

Nous verrons le liquide se rassembler en une petite masse arrondie, qui restera soumise à une agitation continuelle, mais *sans entrer en ébullition* : elle ne disparaîtra qu'au bout de quelques minutes, par une *évaporation* successive.

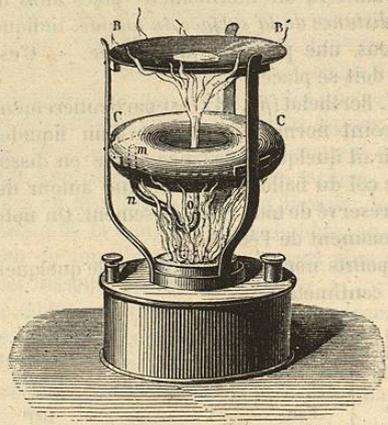


Fig. 215. — Caléfaction.

au-dessus de laquelle il se trouve. — En employant une capsule percée de trous assez grands pour laisser passer le liquide à froid, on observe que le liquide caléfié ne traverse pas ces ouvertures, ce qui prouve qu'il ne touche pas la capsule. — En produisant la caléfaction de l'eau sur une plaque métallique plane et bien horizontale, et disposant en arrière la flamme d'une bougie, on aperçoit la lumière entre le globe d'eau et la plaque (\*).

En second lieu, la température du liquide caléfié reste *inférieure à sa température d'ébullition*. — C'est ce que M. Boutan a constaté directement, pour l'eau, en y introduisant un petit thermomètre : la température reste toujours inférieure à 100° (\*\*).

Ces deux points étant établis, voici comment on peut interpréter le phénomène de la caléfaction. La surface solide étant à une température où la vapeur du liquide possède une tension considérable, il se forme, entre cette surface et le liquide, une couche de vapeur qui maintient

(\*) Lorsque le doigt est mouillé avec de l'alcool ou de l'éther, on peut le tremper dans une masse de plomb fondu, sans éprouver autre chose qu'une sensation de fraîcheur ; on peut même, avec la main humide, couper impunément un jet de fonte en fusion, à sa sortie d'un haut fourneau.

(\*\*) On fait encore, dans les Cours, l'expérience suivante, dont le résultat est saisissant. — Dans un creuset d'argent, chauffé au rouge, on verse de l'acide sulfureux liquide, dont le point d'ébullition est  $-8^{\circ}$  : le liquide se caléfié ; si alors on verse dans le creuset une petite couche d'eau, elle se transforme immédiatement en glace, au contact de l'acide sulfureux, dont la température est restée inférieure à  $-8^{\circ}$ .

Ce phénomène, tout à fait anormal au premier abord, a été désigné sous le nom de *caléfaction*, avant qu'on se fût rendu un compte exact des circonstances dans lesquelles il se produit.

**307. Explication de la caléfaction.** — Le phénomène de la caléfaction se rattache aux lois générales de la formation des vapeurs.

Et d'abord, on peut constater que le liquide caléfié *ne touche pas* la surface chaude

entre eux une distance sensible. Dès lors, le liquide ne reçoit la chaleur du corps solide que par rayonnement : il s'échauffe beaucoup moins vite que s'il y avait contact, et n'émet de vapeur que par sa surface, sans qu'il y ait ébullition à l'intérieur.

Au contraire, si la surface solide vient à éprouver un abaissement de température, de manière que la couche de vapeur interposée ne puisse plus maintenir le liquide à distance, le contact s'établit entre la surface solide et le liquide : il se produit alors une vive ébullition, et le liquide se convertit instantanément en vapeur.

**308. Intervention des phénomènes de caléfaction dans certaines explosions de chaudières à vapeur.** — L'expérience suivante, due à Boutigny, paraît expliquer comment l'explosion d'une chaudière à vapeur peut se produire au moment où sa température s'abaisse, ainsi que la pratique l'a quelquefois montré. — Une petite chaudière de cuivre A (fig. 214) est chauffée jusqu'à une température voisine du rouge, au moyen d'une lampe L : on y projette un peu d'eau, et on la ferme avec un bon bouchon. L'eau se caléfié d'abord au fond de la chaudière ; mais si l'on éloigne la chaudière de la flamme, comme le représente la figure, il arrive un moment où le liquide se réduit brusquement en vapeur : le bouchon est alors violemment projeté.

