, 5<sup>e</sup> édition revue et augmentée, 1923 cartonné..... 5 fr.

VIARD (Henri). — *Vocabulaire en cinq langues de télégraphie et téléphonie sans fil*, avec les définitions officiellement adoptées et un répertoire alphabétique. Un volume in-8 carré oblong (140-225) de XII-108 pages; 1920. Cartonné..... 15 fr.

VEILLARD (P.), Capitaine du Génie. — *Longueurs d'onde et propagation. Etude théorique de la T. S. F. extérieure*. Préface du Général FERRIÉ. Un volume in-8 raisin (25-16) de XII-116 pages, avec figures dans le texte; 1921 broché..... 55 fr.

## Guerre, Marine, Aéronautique

BIGOURDAN (G.), Membre de l'Institut et du Bureau des Longitudes. — *Rapport annuel sur les travaux effectués par le Bureau International de l'Heure (B H I) en 1923*. Un volume in-8 de 40 pages; 1924..... 1 fr.

BALDIT (Albert), Ancien chef du Service Météorologique d'un groupe d'Armées, Président de la Commission Météorologique de la Haute-Loire. — *Etudes élémentaires de Météorologie pratique*. 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée. Un volume in-8 de IX-340 pages, avec 118 figures, 1922..... 24 fr.

BOILÈVE (M.), Professeur à l'École supérieure d'Aéronautique. — *Application de la Résistance des Matériaux au calcul des Avions*. Un volume in-8 (25-16) de VIII-242 p., avec 162 figures; 1921..... 30 fr.

BULLETIN DE L'INSTITUT AÉRODYNAMIQUE DE KOUTCHINO, paraissant depuis 1912, en fascicules in-8 (28-16) avec nombreuses figures et planches. Chaque fascicule se vend séparément..... 8 fr.  
Les fascicules 1, 2, 3, 4 sont parus.

CHARBONNIER (P.), Ingénieur général. — *Traité de Ballistique extérieure*. In-8 (25-16) de IX-637 pages, avec 265 figures; 1921 broché..... 75 fr.

CONNAISSANCE DES TEMPS ou des mouvements célestes pour le méridien de Paris, à l'usage des astronomes et des navigateurs pour 1926, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES. In-8 (25-16) de XXX-752 pages, avec 2 cartes en couleur; 1924.  
Broché..... 16 fr. | Cartonné..... 18 fr.

