

Chapitre 3 : Procédés de liquéfaction des gaz permanents

2^{ème} Séance

2. Liquéfaction des gaz non permanents*

Avant d'arriver à la liquéfaction des gaz permanents,
qu'en était-il pour les gaz non permanents ?

Au début du XVII^e siècle, **Van Helmont** admettait encore que les gaz sont des fluides aériformes, incapables d'être réduits à l'état liquide par le refroidissement, tandis que les vapeurs ont besoin du secours de la chaleur pour se maintenir à l'état gazeux.

C'est dans les œuvres de **Lavoisier** qu'on trouve les premières idées nettes sur la nature des gaz et sur la possibilité de les liquéfier.

Si la terre se trouvait tout-à-coup placée dans des régions très froides, par exemple, de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons, se transformeraient en montagnes solides et en rochers très durs.

L'air, dans cette supposition, ou au moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un degré de chaleur suffisant : il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides, dont nous n'avons aucune idée.

(Vues générales sur la formation et la constitution de l'atmosphère de la terre. Œuvres, II, 805).

C'est d'ailleurs au hasard que fut due la première liquéfaction de gaz.

Van Marum, cherchant à vérifier la **loi de Mariotte** avec le gaz ammoniac, enferma ce corps dans une éprouvette, sur le mercure, et, l'ayant soumis à une pression de 6 atm, le vit se changer en un liquide transparent.

D'un autre côté, **Monge** et **Clouet** liquéfierent l'anhydride sulfureux sec en le faisant arriver dans un vase maintenu à -10 °C, et **Guyton de Morveau**, en 1799, obtint le même résultat avec le gaz ammoniac, en le refroidissant à -50 °C dans un mélange de chlorure de calcium et de neige.

Ces expériences restèrent d'abord isolées, et la remarquable prévision de **Lavoisier** ne fut pleinement confirmée que par les recherches de **Faraday**, qui présenta, à la Société Royale de Londres, le 13 mars 1823, un premier mémoire Sur le **chlore fluide** et sur la **condensation de divers gaz en liquides**.

➤ Différentes méthodes de liquéfaction :

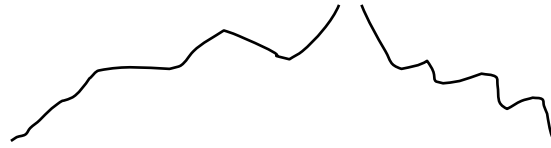
Nous savons aujourd'hui que tous les corps, sans exception, peuvent, suivant la température, se présenter sous trois états : solide, liquide et gazeux.

* Ref : Julien Lefèvre, 'Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire : La liquéfaction des gaz et ses applications' (1899), Iris - Lilliad - Université Lille 1 - Gauthier - Villars & Masson et C^o, Éditeurs.

La méthode la plus générale et la plus naturelle **pour liquéfier un gaz** consiste donc à le **refroidir au-dessous de son point d'ébullition** normal. Malheureusement, cette température est souvent extrêmement basse et, par conséquent, difficile à atteindre.

D'un autre côté, le point d'ébullition s'élève avec la pression. Il suffit donc parfois de comprimer un gaz pour le rendre susceptible de se liquéfier à la température ordinaire.

Il y a donc deux procédés pour amener les gaz à l'état liquide :



Le premier est absolument général

L'autre, n'est pas applicable dans tous les cas

En réalité, on combine le plus souvent les deux méthodes, car il est plus facile de produire à la fois un froid modéré et une pression moyenne que d'obtenir, soit une très forte pression, qui d'ailleurs ne suffirait pas toujours, soit un refroidissement très énergétique.

Liquéfaction par le refroidissement seul

Bien que cette méthode soit absolument générale, elle n'a été que fort peu employée. Cependant, dès 1821, **Bussy** liquéfiait l'ammoniac, sous la pression atmosphérique, dans un tube refroidi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; trois ans plus tard, il liquéfia le gaz sulfureux en grande masse dans un mélange de glace et de sel marin.

A l'époque de **Bussy**, cette méthode ne pouvait s'appliquer qu'à un petit nombre de gaz, car on ne connaissait pas d'autres agents de refroidissement que les mélanges dits **réfrigérants**, qui ne permettent d'abaisser la température que vers $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ces mélanges auraient néanmoins suffi pour :

- **le cyanogène**, qui se liquéfie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- **le chlore**, qui se transforme à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un liquide jaune d'or,
- **l'acide chlorhydrique**, qui bout à la même température.

Depuis cette époque, on a eu recours à d'autres procédés de refroidissement beaucoup plus énergiques. C'est ainsi qu'on utilise l'évaporation des liquides très volatils, tels que les gaz liquéfiés; si l'on opère sous la pression atmosphérique, le froid produit par la vaporisation abaisse la température jusqu'au point d'ébullition de la substance employée. En faisant bouillir dans le vide ou en activant l'évaporation par un courant d'air, qu'on peut refroidir préalablement, on obtient un froid encore plus énergétique et d'autant plus intense qu'on a eu recours à un corps plus volatil.

Cette méthode est plus facile à appliquer lorsqu'on opère par cascade, c'est-à-dire en utilisant successivement plusieurs gaz dont les points d'ébullition vont en décroissant (**appareil Pictet**).