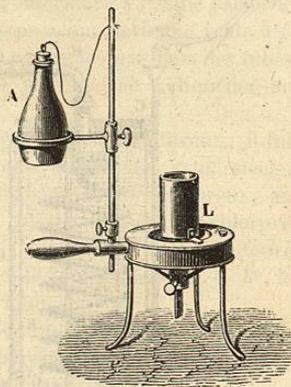


Fig. 214.

Or, dans les chaudières qu'on alimente avec des eaux chargées de sels calcaires, il se forme souvent des dépôts assez épais et peu conducteurs de la chaleur ; les parois métalliques, chauffées directement par le fourneau, peuvent alors arriver à la température rouge. Si maintenant le dépôt calcaire vient à se détacher en certains points, l'eau, en rencontrant les parois incandescentes, doit éprouver d'abord la caléfaction ; puis, quand plus tard la température s'abaisse, cette eau donne brusquement naissance à une quantité de vapeur qui peut déterminer l'explosion de la chaudière (\*).

(\*) Il est probable qu'une cause bien plus fréquente encore de l'explosion des chaudières à vapeur est la suivante. — Lorsque le travail d'une machine à vapeur est interrompu pendant quelque temps, on n'éteint généralement pas pour cela le feu ; la machine étant alors au repos, la pompe alimentaire cesse d'introduire dans la chaudière de nouvelles quantités d'eau, en sorte que l'eau qu'elle renferme peut arriver à un état de *surchauffe*, par la perte du gaz qu'elle contenait. Au moment de la reprise du travail, l'arrivée de l'eau d'alimentation, qui est aérée, peut déterminer une ébullition tumultueuse et une explosion.

FACULTAD DE MEDICINA BIBLIOTECA

## IV. — LIQUÉFACTION DES VAPEURS ET DES GAZ.

**309. Liquéfaction des vapeurs. — Distillation. —** On réserve ordinairement le nom de *vapeurs* aux fluides élastiques provenant de la vaporisation des substances qui sont liquides aux températures ordinaires. Il suffit, pour condenser ces vapeurs, de les faire rendre dans des appareils environnés d'eau froide. — C'est sur ce principe qu'est fondée la *distillation*, qui sert à séparer les liquides volatils des matières étrangères avec lesquelles ils étaient mélangés.

L'appareil employé pour la distillation de l'eau dans les laboratoires (*fig. 215*) porte le nom d'*alambic*. Il se compose : 1° d'une *chaudière* A,

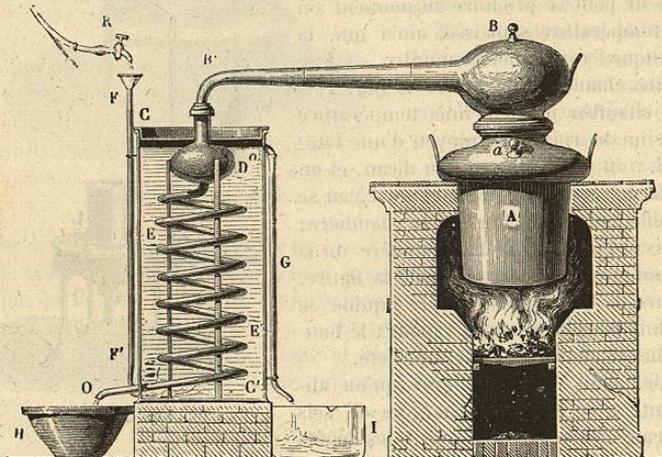


Fig. 215. — Alambic.

dans laquelle on introduit de l'eau qu'on fera bouillir sur un fourneau ; 2° d'un réservoir C appelé *condenseur*, qui contient de l'eau froide, et au milieu duquel se trouve un tube EE, enroulé en spirale, qu'on nomme le *serpentin*. La vapeur d'eau, arrivant de la chaudière dans le serpentin, se condense au contact des parois froides de ce tube ; l'eau provenant de la condensation s'écoule par l'extrémité O. — Pendant l'opération, l'eau du condensateur s'échauffe rapidement, parce que la vapeur, en se condensant, abandonne sa chaleur de vaporisation : un tube FF amène continuellement, au fond du réservoir, l'eau froide fournie par un robinet R ; à mesure que cette eau s'échauffe, elle gagne la partie supérieure du réservoir et s'écoule par le tube G.