- CONSTAN (P.), Ancien Officier de vaisseau, Professeur d'Hydrographie de la Marine. — *Cours élémentaire d'Astronomie et de Navigation*. (Ouvrage en harmonie avec les derniers programmes d'examens pour les brevets de capitaine au long cours). 2 vol. in-8 (25-16) se vendant séparément.
- 1<sup>re</sup> PARTIE : *Astronomie*. Vol. de vi-320 p., avec 163 fig. et 2 pl., 1903 ..... 4 30 fr.  
 2<sup>e</sup> PARTIE : *Navigation*. ..... (Sous presse)  
 3<sup>e</sup> PARTIE : *Compléments et applications pratiques* ..... (En préparation)
- DEFER (A.). — *Fabrication des obus en fonte aciérée*. Aide-mémoire pour les contre-maîtres. In-8 (23-14) de 42 pages, avec 22 figures; 1917 ..... 5 fr. 50
- DRZEWIECKI (S.), Ingénieur. — *Théorie générale de l'hélice*. Hélices aériennes et hélices marines. Un vol. in-8 raisin (250-162) de xii-184 pages, avec 43 figures dans le texte, 9 planches et 4 tables hors texte; 1920 ..... 20 fr.
- DUPRÉNOIS, Chef d'escadron de l'Artillerie métropolitaine; RISSER, Répétiteur auxiliaire d'Analyse à l'École Polytechnique; ROUSIER, Agrégé de sciences mathématiques. — *Les Méthodes actuelles de la balistique extérieure*. Un volume in-8 raisin (25-16) de x-244 pages, avec 38 figures dans le texte; 1921 ..... 40 fr.
- DUVAL (A.-B.), Lieutenant de vaisseau de réserve, Pilote-Aviateur et HÉBBARD (L.), Capitaine au 21<sup>e</sup> régiment d'aviation, Pilote-Aviateur. — *Traité pratique de navigation aérienne*. Un vol. in-4 de 60 pages, avec 103 figures; 1922 ..... 6 fr.
- ÉPHÉMÉRIDES NAUTIQUES ou *Extrait de la Connaissance des Temps pour 1925*. Ouvrage publié par le Bureau des Longitudes à l'usage des marins. Un volume in-8 (25-16) de 140 pages, avec cartes, 1924 ..... 7 fr.
- FOURNIER (Le vice-amiral P.-E.), de l'Académie des Sciences. — *Carènes de formes nuisibles ou favorables à leurs grandes vitesses et résistance de l'eau à leur translation*. Un volume in-8 carré (23-14) de vi-28 pages; 1923 ..... 3 fr. 50
- LAFON Commandant Charles), Breveté aéronaute militaire, licencié des sciences. — *Étude sur le ballon captif et les aéronefs marins*. Un volume in-8 raisin (25-16), 208 pages, avec 21 figures et 2 planches; 1921 ..... 20 fr.
- LANCHESTER (F.-W.). — *Le Vol aérien. Aérodynamique*. Traduit de l'Anglais sur la 2<sup>e</sup> édition, par le Commandant C. BENOIT. In-8 (23-14) de xvii-478 pages, avec 208 fig. et 1 planche; 1916 ..... 28 fr.  
 — *Aérodynamique*. in-8 (23-14) de xvi-512 pages, avec fig. et 1 planche; 1914 ..... 28 fr.
- MARGOULIS, Ancien ingénieur du Laboratoire Eiffel. — *Les Hélicoptères*. Un volume in-8 de 92 pages, 21 planches et figures; 1922 ..... 10 fr.
- RATEAU (A.), Membre de l'Académie des Sciences. — *Théorie des hélices propulsives marines et aériennes et des avions en vol rectiligne*. Un vol. in-8 raisin (250-162) de vi-160 pages, avec 20 figures dans le texte, 1920 ..... 20 fr.
- REDAN (Pierre). — *La Cilicie et le Problème Ottoman. Commentaires de l'occupation alliée de 1918 à 1921*. Préface par René PINON. Un volume in-8 écu de viii-148 pages, 4 planches en couleur, 8 photogravures inédites et une carte; ..... 5 fr.
- ROY (Maurice), Ingénieur au Corps des Mines. — *Sur la théorie des surfaces portantes* (Collection « Scientia » n<sup>o</sup> 39) Un volume in-8 écu (200-130) de 122 pages, avec 59 figures; 1923 ..... 12 fr.
- VALLIER, Chef d'escadron d'artillerie, correspondant de l'Institut. — *La Balistique des nouvelles poudres*. In-8 (19-12); 1915 ..... 3 fr. 75  
 — *La Balistique extérieure*. 2<sup>e</sup> édition. In-8 (19-12); 1915 ..... 3 fr. 75
- VERDIER (Julien), Rédacteur à l'Administration centrale des P. T. T. Secrétaire adjoint au Comité technique des P. T. T. — *La Télégraphie sans fil, (Ses applications en temps de paix et pendant la guerre)*. Un volume in-8 raisin (25-16) de 422 pages, avec 70 figures, 58 photographies, 4 tableaux et 2 cartes; 1924 ..... 35 fr.

(Catalogues et notices détaillées envoyés  
gratuitement sur demande)

Avril 1924

MASSON ET C<sup>IE</sup>, ÉDITEURS  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

---

G. BRUHAT

Professeur à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Lille.

# Cours d'Électricité

---

à l'usage de l'Enseignement Supérieur  
Scientifique et Technique

1 volume de 712 pages avec 518 figures . . . . . 55 fr. net

CET ouvrage s'adresse à la fois aux élèves ingénieurs et aux candidats à la licence et à l'agrégation.

D'un niveau scientifique élevé — l'auteur estimé, en effet, que toute culture technique est superficielle sans études théoriques solides — cet ouvrage conserve un caractère nettement concret et laisse de côté toutes les théories dont l'intérêt est surtout mathématique et dont la base expérimentale est trop fragile.

Compris dans ce double esprit scientifique et technique, ce cours d'électricité sera donc un guide pour ceux qui ne peuvent suivre un cours organisé; il fixera les souvenirs de ceux qui l'ont suivi une fois; il renouvellera les connaissances de ceux qui se sont spécialisés depuis longtemps.

---

***Toute commande doit être accompagnée de son montant en une valeur sur Paris, augmenté pour frais de port et d'emballage de 10 % pour la France et de 15 % pour l'étranger.***

R. C. 15.334

H. VIGNERON

## Précis de Chimie Physique

1 volume de 395 pages avec 120 figures . . . . . 30 fr. net

Ce n'est pas un traité même élémentaire de Chimie-Physique, il en existe d'excellents qui permettent d'acquérir toutes les notions indispensables pour l'étude des phénomènes chimiques.

Ce petit volume passant rapidement sur les questions connues dont l'exposé est actuellement classique donne une place importante aux dernières théories proposées et aux conceptions les plus récentes. Il permet au lecteur d'acquérir une vue d'ensemble très nette du domaine de la physico-chimie, des lois qui les régissent, des conséquences pratiques et scientifiques qui en découlent.