On peut aussi obtenir le froid nécessaire **par la détente du gaz** même qu'on veut liquéfier ; cette détente peut s'effectuer de deux manières :

- soit, comme dans l'**appareil Caillelet**, avec production d'un travail extérieur
- soit en utilisant seulement le travail interne (**machine Linde**).

Liquéfaction par la pression seule

La compression peut aussi être employée seule ; ainsi :

- L'**acide sulfureux** se liquéfie à 7.5 °C sous une pression de 3 atm.
- À 15 °C, il suffit d'une pression de 4 atm pour le **chlore**, de 40 atm pour l'**acide chlorhydrique**.
- À 10 °C, l'**acide sulfhydrique** n'exige que 17 atm, le **gaz ammoniac** 6.4 atm, l'**anhydride carbonique** 36 atm.
- Le **cyanogène** et le **protoxyde d'azote** deviennent liquides à 7.2 °C, sous des pressions respectives de 3.7 et 50 atm.

C'est ainsi que ces huit gaz ont été liquéfiés par **Faraday** dans sa première série d'expériences. L'appareil de **Thilorier** et celui de **M. Berthelot** utilisent aussi la compression seule.

Liquéfaction par pression et refroidissement

Dans la plupart des expériences, on a fait agir, en même temps que la pression, un refroidissement plus ou moins énergétique.

En outre, la pression peut être produite de deux manières distinctes :

- soit en accumulant le gaz dans un réservoir à l'aide d'une pompe,
- soit en produisant dans un récipient, au moyen d'une réaction chimique, une masse de gaz de plus en plus grande.

Emploi de la pression du gaz

Ce dernier procédé a été mis en usage par **Faraday** dans sa première série d'expériences, **publiée en 1823**. Dans l'une des branches d'un tube en forme de V renversé, on a enfermé les substances nécessaires pour produire le gaz, généralement sous l'influence de la chaleur. Le tube étant scellé à la lampe, on chauffe la première branche et on refroidit la seconde, si c'est nécessaire. Dès que le gaz atteint une force élastique supérieure à sa tension maxima pour la température de la branche froide, il vient se liquéfier dans cette branche, d'après le **principe de Watt**.

- Le **nitrate d'ammoniaque**, chauffé dans ce tube, donnait du **protoxyde d'azote**.
- L'**acide chlorhydrique** et le **sulfure de fer** fournissaient l'**acide sulfhydrique**.
- Le **mercure** et l'**acide sulfurique** produisaient l'**anhydride sulfureux**, etc.

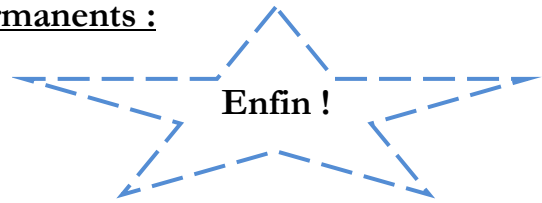
Faraday vit ces gaz se liquéfier aux températures et sous les pressions indiquées plus haut.

Cette méthode a été modifiée, en 1872, par **Melsens**, qui a liquéfié divers gaz : chlore, anhydride sulfureux, chlorure d'éthyle, cyanogène, acide sulfhydrique, ammoniac et acide iodhydrique.

Cependant, jusqu'à l'époque des travaux de **Faraday**, on n'avait liquéfié les gaz qu'en petite quantité et on n'en avait solidifié aucun.

➤ **Premières expériences sur les gaz permanents :**

Les méthodes précédentes avaient permis de liquéfier presque tous les gaz ; **six seulement** avaient résisté et ne présentaient aucune trace de condensation, même à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous des pressions variant de 27 à 60 atm.



Ces **six gaz**, qui avaient reçu pour cette raison le **nom de gaz permanents** sont :

- l'**oxygène**,
- l'**hydrogène**,
- l'**azote**,
- le **bioxyde d'azote**,
- l'**oxyde de carbone**,
- le **méthane**

Quelques tentatives faites en vue d'utiliser la pression seule, sans le secours du froid, n'avaient pas été plus heureuses !

Aimé, en 1843, reprenant un mode d'expérimentation antérieurement employé par **Perkins**, descendait dans la mer une vessie pleine de gaz et communiquant avec un tube manométrique rempli de mercure : il alla, sans succès jusqu'à 220 atm pour l'hydrogène et l'azote.

En **1850**, **M. Berthelot** comprima l'oxygène à 780 atm dans une sorte de thermomètre en verre très épais, dont le réservoir était rempli de mercure et la tige de gaz : en chauffant le réservoir, on fait dilater le mercure qui pénètre dans la tige et comprime le gaz de plus en plus.

En **1854**, **Natterer** soumit les gaz permanents à une pression de **2790 atm** sans plus de succès.

Les résultats négatifs des expériences qui précèdent semblaient démontrer qu'une augmentation de pression, même considérable, est insuffisante pour liquéfier les gaz permanents.

Cette conclusion s'accorde avec celles qu'on peut déduire d'expériences antérieures.

En effet, dès **1822**, **Cagniard de la Tour**, chauffant en vase clos différents liquides, les vit se transformer en vapeur presque sans changement de volume.

En **1845**, **Drion** obtint des résultats identiques avec le **gaz sulfureux**, le **chlorure d'éthyle**, l'**éther ordinaire**.

A la même époque :



Faraday concluait, de ses propres expériences et de celles de **Cagniard de la Tour**, qu'il était **impossible de liquéfier les gaz permanents sans recourir à un refroidissement énergétique**.