Les eaux de source ou de rivière, qui contiennent toujours en dissolution diverses matières étrangères, donnent, par la distillation, de l'eau pure.

**310. Liquéfaction des gaz. —** On réserve généralement le nom de *gaz* aux corps qui se présentent sous la forme de *fluides élastiques* dans les conditions ordinaires de température et de pression. Tels sont, l'oxygène, l'hydrogène, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, etc. — Or, puisque les vapeurs *non saturantes* possèdent les propriétés générales des gaz, et puisque ces vapeurs peuvent être ramenées à l'état liquide, on devait se demander si les gaz eux-mêmes ne pourraient pas être liquéfiés. — Les procédés à employer étaient indiqués par ceux mêmes qui servent à liquéfier les vapeurs.

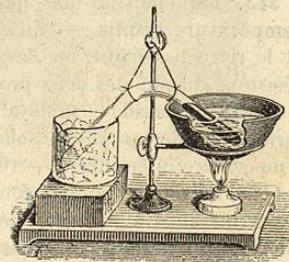
**311. Liquéfaction des gaz par simple refroidissement. —** Une vapeur non saturante étant prise à une température T et à une pression P, si on la refroidit à une température t, assez peu élevée pour que la tension maximum correspondante f soit inférieure à P, une partie de cette vapeur se liquéfie, jusqu'à ce que la pression devienne égale à f. — On pouvait donc penser que, en faisant passer les gaz dans des tubes environnés de *mélanges réfrigérants*, on parviendrait à liquéfier au moins certains d'entre eux.

Le premier gaz qui ait été ainsi liquéfié est l'acide sulfureux ; il fut obtenu liquide par Monge et Clouet, vers la fin du xviii<sup>e</sup> siècle. — Dans les laboratoires, on fait passer d'abord l'acide sulfureux, au sortir du ballon où il se produit, dans un tube renfermant du chlorure de calcium, pour dessécher le gaz ; puis, dans un petit ballon entouré d'un mélange de glace et de sel marin. A la température de  $-8^{\circ}$ , le gaz se liquéfie sous la pression atmosphérique.

Le même procédé a été appliqué, par Guyton de Morveau, à la liquéfaction du gaz ammoniac ; mais il faut employer alors un mélange réfrigérant formé de neige et de chlorure de calcium.

**312. Liquéfaction des gaz par simple compression. —** De la vapeur d'éther, non saturante, étant introduite dans un espace limité, on peut, en réduisant progressivement l'espace qu'elle occupe, l'amener d'abord à devenir saturante, et ensuite en liquéfier une portion de plus en plus grande (272). — On pouvait penser que, en réduisant l'espace occupé par une masse gazeuse, ou, ce qui revient au même, en faisant pénétrer dans un espace clos une masse de gaz de plus en plus grande, on parviendrait à produire la liquéfaction.

En 1824, Davy et Faraday eurent recours au procédé suivant. — Dans l'une des branches d'un tube de verre très résistant (*fig. 216*), celle de droite par exemple, on a préalablement introduit les matières destinées à produire le gaz, puis on a

Fig. 216.  
Liquéfaction du gaz ammoniac.

fermé à la lampe l'autre extrémité. On chauffe les matières contenues dans cette branche, de manière à déterminer la réaction : le gaz, se dégageant dans un espace limité, acquiert bientôt la tension qui correspond à la saturation de cet espace; à partir de ce moment, la liquéfaction commence. Si l'on plonge la branche de gauche dans la glace, le liquide volatil distille de la partie la plus chaude vers la plus froide, et vient s'y rassembler rapidement. — C'est la méthode de liquéfaction que l'on indique, dans les Cours de chimie, pour le gaz ammoniac, le cyanogène, le chlore, l'acide sulfhydrique, etc. — Melsens a utilisé, dans le même appareil, la propriété que possède le charbon d'absorber les gaz à la température ordinaire, et de les dégager ensuite par une élévation de température.

