



HAL
open science

Liquéfaction des gaz

M. Brillouin

► **To cite this version:**

M. Brillouin. Liquéfaction des gaz. J. Phys. Theor. Appl., 1878, 7 (1), pp.45-54.
10.1051/jphystap:01878007004501 . jpa-00237470

HAL Id: jpa-00237470

<https://hal.science/jpa-00237470>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

LIQUÉFACTION DES GAZ;

PAR M. BRILLOUIN,

Préparateur au Collège de France.

Les expériences récentes de M. Cailletet ont rappelé l'attention sur le problème de la liquéfaction des gaz. Il n'est pas sans intérêt de retracer comment le nombre des gaz non liquéfiés fut promptement réduit à six, comment l'étude des liquides produits a conduit à de nouveaux essais, et de faire connaître les derniers résultats obtenus.

I. *Historique.* — Les premières expériences systématiques de liquéfaction des gaz sont dues à Faraday ^(¹). Il produisait le gaz

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 403; 1823.

dans une branche d'un tube de verre en forme de V renversé, fermé à la lampe, et l'obtenait liquide dans l'autre branche refroidie. Les acides sulfureux, sulfhydrique, carbonique, hypochlorique, chlorhydrique, le protoxyde d'azote, le cyanogène, le chlore, le gaz ammoniac furent ainsi liquéfiés.

En appliquant la même méthode, avec des appareils de plus grandes dimensions, Thilorier ⁽¹⁾ a liquéfié et même solidifié l'acide carbonique; Natterer ⁽²⁾ solidifia le protoxyde d'azote en le comprimant dans un réservoir par une simple action mécanique.

Faraday ⁽³⁾, frappé des observations de Cagniard de Latour sur la température de volatilisation totale, sentit la nécessité de refroidir le gaz au-dessous de cette température. Dans la nouvelle série de recherches qu'il entreprit alors, le gaz pouvait être comprimé jusqu'à 50^{atm}, et refroidi en même temps à — 110° C., par évaporation dans le vide du mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il liquéfia ainsi le gaz oléfiant, les acides fluoborique et fluosilicique, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié (déjà liquéfié par MM. Dumas et Soubeyran). Il solidifia les acides bromhydrique et iodhydrique, mais non l'acide chlorhydrique; les acides sulfureux, sulfhydrique, carbonique, hypochlorique, le protoxyde d'azote, le cyanogène et le gaz ammoniac. L'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone et le gaz d'éclairage ne purent être liquéfiés.

M. Berthelot ⁽⁴⁾ reprit ces expériences en enfermant le gaz dans la partie supérieure d'un thermomètre à mercure ou à acide sulfurique, à parois très-résistantes. La pression exercée par le liquide chauffé pouvait atteindre jusqu'à 800^{atm}, lors de la rupture du tube. Les liquéfactions déjà connues s'obtinrent facilement, en refroidissant, par de la glace ou par évaporation de l'éther, la partie du tube qui contenait le gaz; mais aucun des gaz dits *permanents* ne put être liquéfié dans ces circonstances.

Natterer ⁽⁵⁾ soumit ces mêmes gaz à des pressions qu'il évalue

(1) *L'Institut*, t. II; 1834. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. LX, p. 427; 1835.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. LXII, p. 132; 1844.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII et XV, p. 257; 1845.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX; 1850.

(5) *Annales de Pogg.*, t. XCIV; 1854.

à 1354^{atm} pour l'oxygène, et 2790^{atm} pour les autres, sans pouvoir les liquéfier.

M. Andrews (¹), en combinant l'action du mélange réfrigérant de Faraday et de pressions plus grandes, vit ces mêmes gaz conserver leur état, quand le volume était réduit à une fraction de volume initial :

Pour l'air	$\frac{1}{676}$
» l'oxygène	$\frac{1}{554}$
» l'hydrogène	$\frac{1}{500}$
» l'oxyde de carbone	$\frac{1}{278}$
» le bioxyde d'azote	$\frac{1}{680}$

M. Melsens (²) a utilisé l'absorption des gaz par le charbon, et leur dégagement par élévation de la température, pour liquéfier facilement, dans un appareil de Faraday, l'acide sulfureux, le chlore, l'éther chlorhydrique, le cyanogène, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et l'acide iodhydrique.