WILLIAM C. MAC LEWIS

Professeur de Chimie physique  
à l'Université de Liverpool.

## Traité de Chimie Physique

TRADUIT SUR LA DEUXIÈME ÉDITION ANGLAISE

par H. VIGNERON

TOME I. *Théorie cinétique*. 1 vol. de 416 pages avec 52 fig. 40 fr. net

TOME II. *Thermodynamique*. 1 vol. de 411 pages avec 56 fig. 40 fr. net

TOME III. *Théories modernes. Théorie des quanta* . . . . . 20 fr. net

MASSON ET C<sup>e</sup>, ÉDITEURS

Professeur Vittorio VILLAVECCHIA

# Traité de Chimie analytique appliquée

Méthodes et règles pour l'examen chimique  
des principaux produits industriels et alimentaires

TRADUIT ET ANNOTÉ EN FRANÇAIS

par PAUL NICOLARDOT

Docteur ès sciences,  
Membre de la Commission Internationale d'analyse.

Deux volumes grand in-8 formant ensemble 1166 pages avec 163 figures  
et 120 tableaux dans le texte. . . . . 80 fr. net

Le TOME I ne se vend pas séparément.

Le TOME II (640 pages, 105 figures et 69 tableaux). . . . 56 fr. net

Léonor MICHAELIS

## Manuel de Technique de Physico-Chimie

et spécialement de  
Chimie des Colloïdes

TRADUIT D'APRÈS LE TEXTE DE LA SECONDE ÉDITION (1922) PAR

H. CHABANIER

ET

C. LOBO-ONELL

Docteur ès sciences,  
Chef de Laboratoire à la clinique  
des voies urinaires (Paris)

Chef de clinique  
des voies urinaires  
(Santiago)

1 vol. de 206 pages avec 40 figures. . . . . 12 fr. net

INTRODUCTION à l'étude expérimentale de la physico-chimie. Ce  
n'est pas un livre technique au sens propre du mot, mais  
un choix d'exercices qui se recommandent par leur valeur très  
instructive.

---

---

MASSON ET C<sup>e</sup>, EDITEURS

Paul BAUD

# Chimie

---

## Industrielle

---

1 volume de 704 pages avec 273 figures. . . . . 40 fr.

C'EST un manuel complet et concis de Chimie Industrielle, pour le grand Enseignement. Les techniciens y trouveront présenté sous forme pratique l'essentiel des différentes parties de la *Chimie appliquée* et les non spécialistes les renseignements qu'ils ne peuvent avoir qu'au prix de longues recherches dans des ouvrages spéciaux.

C'est à la *grande industrie chimique* qu'est consacrée la première partie du volume. L'auteur y traite les acides minéraux, le sel et la soude, la potasse et les engrais ainsi que les combustibles. Viennent ensuite *les métalloïdes et leurs composés*, puis *les métaux et leurs sels*, enfin l'ouvrage se termine par les *industries organiques*.

L'auteur s'est basé sur les documents et les travaux les plus récents français et étrangers ; il insiste sur les modes de préparation les plus employés. Pour chaque sujet important, il dresse une monographie chimique et technique rapide, complétée également de documents économiques. On y trouvera pour toutes les méthodes d'emploi courant et touchant à des produits de grande consommation les rendements généralement admis par les industriels.

---

---

L. TROOST

Ed. PECHARD

Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris.

## Traité élémentaire de Chimie

19<sup>e</sup> ÉDITION, REFONDUE ET CORRIGÉE

906 pages, 548 figures. Broché. 20 fr. net. Cartonné. 24 fr. net

---

---

Franck DUROQUIER

## La T. S. F. des amateurs

Télégraphie — Téléphonie

6<sup>e</sup> ÉDITION — 1 vol. petit in-8<sup>o</sup> de 344 pages, avec 346 dessins, plans et croquis originaux de l'auteur. . . . . 10 fr. net

Ce petit volume, dont cinq éditions ont été enlevées en quelques mois, apprend à monter un poste de T. S. F., à grouper les appareils, à les entretenir. Il suit tous les progrès de la *Télégraphie* et de la *Téléphonie sans fils*. Il indique les réalisations pratiques.

Ce livre constitue un *cours complet de T. S. F.* à la portée de tous et d'une valeur vraiment scientifique. Il est abondamment illustré.

P. HEMARDINQUER

## T. S. F.

## La Pratique Radioélectrique

Tours de main et Recettes

1 vol. de 284 pages avec 255 fig . . . . . 9 fr. net

Ce livre est le complément d'un manuel de T. S. F. Écrit simplement par un amateur sous une forme de haute vulgarisation il indique les avantages de certains systèmes, les difficultés, les mises au point.