En partant du même principe, Thilorier construisit, en 1854, un appareil qui a été longtemps employé pour obtenir plusieurs litres d'acide carbonique à l'état liquide et même à l'état solide.

La pompe de M. Cailletet (fig. 217) peut servir à réaliser très facilement la liquéfaction de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, et de quelques autres gaz, sous des pressions qui ne dépassent pas 50 atmosphères. — Dans le corps de pompe B, glisse un piston plongeur A, surmonté d'une petite quantité de mercure; le gaz est admis dans ce corps de pompe par l'orifice O, non plus par une soupape, mais par un robinet R, ouvert et fermé alternativement par des cames reliées au volant de la machine. Le gaz comprimé au-dessus du piston soulève à la partie supérieure une soupape d'ébonite, et se rend par le tube T dans un récipient refroidi P. — L'introduction du mercure dans la pompe présente le double avantage de supprimer l'espace nuisible, et de répartir entre les différentes pièces, par le déplacement du mercure, l'échauffement qui est dû à la compression; en fait, l'échauffement est insensible.

**313. Liquéfaction des gaz par compression et abaissement de température réunis.** — En employant simultanément la compression et le refroidissement, on devait espérer liquéfier des gaz qui avaient résisté à chacun des deux procédés employés séparément.

En 1845, Faraday employa, comme mélange réfrigérant, une pâte formée d'acide carbonique solide et d'éther : il put ainsi refroidir, à une température inférieure à  $-100^{\circ}$ , les tubes dans lesquels il comprimait les gaz, à l'aide de pompes foulantes, jusque vers 50 atmosphères. — Il parvint ainsi à obtenir, à l'état liquide, l'éthylène, l'hydrogène phosphoré, qui n'avaient pas encore été liquéfiés.

**314. Température critique.** — **Liquéfaction des gaz réputés permanents.** — Jusqu'à la fin de l'année 1877, six gaz avaient résisté à toutes les tentatives faites pour les liquéfier, savoir : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone, et le gaz des marais (protocarbure d'hydrogène). — Ces gaz avaient reçu le nom de gaz permanents.

Un principe nouveau, énoncé et démontré par le physicien écossais Andrews, vint indiquer de quelle façon on devait modifier les procédés employés, pour arriver à liquéfier ces gaz. — Les expériences de Cagniard de Latour, déjà anciennes, et auxquelles on n'avait pas attaché assez d'importance, avaient montré que l'éther, par exemple, se vapo-

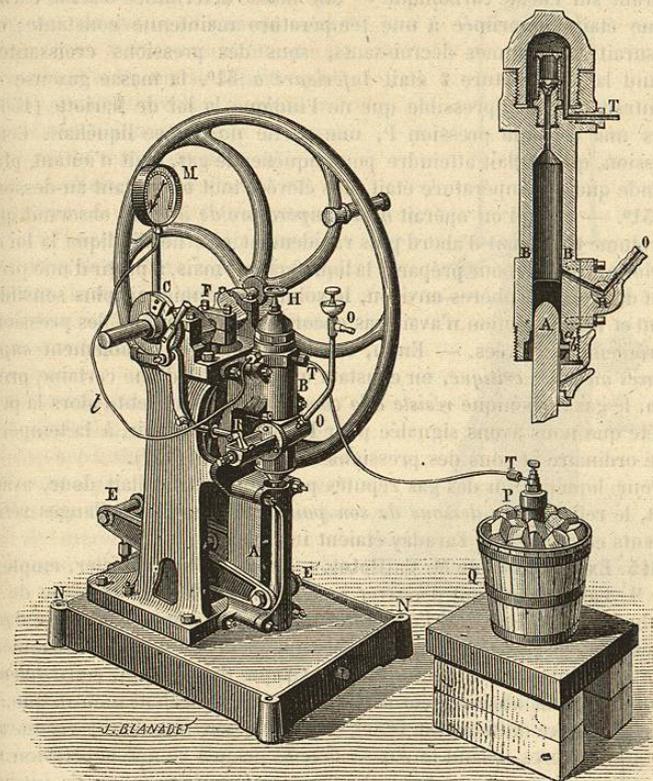


Fig. 217. — Pompe de M. Cailletet, pour la liquéfaction des gaz.