Les liquides et les gaz dans le voisinage du changement d'état présentent des propriétés physiques singulières et tout à fait inattendues. Dès 1822, Cagniard de Latour (³) a constaté qu'un liquide (l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'eau) peut se transformer totalement en vapeur, dans un espace peu supérieur à celui qu'il occupait. Par exemple, sous une pression de 37^{atm} , l'éther se vaporise totalement dans un volume triple de son volume initial, dans un volume sextuple sous la pression de 42^{atm} ; c'est d'ailleurs à la même température de 150° R. que la transformation a lieu dans les deux cas.

La dilatation du liquide avant la vaporisation est considérable : l'alcool double de volume. La vapeur elle-même a un coefficient de dilation énorme. Thilorier (⁴) a retrouvé des propriétés analogues dans l'acide carbonique liquide qui, de zéro à $+30^{\circ}$, se dilate 4 fois plus que les gaz permanents.

(¹) *Report of British. Assoc.*, 1861.

(²) *Journal de Physique*, t. III, p. 27. Dans l'article cité ici, l'acide cyanhydrique est indiqué à tort au lieu de l'acide iodhydrique.

(³) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI et XXII.

(⁴) *Loc. cit.*

Cette observation de Thilorier avait laissé des doutes, mais Drion (¹), en étendant ses recherches à trois corps de nature chimique très-différente, l'éther chlorhydrique, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique, a constaté l'accroissement rapide du coefficient de dilatation dans le voisinage du point de volatilisation totale. Les expériences n'ont pu donner que le coefficient de dilatation apparente, évidemment inférieur au coefficient absolu, tant à cause de l'évaporation que de la compressibilité du liquide et du réservoir. Ainsi, l'acide sulfureux à 130°, c'est-à-dire à une température inférieure de 10° à celle de la volatilisation totale, a un coefficient de dilatation presque triple de celui des gaz.

II. *Du point critique.* — Les idées émises par Cagniard de Latour sur la température de volatilisation totale, ont été précisées dans un Mémoire de M. Andrews (²) sur la continuité des deux états liquide et gazeux. Les expériences ont porté sur l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'acide chlorhydrique, le gaz ammoniac, l'éther sulfurique et le sulfure de carbone. C'est de l'acide carbonique, étudié par lui avec le plus grand soin, qu'il sera seulement question ici. L'éprouvette en verre qui contient le gaz est formée de deux parties, un grand réservoir ouvert à sa partie inférieure et un tube capillaire à parois très-épaisses soudé au réservoir et fermé à la partie supérieure. Elle est renversée dans un cylindre d'acier formant cuve à mercure, et assujettie par un fort écrou, que traverse seul le tube capillaire. La pression s'exerce par l'intermédiaire du mercure. Le tube capillaire peut être maintenu à telle température que l'on veut par un bain liquide.

On saisit facilement les résultats de ces expériences, à la seule inspection des lignes isothermes tracées en prenant pour variables indépendantes le volume v et la pression p d'un kilogramme du corps.

Pour les gaz parfaits, qui suivent les lois de Mariotte et Gay-Lussac, on a

$$pv = \alpha p_0 v_0 T,$$

T étant la température absolue ;

α le coefficient de dilatation des gaz ;

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 1859.

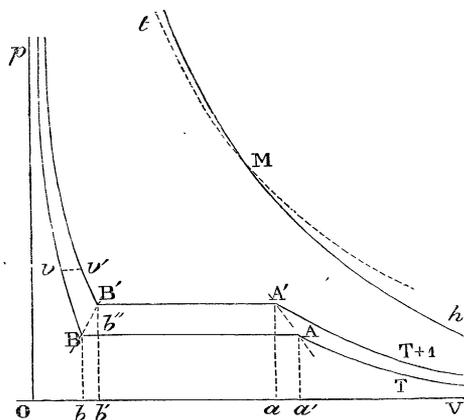
(²) *Philos. Trans.*, t. II, p. 575; 1869.

p_0 , v_0 la pression et le volume du gaz à la température absolue $\frac{1}{\alpha}$ de la glace fondante.

Pour une température donnée T , la courbe des états du gaz est une hyperbole équilatère ayant les deux axes pour asymptotes. La grandeur du demi-axe est $\sqrt{2\alpha p_0 v_0 T}$.