## Questions Chimiques d'Actualité

1 vol. de 108 pages, avec figures et tableaux . . . . . 10 fr. net

*Recherches physico-chimiques sur les gaz liquéfiés* (G. BAUME). — *L'âge des minéraux d'après la théorie de la radioactivité* (Mlle ÉL. GLÉDITSCH). — *Les mines et la raffinerie de Pêchebronn* (PAUL DE CHAMBRIER). — *Le problème du carburant national* (G. BAUME). — *Les applications de la photographie à la chimie* (P. JOLIBOIS).

HOSPITALIER et ROUX

Formulaire  
de l'Electricien  
et du Mécanicien

30<sup>e</sup> ÉDITION (1921)

par GASTON ROUX

Vice-Président de la Chambre des Ingénieurs conseils  
et Ingénieurs experts de France.

1 volume de 1520 pages . . . . . 45 fr. net

**Divisions de l'Ouvrage :**

*I. Généralités. Tables usuelles. — II. Mathématiques. — III. Grandeurs et Unités physiques. Grandeurs et unités fondamentales et dérivées. Grandeurs géométriques. — IV. Mécanique. — V. Acoustique. Chaleur. Optique. — VI. Matériaux industriels. — VII. Moteurs. — VIII. Grandeurs et unités électriques. Définitions. Lois générales. Constantes électriques. Lois expérimentales. — IX. Etude du courant électrique. Conducteurs et résistances. Production et transformation de l'énergie électrique. — X. Canalisation et distribution de l'énergie électrique. — XI. Utilisation de l'énergie électrique. Moteurs. Transmission. Traction. Electrothermie. Eclairage. Thermo-électricité. — Electrochimie. — XII. Documents officiels.*

C.-R. FRESENIUS

Traité  
d'Analyse Chimique  
qualitative

12<sup>e</sup> ÉDITION FRANÇAISE

Rédigée et adaptée par M. FRENKEL.

1 volume de 834 pages avec tableaux et figures dans le texte et 1 planche hors texte. . . . . 60 fr. net

---

---

MASSON ET C<sup>e</sup>, ÉDITEURS

**J. ROUCH**

Capitaine de Corvette. Professeur à l'École Navale

# Manuel Pratique de Météorologie

(2<sup>e</sup> ÉDITION)

1 vol. de 148 pages avec 35 fig. et 27 cartes en couleurs. 10 fr. net

---

---

## Préparation Météorologique des Voyages Aériens

1 volume de 60 pages avec 18 figures et diagrammes . . . 6 fr. net

---

---

## Le Compas de Navigation Aérienne

Manuel pratique à l'usage des Aéroneutes

1 volume de 72 pages avec 40 figures . . . . . 10 fr. net

---

---

## Manuel d'Océanographie physique

1 vol. de 230 pages avec 93 figures. . . . . 15 fr. net

---

---

## Pour voyager en Paquebot

1 vol. de 326 pages avec 43 figures et 10 planches hors texte en  
noir et en couleurs . . . . . 14 fr. net

---

---

# LA NATURE

REVUE DES SCIENCES  
ET DE LEURS APPLICATIONS  
A L'ART ET A L'INDUSTRIE

JOURNAL HEBDOMADAIRE ILLUSTRÉ

Chaque numéro comprend :

Seize pages in-4° abondamment illustrées de figures originales, contenant de nombreux articles de vulgarisation scientifique, clairs, intéressants, variés, signés des noms les plus connus.

Un Supplément illustré contenant, sous la rubrique *Science appliquée*, la description des petites inventions nouvelles ; des *Informations*, des *Conseils d'hygiène*, des *Recettes et Procédés utiles*, une *Bibliographie scientifique*, la *Boîte aux lettres* réservée aux abonnés.

Vous trouverez dans **LA NATURE**, dans des articles clairs et variés, l'exposé au jour le jour du mouvement scientifique contemporain : *Mécanique, Industrie, Outillage, Photographie, Électricité, Travaux publics, Art de l'Ingénieur, Transports, Aviation et Aéronautique, Marine, etc.*

Vous trouverez dans **LA NATURE** des articles se rapportant à l'évolution de toutes les *Sciences : Géographie, Ethnographie, Questions économiques, etc.*

## ABONNEMENT

FRANCE... Un An : 50 fr. — Six mois : 25 fr.

ÉTRANGER. — : 60 fr. — — : 30 fr.

120, Boulevard Saint-Germain — PARIS

*Envoi d'un numéro gratuit sur demande.*

La Librairie MASSON et C<sup>o</sup> adresse gratuitement et sur simple demande son Catalogue d'ouvrages de médecine et de sciences, et ses *Bulletins de Nouveautés*.

N° 193

89449. — IMP. LAHURE.