rise totalement, sans augmenter de volume, à la température de  $190^{\circ}$ ; ce corps ne peut donc exister à l'état liquide si la température surpasse la température de vaporisation totale. En d'autres termes, la vapeur d'éther, à une telle température, n'est pas liquéfiable par simple compression. — D'une manière générale, les expériences de Cagniard de Latour faisaient pressentir qu'il existe, pour chaque vapeur, et par conséquent pour chaque gaz, une température particulière, au-dessus de

BIBLIOTECA DE MEDICINA FACULTAD DE MEDICINA

laquelle la liquéfaction est impossible, quelle que soit la pression exercée. Cette température, qui n'est autre que la température de vaporisation totale du corps à l'état liquide (299), a été appelée *température critique* ou *point critique*.

Ce principe a été démontré expérimentalement par Andrews, en opérant sur l'acide carbonique — Une masse déterminée d'acide carbonique était comprimée à une température maintenue constante; on mesurait les volumes décroissants, sous des pressions croissantes. Quand la température  $t$  était inférieure à  $31^{\circ}$ , la masse gazeuse se montrait plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte (156); sous une certaine pression  $P$ , une partie du gaz se liquéfiait. Cette pression, qu'il fallait atteindre pour liquéfier le gaz, était d'autant plus grande que la température était plus élevée, tout en restant au-dessous de  $31^{\circ}$ . — Quand on opérait à la température de  $31^{\circ}$ , on observait que le volume diminuait d'abord plus rapidement que ne l'indique la loi de Mariotte, comme pour préparer la liquéfaction; mais, à partir d'une pression de 80 atmosphères environ, le volume ne diminuait plus sensiblement et la liquéfaction n'avait pas encore lieu, même sous des pressions extrêmement élevées. — Enfin, aux températures notablement supérieures au point critique, on constata que, à partir d'une certaine pression, le gaz carbonique résiste à la compression; il présente alors la propriété que nous avons signalée pour l'azote ou pour l'air, à la température ordinaire et sous des pressions considérables (157).

Pour liquéfier un des gaz réputés permanents, il fallait donc, avant tout, le refroidir au-dessous de son point critique. Les mélanges réfrigérants employés par Faraday étaient insuffisants.

**315. Expériences de M. Cailletet.** — Un artifice particulier, employé par M. Cailletet, permit d'arriver à ce résultat. Voici le principe de la méthode employée. — Si l'on prend un gaz fortement comprimé dans un espace clos, et si l'on augmente brusquement son volume, de manière à lui faire éprouver une diminution brusque de pression, cette détente a pour effet un abaissement de température. Le calcul montre que, si la température initiale est  $0^{\circ}$ , et si la pression initiale est voisine de 500 atmosphères, quand le gaz se détend jusqu'à ce que la pression ne soit plus qu'une atmosphère, la température doit s'abaisser jusqu'à  $-200^{\circ}$ . C'est l'effet inverse de celui que nous avons constaté dans le briquet à air par la compression brusque. (Note de la page 20.)

C'est à ce procédé que M. Cailletet a eu recours pour faire apparaître à l'état liquide les gaz qu'on avait considérés jusque-là comme permanents. — Supposons qu'il s'agisse, par exemple, du bioxyde d'azote. On introduit le gaz dans un tube de verre à parois très résistantes TT, assujéti dans une cuvette de fonte B, au moyen d'un écrou de bronze A (fig. 218). La partie supérieure de l'éprouvette, très étroite, est contenue dans un manchon de verre M, où l'on peut placer soit de l'eau