Pour les gaz facilement liquéfiables, l'expérience montre que la compressibilité est plus grande que ne l'indique la loi de Mariotte; si donc on prend le corps à un état déterminé M (*fig. 1*), et qu'on trace l'hyperbole correspondante h , tous les points de la courbe

Fig. 1.



pour lesquels le volume est moindre seront à gauche de l'hyperbole, les autres au-dessus. La forme sera celle de la courbe t tracée en traits discontinus; elle sera tout entière à gauche et au-dessous de l'hyperbole, de même température, déduite de la loi de Mariotte.

S'il s'agit d'une vapeur que l'on comprime à température constante, son état est d'abord représenté par une courbe TA (*fig. 1*) analogue à la courbe t ; puis, la tension maxima pour cette température une fois atteinte, la liquéfaction commence sans changement de pression, et, tant qu'elle dure, l'état du corps est représenté par une horizontale AB . Cette horizontale correspond à l'existence simultanée du liquide et de la vapeur. Quand tout est devenu

liquide, la compressibilité est très-faible, et la courbe remonte presque parallèlement à l'axe Op .

Pour les liquides ordinaires, le volume Ob est une fraction si petite de Oa qu'on ne pourrait pas le représenter sur la figure. Mais, au voisinage du point de volatilisation totale, les expériences de Cagniard de Latour montrent que Ob peut être jusqu'à $\frac{1}{2}$ et jusqu'aux $\frac{4}{5}$ de Oa . Quand la température s'élève, Oa diminue, Ob augmente, et la courbe des points A est la courbe des tensions maxima de la vapeur.

Traçons, par exemple, les deux courbes isothermes pour T et $T + 1$. La petite horizontale $\nu\nu'$ est la dilatation du liquide de T à $T + 1$, sous la pression constante p . La droite bb' est la dilatation du liquide de T à $T + 1$, lorsque la pression est constamment égale à la tension maxima; c'est ce qu'on mesure (à la compressibilité près des enveloppes) pour les gaz liquéfiés; et les expériences montrent qu'elle croît très-vite avec la température, et devient bien plus grande (trois et quatre fois) que la dilatation des gaz permanents.

Les expériences de Regnault ⁽¹⁾ sur les tensions des vapeurs saturées d'un grand nombre de corps montrent que l'accroissement de tension maxima pour une élévation de température de 1° , c'est-à-dire la distance verticale $B'b''$ des deux droites AB et $A'B'$, va diminuant quand la température s'élève; cette diminution était particulièrement rapide pour l'acide carbonique, de 25° à 28° , la tension paraissant tendre vers un maximum peu éloigné.

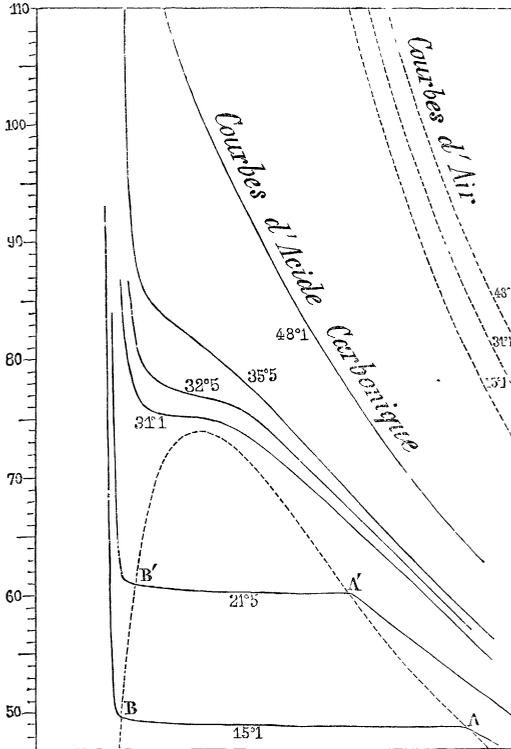
Ainsi, pour ces deux causes, si l'on trace la courbe des points BB' (dont on ne voit qu'un élément sur la figure), l'expérience indique qu'elle devient très-concave vers l'axe des volumes. La tension maxima tendant vers un maximum quand la température augmente, la courbe des points AA' sera aussi très-concave vers l'axe $O\nu$. Ces deux courbes doivent se rejoindre, comme deux branches d'une seule et même courbe $AA'B'B$ (*fig. 2*), dont l'ordonnée maximum correspondrait à la température de volatilisation totale. C'est ce qui a lieu, d'après les expériences de M. Andrews.