roide, soit un mélange réfrigérant. La cuvette B contient du mercure; au moyen d'une presse hydraulique (non représentée sur la figure), on refoule de l'eau sur le mercure de la cuvette, de manière à réduire progressivement le volume occupé par le gaz dans le tube. Un manomètre adapté à la presse hydraulique fait connaître la pression que supporte le gaz. — L'eau du manchon étant à  $8^{\circ}$ , on constate que le bioxyde d'azote ne se liquéfie pas, même sous une pression de plusieurs centaines d'atmosphères; le point critique de ce gaz est donc inférieur à  $8^{\circ}$ . — Mais, le gaz étant à  $8^{\circ}$ , et comprimé à environ 250 atmosphères, si l'on supprime brusquement la pression, de manière à produire une détente, le tube se remplit pendant quelques instants d'un brouillard, annonçant que la liquéfaction s'est produite.

Cette méthode élégante a permis à M. Cailletet, en 1878, de faire également apparaître à l'état liquide tous les autres gaz réputés permanents, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le gaz des marais (\*).

L'appareil de M. Cailletet peut d'ailleurs servir à répéter les expériences d'Andrews, et parfois à déterminer le point critique avec exactitude. — Quand l'eau du manchon est portée au-dessus de  $31^{\circ}$ , il est impossible de liquéfier, par compression, l'acide carbonique renfermé dans le tube TT. Si l'on refroidit le bain un peu au-dessous de  $31^{\circ}$ , la compression poussée jusque vers 75 atmosphères entraîne la liquéfaction d'une partie du gaz. La température de  $31^{\circ}$  est

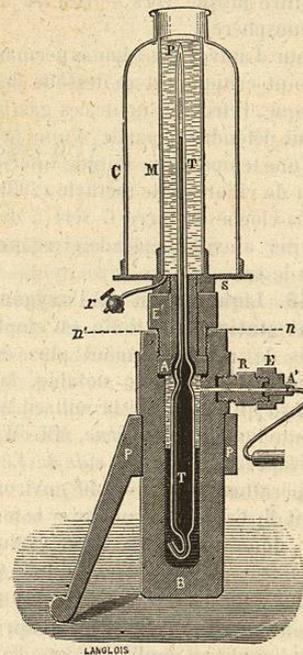


Fig. 218. — Appareil de M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz par détente.

(\*) A la même époque, M. Pictet parvenait à liquéfier l'oxygène et l'hydrogène, par un procédé tout différent de celui de M. Cailletet.

L'oxygène, produit par la décomposition du chlorate de potasse dans un obus en fer forgé, se rendait dans un long tube de fer, entouré d'un manchon rempli d'acide carbonique liquide, dont on activait l'évaporation au moyen de pompes; la température descendait jusqu'à  $-140^{\circ}$ . Dès que la pression atteignait une certaine valeur, l'oxygène commençait à se liquéfier. En ouvrant un robinet qui terminait le tube de fer, on voyait se produire un jet de gaz, d'une extrême violence; en éclairant ce jet à la lumière électrique, on y pouvait distinguer des particules liquides. — Pour liquéfier l'hydrogène, on préparait ce gaz au moyen d'un mélange de formiate de potasse et d'hydrate de potasse.

BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE LYON

donc la température critique de l'acide carbonique. — Parmi les gaz réputés permanents, il en est un, le bioxyde d'azote, dont le point critique est voisin de 0°. On peut, en effet, obtenir la liquéfaction de ce gaz, en entourant le tube d'un mélange réfrigérant qui abaisse la température jusque vers  $-10^{\circ}$ , et en comprimant jusqu'à une centaine d'atmosphère.

Pour d'autres gaz réputés permanents : l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le point critique est au-dessous de  $-100^{\circ}$ . Si l'on veut, par la détente brusque, refroidir l'un de ces gaz bien au-dessous de cette température, il faut détendre à partir d'une pression initiale de 600 atmosphères, et d'une température initiale inférieure à zéro ; on entoure alors le manchon de chlorure de méthyle (295), qui a l'avantage d'être transparent. — La cloche de verre C sert à dessécher l'air autour du manchon, et à éviter ainsi le dépôt de givre qui empêcherait de voir ce qui se passe dans le tube T.

**316. Liquéfaction de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène, à l'état statique.** — Enfin, en employant, avec la compression, des procédés de refroidissement plus énergiques, on a obtenu, en masses liquides d'un volume notable, la plupart des gaz qu'on n'avait vus d'abord qu'à l'état de brouillard au moment de la détente.

Pour liquéfier l'oxygène, MM. Wroblewski et Olzewski ont eu recours à l'évaporation dans le vide de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) liquéfié, qui abaisse la température jusque à  $-140^{\circ}$  environ. Il est encore plus commode, comme le fait M. Cailletet, d'employer le formène ( $C_2H_4$ ) qui, en s'évaporant dans l'air, donne une température évaluée à  $-160^{\circ}$ . L'oxygène se présente alors sous l'aspect d'un liquide transparent, moins dense que l'eau ; il bout dans l'air à  $-186^{\circ}$  ; son point critique est  $-115^{\circ}$ .

Pour liquéfier l'azote, on comprime ce gaz au sein d'un bain d'oxygène liquide en ébullition dans l'air, c'est-à-dire à une température de  $-186^{\circ}$ . On obtient un liquide incolore qui, par l'évaporation rapide dans le vide, peut abaisser la température à  $-215^{\circ}$ .

C'est au moyen d'un bain d'azote liquide, à  $-215^{\circ}$ , que l'on arrive à liquéfier l'hydrogène. La compression seule ne suffit pas, mais en la faisant suivre d'une détente brusque, on obtient l'hydrogène sous la forme d'un liquide transparent et incolore. — Ce résultat est particulièrement remarquable pour l'hydrogène, que ses propriétés chimiques rapprochent des métaux, et qu'on aurait pu s'attendre à voir apparaître sous un aspect semblable à celui du mercure.

## CHAPITRE VIII

### HYGROMÉTRIE

**317. État hygrométrique, ou fraction de saturation.** — La présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère est démontrée, soit par la condensation de cette vapeur à la surface des corps froids, sous la forme de rosée, soit par l'augmentation de poids qu'éprouvent dans l'air certaines substances, dites *substances déliquescentes*, telles que le chlorure de calcium ou le carbonate de potasse.

Lorsque la vapeur d'eau atmosphérique est voisine de son point de saturation, il suffit d'un faible abaissement de température pour en déterminer la condensation partielle : on dit alors que l'air est *humide*. — Quand la vapeur atmosphérique est éloignée de son point de saturation, la condensation ne se produit que si la température est abaissée de plusieurs degrés : on dit alors que l'air est *sec*.

Pour mieux fixer les idées à cet égard, supposons que, à un moment donné, la tension de la vapeur d'eau dans l'air soit  $12^{\text{mm}},5$ , la température étant  $15^{\circ}$ . Le tableau ci-après montre que la tension maximum à  $15^{\circ}$  est  $12^{\text{mm}},7$  ; à  $14^{\circ}$ , elle serait  $11^{\text{mm}},9$  ; si donc la température venait à s'abaisser d'un degré seulement, c'est-à-dire de  $15^{\circ}$  à  $14^{\circ}$ , une portion de cette vapeur devrait se liquéfier : dans ces conditions, l'air est donc *très humide*. — Si, un autre jour, la tension de la vapeur dans l'atmosphère était encore  $12^{\text{mm}},5$ , mais que la température fût de  $20^{\circ}$ , la vapeur serait très éloignée de son point de saturation, puisque la température pourrait s'abaisser de 5 degrés sans qu'il y eût condensation : l'air serait donc *très sec*.

Le degré d'humidité de l'air dépend donc, non pas de la valeur absolue de la tension actuelle de la vapeur d'eau, mais du rapport qui existe entre la tension actuelle  $f$  et la tension maximum  $F$  à la même température. Ce rapport  $\frac{f}{F}$  est ce qu'on nomme *état hygrométrique* de l'air, ou *fraction de saturation*, au moment considéré. — Il résulte de cette définition que, dans l'air absolument sec, l'état hygrométrique serait zéro ; dans l'air saturé de vapeur d'eau, il serait égal à l'unité.