En comprimant simultanément, dans deux appareils identiques,

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 626.

de l'acide carbonique et de l'air, et en admettant que la pression soit sensiblement l'inverse du volume de l'air, M. Andrews a pu déterminer par points plusieurs courbes isothermes de l'acide car-

Fig. 2.



bonique représentées dans la *fig. 2*, où les ordonnées sont exprimées en atmosphères à partir de 47^{atm} . A mesure que la température est plus élevée, la longueur de la partie horizontale de cette courbe diminue, la distinction des deux branches, liquide et vapeur, devient plus difficile; vers $30^{\circ},9$, il y a vaporisation totale. Un faible changement de température produit des espèces de stries, comme lorsqu'on mêle des gaz à différentes températures. La courbe n'a plus de partie horizontale du tout. C'est là le *point critique*. Pour des températures un peu plus élevées, la courbe isotherme présente

encore un changement de convexité, mais n'a plus de tangente horizontale. Enfin, à 48° , la convexité reste toujours de même sens, et la courbe n'a pas de point d'inflexion.

Ainsi la courbe qui relie les extrémités des parties horizontales se ferme vers le haut; un corps ne peut être en partie gazeux en partie liquide que si son état est représenté par un point situé à l'intérieur de la région ainsi limitée. On peut passer de l'état gazeux à l'état liquide en suivant une courbe qui traverse cette région; les deux états existant simultanément pendant quelque temps, le changement sera visible. Mais, si l'on suit une série d'états qui ne rencontrent pas cette région, il sera impossible de s'apercevoir du changement; par exemple, M. Andrews a pris de l'acide carbonique gazeux, l'a chauffé vers 50° , et comprimé à 150^{atm} . En le laissant ensuite refroidir au-dessous du point critique, on n'a pu reconnaître à aucun moment le moindre changement physique dans la masse. Cependant le gaz est devenu liquide; car si l'on diminue la pression, on le voit entrer en ébullition.

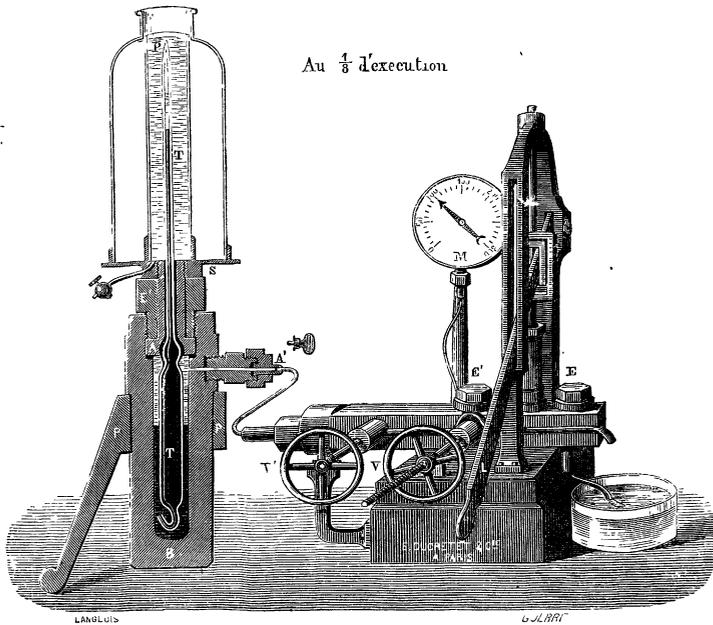
Ainsi cette courbe limite une région dans laquelle le passage de l'état liquide à l'état gazeux se fait avec changement brusque des propriétés physiques, où le changement est visible, et les deux états distincts.

III. *Expériences de M. Cailletet.* — M. Cailletet ⁽¹⁾ a entrepris une nouvelle série d'expériences. L'appareil est tout à fait semblable à celui de M. Andrews. La pression est produite par une presse hydraulique (*fig. 3*). Le gaz pur et sec est introduit dans l'éprouvette PT, placée d'abord horizontale, par le tube de caoutchouc H (*fig. 4*); quand l'éprouvette est pleine, on la redresse (*fig. 3*), et la goutte de mercure G, en descendant, isole le gaz de l'intérieur. La figure montre l'éprouvette fixée, par un gros écrou de bronze A, à la cuve de fonte B qui communique avec la presse hydraulique par le tube latéral A'. Dans cet appareil, l'acétylène a été d'abord liquéfié par simple pression. La transformation s'opère encore à 31° ; le point critique est donc supérieur à cette température. Pour le bioxyde d'azote, la liquéfaction qu'on n'obtient pas à $+8^\circ$ se réalise à -11° , ce qui place son point critique dans le voisinage

(1) *Comptes rendus*, novembre et décembre 1877.

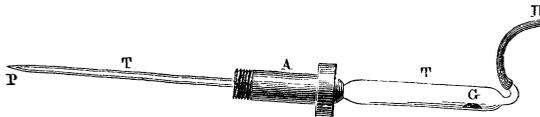
du zéro. Mais, si on laisse détendre à $+ 8^{\circ}$ le bioxyde d'azote comprimé, le tube se remplit pendant un instant de brouillard. Cette observation a conduit M. Cailletet à une méthode simple et élégante

Fig. 3.



pour montrer la liquéfaction des gaz. Son succès tient au refroidissement considérable du gaz pendant la détente, qui abaisse la température bien au-dessous du point critique. Après avoir comprimé le gaz jusqu'à 250 ou 300^{atm}, on attend quelques instants, pour que

Fig. 4.



l'échauffement dû à la compression ait disparu, puis on ouvre un robinet à vis V' (*fig. 3*), que porte la presse hydraulique; le gaz chasse brusquement l'excès de liquide, et sa pression tombe à 1^{atm}.

Pour nous faire une idée du refroidissement que l'on obtient ainsi, déterminons l'abaissement de température qui aurait lieu

pour un gaz parfait. Supposons que la détente se fasse sans perte ni gain de chaleur, et que la loi de Poisson reste applicable, hypothèse évidemment inexacte dans le cas qui nous occupe, puisque le gaz se liquéfie; on aura

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

γ étant le rapport des deux chaleurs spécifiques, à pression et à volume constants;

T_1 , T_2 , p_1 , p_2 , les températures absolues et les pressions au début et à la fin.

Soient, par exemple,

$$T_1 = 273^\circ \text{ glace fondante;}$$

$$p_1 = 300^{\text{atm}};$$

$$p_2 = 1^{\text{atm}};$$

$$T_2 = 273 \left(\frac{1}{300} \right)^{\frac{0.42}{1.42}} = 49^\circ,3,$$

c'est-à-dire 233° au-dessous de la glace fondante. On peut bien admettre que si le gaz ne se liquéfie pas, sa température baissera vers 200° . Il est même à remarquer qu'un grand accroissement de la pression initiale n'augmente pas beaucoup le refroidissement. Ainsi, en partant de 2800^{atm} , que Natterer dit avoir obtenues, et de la glace fondante, la température finale, en supposant la loi de Poisson applicable, serait -250° .

Par cette nouvelle méthode, M. Cailletet a observé un brouillard tout semblable à celui du bioxyde d'azote, avec le formène, l'oxyde de carbone et l'oxygène, pour une pression initiale de 300^{atm} . Dans les mêmes conditions, la détente n'a nullement altéré la transparence des deux derniers gaz permanents, l'azote et l'hydrogène (¹).

(¹) Cette Note a été rédigée à propos d'une Communication de M. Mascart faite à la Société de Physique sur les expériences de M. Cailletet le 21 décembre 1877. Depuis cette époque, M. Cailletet a annoncé dans les *Comptes rendus* que l'azote et l'hydrogène ont présenté pendant la détente une très-légère buée. De son côté, M. Pictet a réussi à liquéfier l'oxygène par un procédé tout différent (voir *Comptes rendus*, séance du 21 décembre 1877). D'après de nouvelles expériences, il aurait même solidifié l'hydrogène.

Les *Archives des Sciences naturelles de Genève* viennent de publier, dans le numéro de janvier, le Mémoire de M. Pictet *Sur la liquéfaction de l'oxygène*. Nous l'avons reçu aujourd'hui 1^{er} février seulement : une analyse de cet important Mémoire paraîtra dans le prochain numéro du Journal.